

Bergische Universität Gesamthochschule Wuppertal

Fachbereich Physik

## **Feldinduzierte Elektronenemission von Diamantschichten und Kohlenstoff-Nanostrukturen**

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

Achim Göhl

Wuppertal  
2000  
WUB-DIS 2000-7



Bergische Universität Gesamthochschule Wuppertal

Fachbereich Physik

**Feldinduzierte Elektronenemission  
von Diamantschichten und Kohlenstoff-Nanostrukturen**

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

Achim Göhl

Wuppertal  
2000  
WUB-DIS 2000-7





## Abstract

For Field Emission Displays (FEDs) and other vacuum microelectronics applications, arrays of electron sources are required, which deliver electron currents via field-induced electron emission (FEE). Commercially available arrays of Mo- or Si-microtips emit strongly and nearly uniform but are unstable due to the sensible structures. Therefore a coating of the microtips with hard diamond-like materials is under investigation. Another approach is the development of cost-effective, stable, strong, and uniform emitting flat cathode materials, e.g. on the basis of diamond films or carbon nanotubes (CNTs).

In this work, the FEE of local,  $\mu\text{m}$ -sized spots of dielectric diamond films, nanocrystalline diamond coatings on flat substrates and tip arrays, and CNTs were investigated by means of a field emission scanning microscope (FESM). For these analyses, the FESM was equipped with a new scanning mode, improving the lateral resolution by a factor of 20 to 100 nm.

Highly reproducible measurements at different temperatures, for both polarities, and in anode-cathode contact as well as in non-contact were performed on nominally undoped, dielectric and heated ( $300^\circ\text{C}$ , 30 min) chemical vapour deposited *diamond films* of several  $\mu\text{m}$  in thickness. FEE occurs over the entire surface of diamond grains on a scale of 100 nm. For vacuum fields between  $250\text{ V}/\mu\text{m}$  and  $700\text{ V}/\mu\text{m}$  and corresponding local current densities of  $0.5\text{ mA}/\text{cm}^2$  to  $500\text{ mA}/\text{cm}^2$ , the FEE is limited by the Poole-Frenkel bulk conduction mechanism, i.e. the electron transport occurs by a thermally assisted electron hopping through traps. Neither the injection of electrons at the substrate-diamond interface nor the extraction at the diamond-vacuum interface is limiting the FEE. An energetic gap between the traps and the conduction band minimum  $W_{\text{Tr-CB}}$  of 0.62 eV as well as a trap density of about  $5 \times 10^{18}/\text{cm}^3$  were derived. It was calculated, that diamond films with traps and  $W_{\text{Tr-CB}} = 0.4\text{ eV}$  would be suitable for applications at low onset field  $E_{\text{on}}(5\text{ nA}) < 10\text{ V}/\mu\text{m}$ .

Electrochemically deposited *nanocrystalline diamond on Si tips* of  $100\ \mu\text{m}$  in height, apex radius of 20 nm and a density of  $3900/\text{mm}^2$  showed an onset field strength  $E_{\text{on}}(5\text{ nA})$  of  $4.5\text{ V}/\mu\text{m}$  and a maximum reproducible current density  $j_{\text{Max}}$  of  $1.9\text{ mA}/\text{mm}^2$  over  $\text{mm}^2$ -sized areas. Due to their good uniformity with 40 % significantly emitting tips, such arrays are suitable for FED applications.

Electrochemically deposited *nanocrystalline diamond on a flat silicon substrate* showed an  $E_{\text{on}}$  of  $203\text{ V}/\mu\text{m}$  and local  $j_{\text{Max}}$  of  $150\text{ mA}/\text{mm}^2$ . The  $E_{\text{on}}$  of chemical vapor deposited *nanocrystalline diamond in a graphitic matrix* was  $55\text{ V}/\mu\text{m}$  and  $j_{\text{Max}}$  was  $5\text{ mA}/\text{mm}^2$ . Only a small number of spots contributed significantly to the FEE of  $\text{mm}^2$ -sized areas of both nanocrystalline coatings, thus providing insufficient uniformity for applications yet.

Free-standing *carbon nanotubes* of  $10\text{-}20\ \mu\text{m}$  in height and of about 40 nm in diameter emitted strongly at  $E_{\text{on}} > 8.6\text{ V}/\mu\text{m}$  and showed a local  $j_{\text{Max}}$  of  $2\text{ mA}/\text{mm}^2$ . Due to their non-uniform length and non-uniform alignment, only a small number of spots emitted significantly over  $\text{mm}^2$ -sized areas. More stable emission up to  $j_{\text{Max}} = 10\text{ mA}/\text{mm}^2$  was measured from CNTs, which were embedded in a diamond-like matrix. This approach seems to be necessary for FED-applications.



# Inhaltsverzeichnis

<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>1. Grundlagen kohlenstoffbasierter Materialien</b>	<b>3</b>
1.1 Klassifizierung	3
1.2 Diamantschichten	6
1.2.1 Herstellungsverfahren	6
1.2.2 Defektarten	8
1.2.3 Elektronische Volumeneigenschaften	9
1.2.4 Elektronische Oberflächeneigenschaften	10
<b>2. Grundlagen und Anwendungen der feldinduzierten Elektronenemission</b>	<b>13</b>
2.1 Meßergebnisse an Diamantschichten aus der Literatur	13
2.2 Theorie für Metalle	17
2.3 Theorie für Halbleiter	20
2.4 Bisherige Modelle für Diamant	22
2.4.1 Injektion in das Leitungsband	22
2.4.2 Oberflächenemission	24
2.4.3 Emission aus dem Valenzband	25
2.4.4 Defektbandemission	26
2.4.5 Emission über graphitische Leitungskanäle	26
2.5 Vakuummikroelektronische Anwendungen	27
2.5.1 Funktionsweise und Anwendungen herkömmlicher Feldemissionsarrays	27
2.5.2 Anforderungen an Feldemissionsarray und Basismaterial	30
2.5.3 Nachteile herkömmlicher Feldemissionsarrays	31
2.5.4 Motivation für die Herstellung von Diamant- und diamantbeschichteten Kathoden	31
<b>3. Analysesysteme und Meßtechnik</b>	<b>34</b>
3.1. Feldemissionsrastermikroskop in der UHV-Analysekammer	34
3.1.1 Aufbau und Funktionsweise	34
3.1.2 Standardmeßmethoden	36
3.2 Erweiterung des Feldemissionsrastermikroskops mit z-Adaption	38
3.2.1 Funktionsweise	39
3.2.2 Realisierung	41
3.2.3. Erste Ergebnisse	42
3.3 Ergänzende Untersuchungsmethoden	43
3.3.1 Hochauflösende Rasterelektronenmikroskopie	43
3.3.2 Ramanspektroskopie und Weißlichtanalyse	43
3.3.3 Kathodolumineszenzspektroskopie	44
3.4.4 Rasterkraftmikroskopie	45
<b>4. Feldinduzierte Elektronenemission von dielektrischen Diamantschichten</b>	<b>46</b>
4.1 Herstellung	46
4.2 Messung ausgewählter Eigenschaften	47
4.2.1 Morphologie	48

4.2.2	Topographie	49
4.2.3	Struktur	50
4.2.4	Verunreinigungen und Defekte	51
4.3	Grundlagen zu den möglichen Mechanismen für Isolatoren	52
4.3.1	Elektroneninjektion Isolator-Vakuum	54
4.3.2	Elektroneninjektion Substrat-Isolator	54
4.3.3	Elektronentransport durch einen Isolator	55
4.4	Methodik zur Identifizierung des Mechanismus	59
4.5	Messergebnisse mit Elektrodenabstand	61
4.5.1	Einfluß der Oberflächenleitfähigkeit	62
4.5.2	Überschläge	66
4.5.3	Einfluß von Temperungen	69
4.5.4	Abstandsabhängigkeit der I(U)-Kennlinie	71
4.5.5	Emitterdichte im sub- $\mu\text{m}$ -Bereich	75
4.5.6	Diskussion	77
4.6	Messerebnisse im Elektrodenkontakt	80
4.6.1	Einfluß der Schichtdicke	81
4.6.2	Einfluß der Polarität	85
4.6.3	Einfluß der Temperatur	87
4.7	Diskussion des Elektronentransports im Bulk	88
4.7.1	Vergleich mit bekannten Modellen	88
4.7.2	Nachweis eines Poole-Frenkel-Leitungsmechanismus	90
4.8	Diskussion des Mechanismus der feldinduzierten Elektronenemission	94
4.8.1	Entwicklung eines neuen Modells	95
4.8.2	Vergleich mit bekannten Modellen	98
4.8.3	Vorschläge zur Optimierung	98
<b>5. Eignung ausgewählter Kohlenstoff-Nanostrukturen als kalte Kathoden</b>		<b>100</b>
5.1	Nanokristalliner Diamant auf flachen und Mikrospitzen-Substraten	100
5.1.1	Herstellung	100
5.1.2	Meßergebnisse	102
5.1.3	Diskussion	107
5.2	Nanokristalliner Diamant in einer graphitischen Matrix	108
5.2.1	Herstellung	108
5.2.2	Meßergebnisse	109
5.2.3	Diskussion	114
5.3	Kohlenstoff-Nanoröhren	116
5.3.1	Herstellung	116
5.3.2	Meßergebnisse	117
5.3.3	Diskussion	120
<b>Zusammenfassung</b>		<b>122</b>
<b>Danksagung</b>		<b>126</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>		<b>127</b>

## Einleitung

Für vakuummikroelektronische Anwendungen [1-10], insbesondere in Feldemissionsdisplays, Mikrowellenverstärkern und Mikrowellengeneratoren, werden Arrays aus Elektronenquellen benötigt, die Elektronenströme durch die feldinduzierte Elektronenemission bzw. durch die Feldemission ermöglichen. Als "feldinduzierte Elektronenemission (FEE)" wird dabei allgemein die Emission von Elektronen aus einem Festkörper ins Vakuum, einen Isolator oder einen Halbleiter aufgrund eines von außen angelegten elektrischen Feldes bezeichnet. Feldemission bezeichnet spezieller nur das quantenmechanische Tunneln von Elektronen durch die Oberflächenpotentialbarriere und liegt beispielsweise an Metallspitzen bei Raumtemperatur vor. Die Anforderungen an FEAs hängen vom Einsatzgebiet ab [13-19]. Für Feldemissionsdisplays (FEDs) und Hochfrequenzanwendungen sind grundsätzlich eine kostengünstige und reproduzierbare Herstellung erforderlich. Für FEDs werden außerdem FEAs mit exzellenter Uniformität der Stromdichte über große Flächen und mit maximalen Steuerspannungen von 100 V benötigt. Deshalb soll die Einsatzfeldstärke des emittierenden Basismaterials  $10 \text{ V}/\mu\text{m}$  nicht überschreiten. Mikrowellenanwendungen erfordern hohe Stromdichten von einigen  $100 \text{ mA}/\text{mm}^2$  über  $\text{mm}^2$ -großen Kathoden. Feldemissionsarrays (FEAs) werden derzeit meist aus Molybdän- oder Silizium-Spitzenemittern in  $\mu\text{m}$ - oder sub- $\mu\text{m}$ -Größe aufgebaut [11-13]. Dadurch ist eine hohe Anzahldichte (typisch  $10^5/\text{mm}^2$ ) uniformer Feldemissionsquellen auf bis zu einigen  $100 \text{ cm}^2$  großen Kathoden möglich. Der Hauptnachteil heutiger FEAs besteht in der zeitlichen Drift ihrer Emissionseigenschaften. Diese Instabilitäten stellen sowohl für FED- als auch für Mikrowellenanwendungen das grundlegende Problem dar [19, 20] und werden durch einen Beschuß der Kathode mit Ionen des Restgases [12, 19] oder durch eine Absorption von Restgasatomen [21-24] verursacht. Ein weiterer Nachteil von Mikrostrukturen besteht in ihrer kostenintensiven und komplizierten lithographischen Herstellung, die zudem die erreichbaren Kathodenmaße begrenzt.

Aufgrund der instabilen Eigenschaften herkömmlicher FEAs wird intensiv an Alternativen geforscht. Dabei zeichnen sich zwei Lösungswege ab: Der attraktivere aber auch schwierige Ansatz besteht in dem Versuch, stark und stabil emittierende Kathoden aus preiswerten Materialien wie Diamant, Graphit oder Kohlenstoff-Nanoröhren zu entwickeln [25]. Dadurch sollen FEDs in einer simplen Diodenanordnung ermöglicht werden. Prototypen mit Größen bis vier Zoll eines solchen FEDs mit einer Graphitkathode wurden bereits vorgestellt [26]. Der zweite Ansatz stellt eine kostenintensive Kompromißlösung dar und besteht in der Beschichtung von Mikrospitzen mit gegen Ionenbeschuß resistenten, harten Materialien [27-29] wie beispielsweise Diamant. Die Forschung an Diamant als preiswertes und stabiles Material für eine Flachkathode ist, neben seiner Härte, auch durch seine thermische Leitfähigkeit und der damit verbundenen zu erwartenden hohen Strombelastbarkeit motiviert. Zudem läßt die in Modellen vermutete Abhängigkeit der FEE von der durch die Diamantschicht geschützten Substrat-Diamant-Grenzfläche [30, 31] auf einen geringen Einfluß eines Ionenbombardements bzw. von Restgasverunreinigungen auf die FEE-Eigenschaften schließen. Trotz erheblicher Anstrengungen ist es noch nicht gelungen, stark, stabil und uniform emittierenden Diamant für Feldemissionsdisplays und Mikrowellenanwendungen zu

entwickeln [32-37]. Auch der FEE-Mechanismus von Diamantfilmen wurde bisher nicht geklärt.

Zur Untersuchung der FEE von Kathodenmaterialien wurde in Wuppertal zwischen 1989 und 1993 ein Oberflächenanalyzesystem mit integriertem Feldemissionsrastermikroskop (FERM) aufgebaut [195]. Durch mikroskopische Untersuchungen der FEE in Wuppertal wurden für polykristalline Diamantflachfilme mit höheren Fremdphasenanteilen Einsatzfeldstärken von 250-1000 V/ $\mu\text{m}$  gemessen [29]. Die verschiedenen Einsatzfeldstärken der elektrisch leitenden Schichten resultierten aus der unterschiedlichen geometrischen Feldüberhöhung an mikroskopischen Diamantstrukturen. Deshalb wurde auf einen Feldemissions-Mechanismus geschlossen. Zudem führte eine Diamantbeschichtung von Silizium-Mikrospitzen im Vergleich zu unbeschichteten Spitzen zu einer stabilisierenden und emissionsverstärkenden Wirkung.

Das Hauptziel dieser Arbeit ist die Untersuchung der physikalischen Mechanismen der FEE von elektrisch isolierenden, undotierten und  $\mu\text{m}$ -dicken Diamantschichten. Auf der Basis dieser Resultate sollen Vorschläge für die Herstellung von Diamantkathoden für praktische Anwendungen erarbeitet werden. Die Diamant-Kristallitengröße solcher Filme beträgt typischerweise einige  $\mu\text{m}$ . Um die laterale Verteilung von FEE-Eigenschaften innerhalb von Körnern messen zu können, soll deshalb die bisher auf 2-3  $\mu\text{m}$  limitierte Ortsauflösung des FERMs auf sub- $\mu\text{m}$ -Werte erhöht werden. Dies soll durch eine Erweiterung des FERMs in mehreren Bereichen realisiert werden: Mit Hilfe einer neuen Rastermethode soll der bisherige Elektrodenabstand von einigen  $\mu\text{m}$  reduziert werden. Durch den Einbau von Piezo-Manipulatoren soll die Reproduzierbarkeit der Mechanik zur Steuerung des Rasterverfahrens von bisher 1  $\mu\text{m}$  erhöht werden. Mit einer neuen mechanischen Dämpfung sollen die in die Meßapparatur eingekoppelten Schwingungen, die bisher einen minimalen Elektrodenabstand von ca. 1  $\mu\text{m}$  zuließen, reduziert werden. Durch die Optimierung der Herstellung der Meßanoden sollen deren Spitzenradien von bisher einigen 100 nm reduziert werden. Außerdem sollen, zur Klärung des Elektronentransports in Diamantfilmen, Untersuchungen im Elektrodenkontakt mit beiden Polaritäten, mit sehr niedrigen Spannungen und bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt werden. Dazu soll das FERM durch die Installation einer neuen Hochspannungsversorgung und mit einer Probenheizung erweitert werden.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung der Eignung ausgewählter Kathodenmaterialien für FEDs oder für Mikrowellenverstärker. Es sollen sowohl nanokristalliner Diamant, der auf flachen Substraten und auf Mikrospitzen-Substraten deponiert wurde, als auch Kohlenstoff-Nanoröhren untersucht werden.

# 1. Grundlagen kohlenstoffbasierter Materialien

In diesem Kapitel sollen zunächst die Nomenklatur und die Struktur der bekannten Kohlenstoffmaterialien kurz beschrieben werden. Danach werden in Kap. 1.2 die Synthese von Diamantschichten erörtert und für das Verständnis von Diamant wichtige Eigenschaften bezüglich Defektarten und elektronischem Verhalten beschrieben.

## 1.1 Klassifizierung

Die zur Zeit bekannten Kohlenstoff-Modifikationen sind Diamant, Graphit, Fullerene und Nanoröhren.

In der Graphitschichtenstruktur [38, 39] sind die Kohlenstoffatome in planaren Sechsecken (s. Abb. 1.1) in einer Ebene angeordnet, wobei jedes Atom  $sp^2$ -Bindungen mit drei seiner nächsten Nachbarn eingeht. Das verbleibende vierte Valenzelektron des Kohlenstoffatoms ist delokalisiert, so daß sich halbmimetrische elektrische Eigenschaften ergeben. Während die Atome in der Ebene sogar stärker gebunden sind als die in der Diamant-Modifikation, weisen die Ebenen untereinander nur schwache Van-der-Waals-Bindungen auf. Dies führt zu anisotropen physikalischen Eigenschaften wie beispielsweise verringerte elektrische Leitfähigkeit senkrecht zu den Ebenen und leichte Spaltbarkeit der Ebenen.

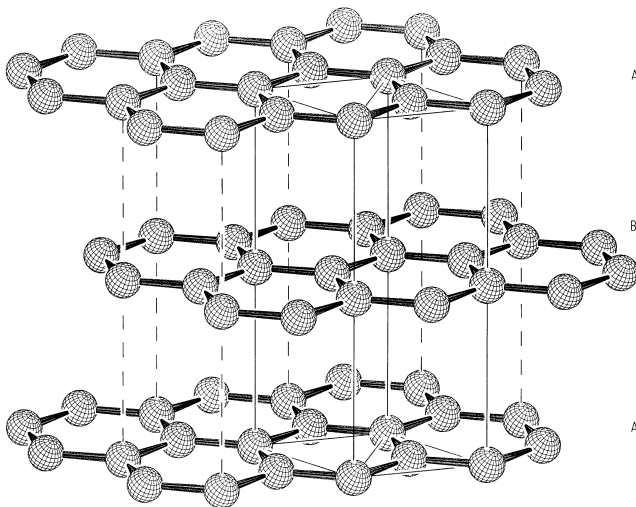


Abb. 1.1 Graphitschichtenstruktur mit hexagonaler Einheitszelle [38].

Ebenfalls auf  $sp^2$ -hybridisierten Atombindungen basieren Fullerene und Nanoröhren [40]. Als Fullerene bezeichnet man geschlossene, hohle Kohlenstoffkäfige. Bekannt sind insbesondere die 1985 bei der Laserverdampfung von Graphit entdeckten  $C_{60}$ -Fullerene [41], die 60 Ecken und die Form eines Fußballs aufweisen [42].

Nanoröhren wurden 1991 entdeckt [40, 43] und bestehen aus Graphitebenen, die jeweils als Zylinder geschlossen geformt sind (Abb. 1.2). Typische Durchmesser betragen 1-50 nm, während ihre Längen bis zu 100  $\mu\text{m}$  aufweisen. Sowohl einschalige als auch mehrschalige Nanoröhren können heute hergestellt werden, die Ebenen sind untereinander wie bei Graphit durch Van-der-Waals-Kräfte gebunden. Die Herstellung von Nanoröhren erfolgt meist mit einfachen Lichtbogenverfahren [40], bei denen ein

elektrischer Überschlag zwischen zwei Graphitelektroden erzeugt wird. Aufgrund der vielen außergewöhnlichen Eigenschaften wie Oxidationsbeständigkeit oder hohe Stromtragfähigkeit bis  $6 \times 10^6 \text{ A/cm}^2$ , wird den Nanoröhren ein hohes Anwendungspotential in der Elektronik (z.B. Feldemission, Quantendrähte), der Werkstofftechnik (z.B. Hartstoffschichten) und insbesondere bei der Wasserstoffspeicherung zugeordnet [40].

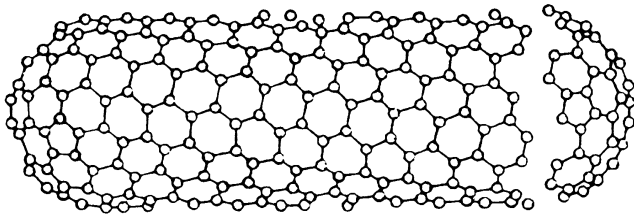


Abb. 1.2 Nanoröhrenkonstruktion aus hexagonalem Gitter mit Fullerenkappe [44].

*Diamant* ist bekannt als eines der härtesten Materialien und liegt im Gegensatz zum thermodynamisch stabileren Graphit wegen einer geringfügig niedrigeren Bindungsenthalpie (348 kJ/mol) bei Raumtemperatur als metastabile Modifikation vor. Im Diamantgitter sind die Atome  $sp^3$  hybridisiert, liegen im Zentrum eines regelmäßigen Tetraeders und führen zur Ausbildung eines "Riesenmoleküls". Jeweils 4 Tetraeder bilden eine kubische Zelle (s. Abb. 1.3) [38, 39]. Da alle vier Außenelektronen zur Ausbildung der starken kovalenten Bindungen benötigt werden, ist Diamant elektrisch isolierend. Die kurze Bindungslänge von 0.155 nm führt zur höchsten Atomdichte ( $176.3 \text{ Atome/nm}^3$ ) aller Festkörper.

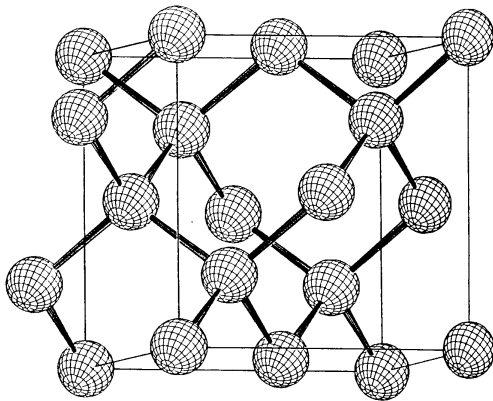


Abb. 1.3 Kubische Elementarzelle der Diamantstruktur [38].

In der Literatur wird Diamant anhand verschiedener Eigenschaften eingeteilt. Beispielsweise resultieren die Bezeichnungen Typ Ia, Ib, IIa und IIb aus einer Klassifizierung von synthetischem, d.h. mit Hochdruck-Hochtemperatur-Verfahren hergestelltem und natürlichen Diamanteinkristallen nach Stickstoff- und Borverunreinigungsgrad und -art [45]. Eine andere, von der Herstellungsmethode abgeleitete Einteilung [46], führt auf die Begriffe "natürlicher" Diamant, "synthetischer" Diamant, "CVD (chemical-vapor-deposition)"-Diamant (s. Kap. 1.2.2) und "shock-type", d.h. über Detonationsverfahren hergestellter Diamant (s. Kap. 5.2). Letztlich hat sich aber eine Terminologie durchgesetzt, die den vielen unterschiedlichen Strukturen (amorph bis einkristallin, Fremdphasenanteile wie z.B.  $sp^2$ -Bindungen) und Kompositionen (Wasserstoff und andere Verunreinigungen an Zwischengitterstellen



bzw. Korngrenzen) von *Diamant und diamantähnlichen Beschichtungen* gerecht wird. Die zugehörige Nomenklatur soll nun im folgenden erläutert werden.

Eine Diamantbeschichtung soll nach der Definition von Messier et al. [47] im Rasterelektronenmikroskop eine kristalline Morphologie, bei Untersuchung mittels Elektronenbeugung eine einphasige, kristalline Struktur sowie ein typisches Ramanspektrum (s. Kap. 3.3.2) von kristallinem Diamant aufweisen. Allerdings enthält sie immer Defekte wie beispielsweise Stapelfehler und Versetzungen, sowie Wasserstoffverunreinigungen (typisch ca. 10-100 ppm) [48]. Eine etablierte Klassifizierung von Diamantschichten ist über deren Kristallitengröße gegeben [48-50]. Als "großkristallin (engl.: large crystalline)" oder "großkörnig (engl.: large grained)" bezeichnet man polykristalline Diamantfilme mit Kristallitengrößen  $> 200$  nm. Beschichtungen mit kleineren Korn(=Kristallit)größen heißen "mikrokristallin (micro-crystalline)", "feinkristallin (fine-crystalline)" oder "nanokristallin (nano-crystalline)".

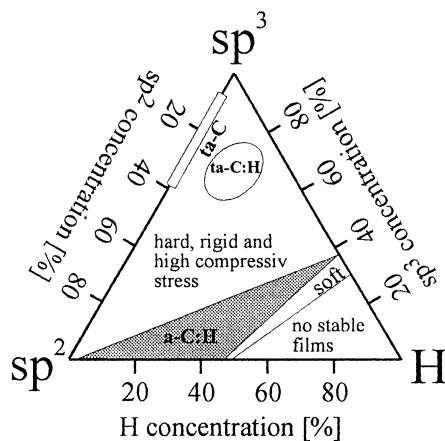


Abb. 1.4 Ternäres Phasendiagramm von *a-C* und *a-C:H* [49].

Neben den mit CVD-Techniken hergestellten Diamantfilmen gibt es eine ganze Bandbreite von amorphen Kohlenstoff (*a-C*)-Filmen, die sich mit Verfahren wie beispielsweise der Laserablation [51] oder dem Lichtbogenverfahren [52] bei niedrigen Substrattemperaturen hergestellt werden. Amorph heißt, daß für ein Atom die Nahordnung zu den nächsten Nachbaratomen bzgl. Bindungsabstand, -winkel und Anzahl der Nachbarn gegenüber dem kristallinen Zustand nur wenig verändert ist, während eine Fernordnung nicht mehr vorhanden ist. Kohlenstofffilme mit  $sp^3$ ,  $sp^2$  und geringem  $sp^1$ -Anteil werden i. allg. als amorphe Kohlenstoffe bezeichnet. In Abhängigkeit des  $sp^3/sp^2$  Phasenverhältnisses können die physikalischen Eigenschaften variieren zwischen graphit- und diamantähnlich. Je nach Depositionsmethode enthalten sie hohe Wasserstoffanteile, was durch die modifizierte Bezeichnung *a-C:H* berücksichtigt wird. Das ternäre Phasendiagramm von *a-C* bzw. *a-C:H* ist in Abb. 1.4 dargestellt. *a-C:H* mit diamantähnlichen Eigenschaften (z.B. Härte, Bandstruktur), wird als diamantähnlicher Kohlenstoff (engl. "*diamond-like-carbon*", *DLC*) bezeichnet und kann bis zu 50 % Wasserstoff beinhalten [46, 47]. *DLC* befindet sich im oberen Teil des Phasendiagramms. Außerdem wird *a-C* bzw. *a-C:H* mit einem hohen  $sp^3$ -Anteil (typisch  $>70$  %) noch als "tetrahedral amorphous carbon", *ta:C* bzw. *ta-C:H* bezeichnet.

## 1.2 Diamantschichten

Diamant zeigt einzigartige Kristalleigenschaften. Bekannt ist vor allem seine extreme Härte, die auf seinen starken Valenzbindungen beruht und ihn bzgl. Kratz-, Schleif- und Brecheigenschaften anderen bekannten Materialien überlegen macht [45]. Diese Härte ist ebenfalls Grund für die hohe Schmelztemperatur von 4000 K [49], wobei allerdings vorher eine Graphitisierung ab 1800K in inerter Umgebung bzw. 900 K in Sauerstoffatmosphäre einsetzt. Diamant ist chemisch resistent und wird lediglich von oxidierenden Säuren und carbidbildenden Metallen wie Titan angegriffen [53]. Außerdem zeigt dieses Material die höchste bekannte Wärmeleitfähigkeit (bis  $2200 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) bei Raumtemperatur und optische Transparenz für Wellenlängen zwischen 225 nm und  $2.5 \mu\text{m}$  [45, 54].

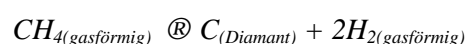
Die Möglichkeit, unterschiedliche Materialien mit Diamant zu beschichten, wird seit etwa 15 Jahren industriell genutzt. Diamantschichten werden als Werkzeug- und Korrosionsbeschichtungen [45, 54] oder Fenstermaterialien [48] verwendet und von großen Unternehmen wie beispielsweise Sumitomo zunehmend auch als elektronische, optische und akustische Materialien angesehen [55]. Insbesondere werden sie als Basismaterial für bestimmte vakuumelektronische Anwendungen (siehe Kap. 2.5), für Feldeffekttransistoren [55], Schottky-Dioden [53], Hochfrequenzfilter [56], Elektronenmultiplier [57], Partikelsensoren [53] oder Wärmesenken [55] eingesetzt.

In diesem Unterkapitel werden zunächst die Methoden zur Herstellung von CVD-Diamantschichten sowie das heutige Verständnis zum Wachstums- und Nukleationsprozeß beschrieben. Danach werden grundlegende Eigenschaften zur elektronischen Struktur und zur Grenzfläche von Diamant erläutert.

### 1.2.1 Herstellungsverfahren

Seit Mitte der 50er bis Anfang der 80er Jahre wurde (voluminöser) Diamant mit Hilfe von Hochdruck-Hochtemperatur-Verfahren, z.B. durch eine direkte Phasenumwandlung aus Graphit, hergestellt [48]. 1981 haben Spitsyn und Derjaguin erstmalig die Abscheidung von Diamantschichten aus der Gasphase beschrieben [58], die eine Grundlage für viele Innovationen auf der Basis von Diamant bildet.

Die grundlegenden Mechanismen des Diamantwachstums bei der CVD gelten als verstanden [59], das gängige Wachstumsmodell wird beispielsweise in [54, 60] erläutert und ist in Abb. 1.5 vereinfacht dargestellt. Zur Synthese werden neben dem zu beschichtenden auf ca.  $700^\circ\text{C}$  geheizten Substrat ein Kohlenwasserstoff / Wasserstoff-Gasgemisch (z.B.  $\text{H}_2$  und  $\text{CH}_4$ ) im Verhältnis von ca. 1 : 100 sowie eine geeignete Methode (z.B. Mikrowelleneinstrahlung) zur Aktivierung (Dekomposition) des Gases an der Substratoberfläche benötigt. Im Prinzip werden dann die Kohlenstoffatome des Gasgemisches in das Diamantgitter eingebaut und es erfolgt beispielsweise bei Verwendung von Methangas folgende Reaktion:



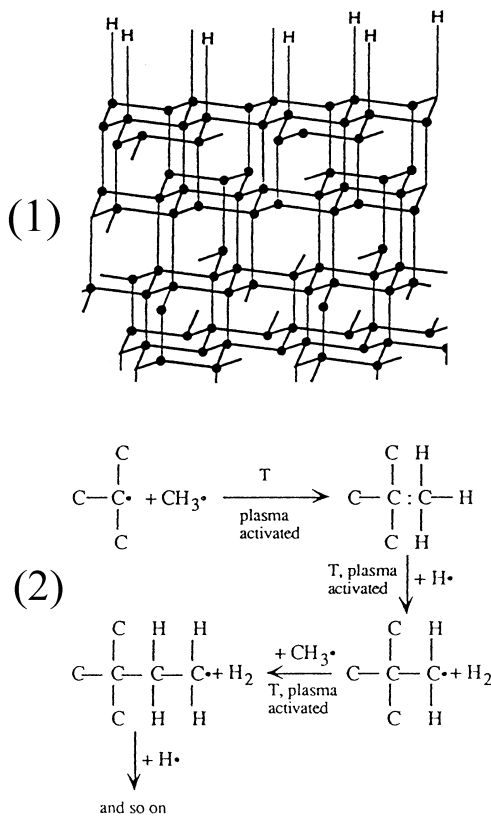
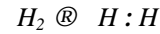


Abb. 1.5 Vereinfachtes Wachstumsmodell nach [17].

Temperatur- und plasmaaktiviert dissoziieren zunächst Wasserstoffmoleküle des Gases:



Unter dem Einfluß der Temperatur, des Plasmas und in Anwesenheit des atomaren Wasserstoffs bilden sich ebenfalls Methylradikale wie beispielsweise  $\times CH_3\cdot$ .



Der atomare Wasserstoff des Gases reagiert mit den Wasserstoffatomen der Diamantoberfläche zu einem Wasserstoffmolekül und hinterläßt ungesättigte Valenzbindungen (1). Dort bindet sich je ein ebenfalls mit einem bzw. mehreren ungesättigten Valenzen vorliegendes Methylradikal an. Dessen Wasserstoffatome reagieren wiederum mit einem Wasserstoffgas-Molekül und die dabei entstehenden ungesättigten Valenzen werden wieder von Methylradikalen besetzt (2).

Die CVD-Verfahren werden in Abhängigkeit der Gasaktivierungsmodi klassifiziert, die auf Mikrowellen [61]-, Heizfilament [48]-, oder Verbrennungsflammen- [62] und selten auf Hochfrequenz- bzw. Gleichstrom-Entladungsmethoden basieren. Eigenschaften wie die Oberflächenmorphologie hängen stark von den Herstellungsparametern Verfahren, Gasmisch, Substrattemperatur und -art ab (z.B. [63, 64]). Im allgemeinen werden Kristallitenformen von 6- (s. Abb. 1.6) bis zu 20-flächig beobachtet [48].

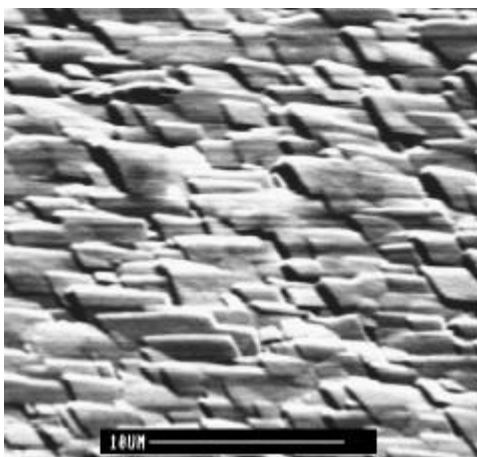


Abb. 1.6 Beispiel eines hochwertigen, epitaktisch gewachsenen Diamantfilms auf einem einkristallinen Silizium-Wafer. Die Morphologie wurde mittels Rasterelektronenmikroskopie abgebildet. Der Film besteht aus ca. 2-5 $\mu$ m großen Diamantkristalliten. Die Synthese mittels Mikrowellen CVD wurde von M. Schreck an der Universität Augsburg durchgeführt.

Im Gegensatz zum Wachstum sind die ersten Stufen der Kristallbildung (Nukleation) von Diamant bisher weniger verstanden [59]. Die hohen Nukleationsdichten von typischerweise  $10^{10}/\text{cm}^2$ , die für kohärente Schichten erforderlich sind [65], werden heute mit Hilfe einer Biasspannung (typisch: -300 V) während der ersten Beschichtungszeit (typisch: 5 min) erreicht. Modellansätze zum Mechanismus dieser

"bias enhanced nucleation" werden von einigen Autoren beschrieben [66-68]. Man geht heute davon aus, daß zunächst ionisierte Kohlenstoffspezies ( $\text{CH}_x^+$ ) durch die Biasspannung in die Oberfläche implantiert werden. Dort erzeugen sie eine Region hoher Atomdichte, in der starker Stress sowohl Wasserstoff ausschließt als auch Kohlenstoffbindungen umordnet und schließlich Diamantcluster formt. Es wird vermutet, daß die Nukleation auf Siliziumsubstraten über nm-dicke Siliziumcarbidschichten, die zunächst gebildet werden, erfolgt. Gleichzeitig wurden auch graphitische Phasen nachgewiesen [66, 69].

Heute können Diamantbeschichtungen auf allen solchen Materialien vorgenommen werden, die für die CVD-spezifischen Drücke und Temperaturen geeignet sind (z.B. Si, Ti, W, Mo). Es ist möglich, mm-dicke und bis zu 30 cm große Diamantscheiben herzustellen, die allerdings poly- und nicht monokristallin sind [59]. Die meisten Kristallite weisen eine kubische Form mit (100)- oder eine oktaedrische mit (111)-Orientierung auf [59, 48]. Für aktive elektronische Anwendungen wie beispielsweise Transistoren [68, 70] ist die Herstellung von  $\text{cm}^2$ -großen, einkristallinen und somit defektarmen Schichten erforderlich. Deren Realisierung ist man in jüngster Zeit erheblich näher gekommen, wie Ergebnisse von M. Schreck et al. [71] und anderen Gruppen [55, 68, 72] zeigen.

### 1.2.2 Defektarten

Die Qualität von Diamant wird i. allg. mit Hilfe einer Analyse seiner relevanten mikroskopischen Eigenschaften wie strukturelle Defekte, Verunreinigungen, Fremdphasenanteile und Korngröße beurteilt. Dafür häufig verwendete Meßmethoden sind die Rasterelektronen- und Transmissionselektronenmikroskopie, Kathodolumineszenzspektroskopie (s. auch Kap. 3.3.3 ) sowie Ramanspektroskopie (s. auch Kap. 3.3.2).

Alle CVD-Diamantschichten zeigen, ebenso wie natürliche Einkristalle, eine Reihe von spezifischen Defekten. Dazu sind als strukturelle Defekte vor allem Gitterleerstellen und Zwischengitterbelegungen, die auch in kleinen Zonen konzentriert sein können, als auch Versetzungen und Stapelfehler zu erwähnen [73-75]. Zu den typischen diamantspezifischen Verunreinigungen zählen Bor und Stickstoff, die auf Gitterplätzen substitutionell und beispielsweise durch Zugabe von Diboran gezielt in die Gasphase eingebaut werden können und dann hauptsächlich den elektronischen Charakter des Diamants (s. auch Kap. 1.2.3) bestimmen.

Daneben kommen eine ganze Reihe von CVD-spezifischen Verunreinigungen im ppm-Bereich vor, insbesondere Wasserstoff, Sauerstoff und Silizium [48, 75], die offenbar bevorzugt an Korngrenzen eingebaut werden [65].

Ebenfalls CVD-spezifisch sind Einschlüsse von Fremdphasen unterschiedlicher Komposition wie Graphit oder amorpher Kohlenstoff, die häufig an größeren Defekten oder Korngrenzen nachgewiesen wurden [48, 59]. Außerdem sind die Fremdphasenanteile in den ersten  $\mu\text{m}$ -dicken Filmbereichen in Substratnähe am größten .

Die Qualität von CVD-Diamantschichten ist insbesondere stark mit den Herstellungsparametern korreliert. Es wurden umfangreiche Studien zu deren Einfluß auf den Gehalt an strukturellen Defekten

[77], Verunreinigungen [78] und Fremdphasen [77, 79, 80] durchgeführt. Heute ist man in der Lage, extrem defektarme CVD-Diamantschichten herzustellen, die in einigen elektronischen, mechanischen und thermischen Eigenschaften nur leichte Unterschiede zu einkristallinem Diamant aufweisen (siehe Tabelle 1.1).

Eigenschaft	CVD-Diamant	Diamanteinkristall	Silizium
Bandlücke [eV]	5.45	5.45	1.1
Elektronenbeweglichkeit [ $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ]	1350-1500	2200	1500
Löcherbeweglichkeit [ $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ]	480	1600	600
Dielektrizitätskonstante (bis 20 GHz)	5.6	5.7	11.4
Durchbruchfeldstärke [ $\text{V}/\mu\text{m}$ ]	50	100	100
Wärmeleitfähigkeit [ $\text{W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ ]	1000 oder 2100 <sup>1)</sup>	2200	145
Vickers Härte <sup>2)</sup> [ $\text{kg}/\text{mm}^2$ ]	5000-10000	5700-10400	1000
Spezifischer Widerstand [ $\Omega\text{cm}$ ]		$10^3$ - $10^{16}$ <sup>3)</sup>	$2.3 \times 10^7$ <sup>4)</sup>
<sup>1)</sup> senkrecht bzw. parallel zur Wachstumsachse			
<sup>2)</sup> definiert über die Eindringtiefe eines mit einer Last beschwerten Prüfkörpers, s. beispielsweise [76].			
<sup>3)</sup> stark dotierungsabhängig, s. Kap. 1.2.3, <sup>4)</sup> undotiert bei Zimmertemperatur			

Tabelle 1.1 Die wichtigsten Eigenschaften von hochwertigen CVD-Diamantschichten im Vergleich zu Diamanteinkristallen und Silizium [48, 54].

### 1.2.3 Elektronische Volumeneigenschaften

In diesem Unterkapitel sollen grundlegende elektronische Eigenschaften von Diamanteinkristallen bzw. Diamantschichten beschrieben werden.

Diamanteinkristalle weisen zwischen dem Valenzbandmaximum und dem Leitungsbandminimum einen energetischen Abstand von 5.45 eV auf [48, 81]. Undotiert zeigen sie deshalb elektrisch isolierende Eigenschaften mit einem spezifischem Widerstand  $= 10^{12}$ - $10^{16}$   $\Omega\text{cm}$  [54]. Auf die große Bandlücke gründet sich ebenfalls seine optische Transparenz für Wellenlängen zwischen 2.5  $\mu\text{m}$  und 225 nm (= 5.45 eV) [45]. In Abb. 1.7 ist das Energieniveauschema von Diamant unter Berücksichtigung des substitutionellen Donators Stickstoff und Akzeptors Bor dargestellt.

Bor verursacht ein Akzeptorniveau im energetischen Abstand von 0.37 eV oberhalb des Valenzbandmaximums und somit eine Löcherleitfähigkeit. p-dotierter Diamant weist typischerweise ein  $= 150$   $\Omega\text{cm}$  auf [82] und ist elektrisch halbleitend. Isolierter Stickstoff bildet eine tiefe "Haftstelle" (Trap) für Elektronen 1.7 eV ( $\approx 20000$  K) unterhalb des Leitungsbandminimums (LBMs oder CBM). Aufgrund der hohen Energiedifferenz ist die durch ihn verursachte Elektronenkonzentration im Leitungsband bei Raumtemperatur vernachlässigbar, d.h. Stickstoff ist ein elektrisch neutraler und inaktiver Donator. Im Falle von Stickstoffansammlungen, die offensichtlich durch Segregation im Naturdiamant (Type Ia) entstehen können [45], bilden sich die Haftstellen mit 4 eV unter dem LBM deutlich tiefer aus [83, 84]. Der Einbau von aktiven Donatoren in den Diamant bzw. in Diamantschichten

ist bisher noch nicht gelungen und für viele elektronische Anwendungen wünschenswert [48, 55]. Phosphor wäre mit 0.2-1.09 eV unterhalb des Leitungsbandes [85] ein solcher "flacher" Donator und sein Einbau in den Diamant wird gegenwärtig erprobt.

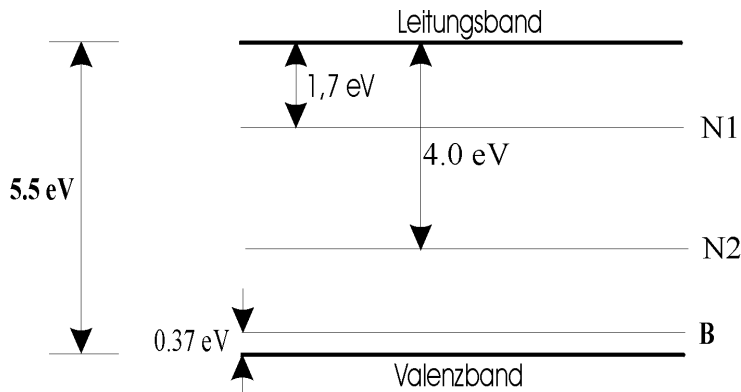


Abb. 1.7 Energieniveauschema von Diamant mit Bor-Akzeptoren (B), isolierten Stickstoffzentren (N1) und aggregiertem Stickstoff (N2) nach [48].

Im Vergleich zu Einkristallen variieren bei Diamantschichten die elektrischen Eigenschaften bei unverändertem Bandabstand, da ihr Defektgehalt, wie in Kap. 1.2.2 beschrieben, stark von den Präparationsbedingungen abhängt. Makroskopisch führt das beispielsweise zu spezifischen Widerstandswerten zwischen  $10^2$  und  $10^{15}$   $\Omega \text{ cm}$  [86-88]. Die Defekte führen letztlich zu einer großen Anzahl von Energieniveaus zwischen Leitungs- und Valenzband [89-92]. Mikroskopisch werden sie mit Hilfe von defektspektroskopischen Untersuchungen wie der Kathodolumineszenzspektroskopie (s. Kap. 3.3.3) nachgewiesen.

#### 1.2.4 Elektronische Oberflächeneigenschaften

Die strukturellen und elektronischen Oberflächeneigenschaften von Diamant sind stark von der Atomsorte abhängig, mit der seine Oberfläche terminiert ist. Ausführlich untersucht wurde der Einfluß von Wasserstoff- und Sauerstoff- und fehlenden Terminierungen auf die Struktur von (100)- und (111)-Diamanteinkristalloberflächen [93-95], die sich deutlich unterscheiden. Während die (100)- Oberfläche zwei "dangling bonds" (unabgesättigte Valenzen) pro Oberflächenatom aufweist, ist es bei der (111)-Oberfläche nur eine. Diese Valenzen werden dann im Falle einer Terminierung abgesättigt. Wasserstoffabschlüsse, die aufgrund des Wachstumsprozesses (s. Kap. 1.2.1) bei CVD-Diamantschichten zu erwarten sind [96, 97], führen beispielsweise zu (100)-Dihydridstrukturen (s. Abb. 1.8) bzw. (111)-Monohydridstrukturen (s. Abb. 1.5).

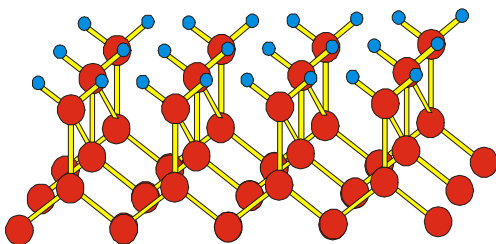


Abb. 1.8 Unrekonstruierte (100)-Diamantoberfläche mit Dihydridstruktur [98].

Zusätzlich finden, je nach Abschluß und Struktur, unterschiedliche Rekonstruktionen, d.h. Änderungen der Atompositionen und damit der Gitterperiodizität parallel zur Oberfläche [99], statt. Beispielsweise führt eine thermisch verursachte Wasserstoffdesorption zu einer Verdopplung der Gitterkonstanten in einer Dimension ("2 x 1 Rekonstruktion").

Die elektronischen Oberflächeneigenschaften von Halbleitern bzw. Isolatoren sind stark adsorbatabhängig, da Adsorbate i. allg. zu einer lokalen Verschiebung der Valenzelektronen der obersten Atomlage und somit zu Dipolmomenten an der Oberfläche führen. Solche Dipolmomente verursachen ihrerseits eine Bandverbiegung an der Oberfläche, d.h. die Bandkanten an der Oberfläche haben andere Abstände zur Fermi-Energie (hier ist eigentlich das chemische Potential gemeint) als im Volumen (was oftmals fälschlicherweise als Verschiebung des Fermi-Niveaus bezeichnet wird [99, 101]). Dadurch ebenfalls verschoben sind der Energieabstand zwischen Vakuumlevel und Leitungsbandminimum, der als Elektronenaffinität bezeichnet wird, sowie der zwischen Vakuumlevel und Valenzbandmaximum. Die Bestimmung der Elektronenaffinität wird üblicherweise mit Hilfe der Photoelektronen-Spektroskopie (UPS) durchgeführt, siehe z.B. [100, 102]. Dabei werden Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband angeregt. Die Intensität der in das Vakuum austretenden Elektronen wird dann gegen deren kinetische Energie aufgetragen. Mit UPS wurde sowohl bei Einkristallen als auch bei undotierten CVD-Diamantfilmen auf (111)- und (100)-Diamantflächen mit Wasserstoffterminierung negative Elektronenaffinität von typisch  $-0.5$  eV [81] nachgewiesen (s. Abb. 1.9). Dagegen zeigen unterterminierte Oberflächen positive Elektronenaffinität. In Kombination mit einer Analyse der Austrittsarbeit kann schließlich das Energiebanddiagramm ermittelt werden, wie in Abb. 1.10 für eine unterterminierte (links) und wasserstoffterminierte (rechts) (111)-Oberfläche dargestellt.

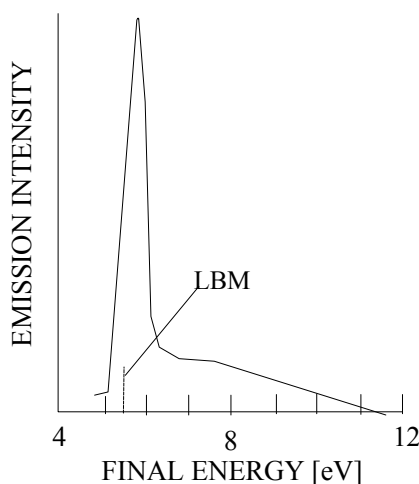


Abb. 1.9 Energieverteilung der von einer unrekonstruierten (111)-Diamantoberfläche photoemittierten Elektronen (bei 12 eV Photonenenergie) [100]. Nur aufgrund der NEA wird eine Emission bis zum Leitungsbandminimum (LBM) beobachtet. Dort wird der ausgeprägte Peak durch Elektronen verursacht, die zum LBM zurückfallen, bevor sie in das Vakuum emittieren. Bei positiver Elektronenaffinität würde der Peak nicht auftreten.

Neben der Elektronenaffinität ist auch die Leitfähigkeit der Diamantoberfläche von der Terminierungsart abhängig. Wasserstoffterminierte Diamantoberflächen zeigen i. allg. eine elektrisch p-leitende Eigenschaft [65, 96, 104-106]. Bei CVD-Diamantschichten wurden Löcherkonzentrationen von typischerweise  $10^{19}/\text{cm}^3$  nachgewiesen, die zu spezifischen Schichtwiderständen von ca.  $10^4$ - $10^5$   $\Omega$  cm führen [106]. Erklärt wird die Oberflächenleitfähigkeit durch Akzeptorzustände, die ihrerseits wiederum

durch die prozessbedingte Anhäufung von Wasserstoff innerhalb der oberen 20 nm verursacht werden [96]. Dieser Effekt ist unabhängig von der durch die Wasserstoffterminierung verursachten Bandverbiegung und sensibel bezüglich Temperungen bei relativ geringen Temperaturen (bis 300°C). Solche Behandlungen führen zu einer erheblichen Verringerung der Wasserstoffkonzentration bei gleichzeitiger Erhöhung des spezifischen Widerstand um bis zu 6 Größenordnungen [96, 106, 107]. Basierend auf dieser p-type Diamantoberflächenleitfähigkeit, deren genaue Natur noch nicht vollständig verstanden ist [96], werden in jüngster Zeit Metall-Isolator-Feldeffekttransistoren für hohe Leistungen hergestellt [108, 109].

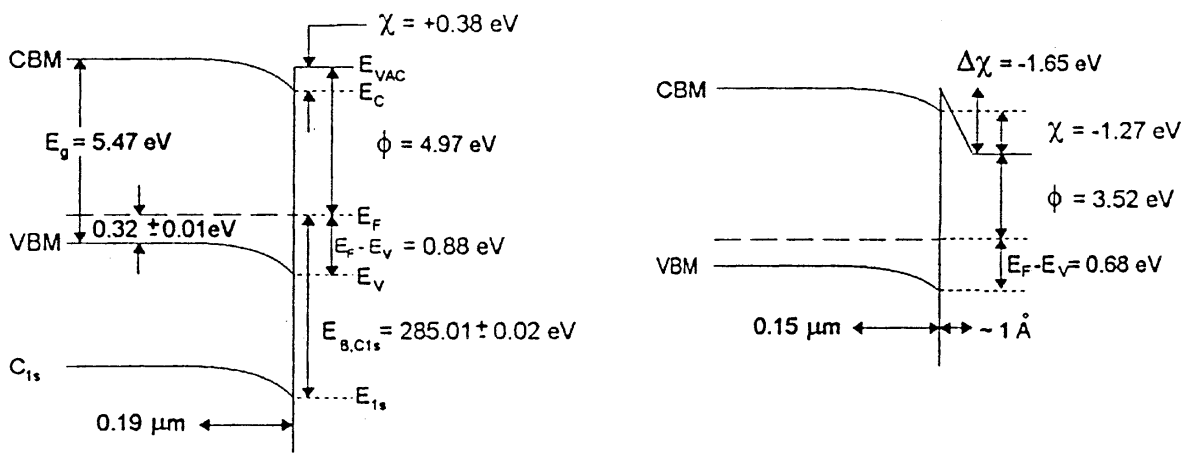


Abb. 1.10 Banddiagramme eines einkristallinen, bordotierten (type IIb) Diamanteinkristalls an der (111)-Oberfläche für eine wasserstoffabgesättigte ( $1 \times 1$ ) Struktur (links) und eine nichtabgesättigte ( $2 \times 1$ ) Struktur (rechts) nach [103]. Zu beachten sind die unterschiedlichen Elektronenaffinitäten  $\chi = 0.4$  bzw.  $-1.3 \text{ eV}$  und Verarmungsschichten ( $0.2 \mu\text{m}$  bzw.  $0.15 \mu\text{m}$ ).  $E_{B,C1s}$  ist die Bindungsenergie der  $1s$  Kohlenstoffatome, bezogen auf den Fermilevel, CBM = Leitungsbandminimum.

Außer den elektronischen Eigenschaften der Grenzschicht Diamant/Vakuum wurden in zahlreichen Untersuchungen Metall-Diamant-Kontakte untersucht [110-113]. Dabei wies der Diamant i. allg. eine Wasserstoffterminierung sowie p-halbleitenden Charakter aufgrund einer Volumendotierung [110-113] oder aufgrund einer Oberflächenleitung [114] auf. Über ein Aufdampfen der Metalle (üblicherweise Al, Au, Ag oder Ti) werden mit solchen Verfahren Halbleiterbauelemente wie beispielsweise gleichrichtende Schottky-Dioden hergestellt. Die Charakteristik der Kontakte, deren Energiebanddiagramm in Abb. 1.11 gezeigt wird, ist ebenfalls von der Terminierung [111, 113, 114] und insbesondere von den elektronischen Eigenschaften des Diamants und des Metalls [111, 112] abhängig. Eine wichtige kennzeichnende Größe ist die Schottky-Barrierrhöhe (SBH), die als Energieabstand zwischen dem Fermi-Level des Metalls und der Bandkante der Majoritätsladungsträger (also Löcher im Falle einer p-Dotierung bzw. p-Oberflächenleitfähigkeit und Elektronen bei einer aktiven n-Dotierung) definiert ist (s. Abb. 1.11). Bandverbiegungen an der Grenzschicht entstehen, wie an der Diamant/Vakuumoberfläche, durch Raumladungsschichten. Diese werden hier allerdings durch eine Angleichung der Fermi-Level des Metalls und des Diamants verursacht. Die SBHs betragen typischerweise  $0.5 \text{ eV} - 1 \text{ eV}$  für Löcher des p-type Diamants und  $3.5-4 \text{ eV}$  für Elektronen des undotierten Diamants [84]. Eine Reduzierung der



Schottky-Barrieren kann nachträglich beispielsweise durch zusätzliche Temperungen erreicht werden [115]. Bei vernachlässigbaren Barrieren spricht man von Ohmschen Kontakten. Banddiagramme von Grenzflächen zwischen undotierten Diamantschichten mit vernachlässigbarer Oberflächenleitung und Metallen konnten in der Literatur nicht gefunden werden.

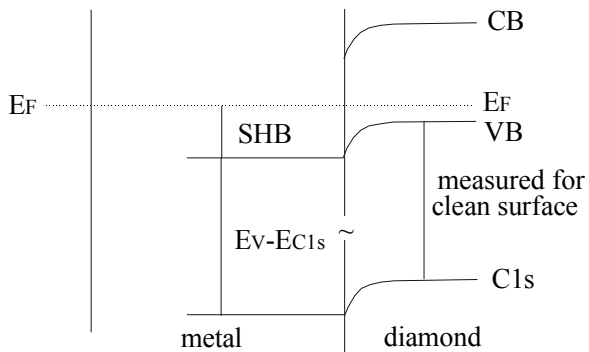


Abb. 1.11 Schematisches Banddiagramm des Schottky-Kontakts einer Metall-Diamant-Grenzschicht mit Löcherleitung [113].  $C1s$  ist das Energieniveau des Kohlenstoff  $1s$  Atoms.

## 2. Grundlagen und Anwendungen der feldinduzierten Elektronenemission

Als "feldinduzierte Elektronenemission (FEE)" wird in dieser Arbeit die Emission von Elektronen aus einem Festkörper aufgrund eines von außen angelegten Feldes definiert. Der Begriff der Feldemission (FE) bezeichnet in der Theorie viel spezieller das quantenmechanische Tunneln von Elektronen nahe der Fermienergie durch die Oberflächenpotentialbarriere in einen Isolator (z.B. Vakuum) oder einen Halbleiter (s. Kap. 2.2 und 2.3). Der Mechanismus der FEE von Diamant ist noch nicht geklärt (s. Kap. 2.1 und 2.4). Im Zusammenhang mit Diamant wird deshalb innerhalb dieser Arbeit lediglich der Begriff der FEE und nicht, wie es in der Literatur oftmals unzutreffend üblich ist, der Begriff der Feldemission verwendet.

In diesem Kapitel werden zunächst die bisher in der Literatur erzielten Resultate der Messungen zur feldinduzierten Elektronenemission an Diamantkathoden vorgestellt. Anschließend sollen die Modelle zur Erklärung der feldinduzierten Elektronenemission von Diamant erörtert werden, zu deren Verständnis vorher auf die Theorie der Emission von Metallen und Halbleitern eingegangen wird. Abschließend wird auf Anwendungsmöglichkeiten, die durch die feldinduzierte Elektronenemission insbesondere im Zusammenhang mit Diamantmaterialien ermöglicht werden, eingegangen.

### 2.1 Meßergebnisse an Diamantschichten aus der Literatur

In diesem Kapitel soll ein Überblick über die Ergebnisse von FEE-Untersuchungen an planaren Diamantschichten und diamantbeschichteten Mikrostrukturen gegeben werden.

Die ersten Untersuchungen zur feldinduzierten Elektronenemission von planaren, undotierten CVD-Diamantschichten wurden von C. Wang und Mitarbeitern durchgeführt und 1991 veröffentlicht [32]. Schon bei Feldstärken  $< 3 \text{ V}/\mu\text{m}$  setzte von einzelnen Stellen der auf Molybdän aufgewachsenen,  $\text{cm}^2$ -

großen Diamantschicht Emission ein. Diese niedrigen Einsatzfeldstärken (Eon) wurden u.a. von Xu und Latham [33, 34] bestätigt. Daraufhin versuchten viele Forschungsgruppen CVD-Diamant als Kathodenmaterial für Feldemissionsdisplays und Mikrowellenanwendungen (s. Kap. 2.5.1) zu entwickeln [35-37]. Ziel ist ein mit hoher Stromdichte stark, stabil und uniform über seine Oberfläche emittierendes Material (s. Kap. 2.5.2) zu entwickeln sowie ein Verständnis über den Emissionsprozeß zu erlangen, das wiederum die Entwicklung des Materials erleichtern soll. Dazu wurden einerseits Materialeigenschaften mit zusätzlichen Präparationen wie Ionenbeschuß [29, 116-118] oder nm-dicken Metallbeschichtungen [119, 120] variiert. Andererseits wurden über die Herstellungsparameter systematisch der Bor- [121-123] oder Stickstoff- [124-125] bzw. Fremdphasenanteile [126, 127] verändert. Letzteres wurde oftmals so stark variiert, daß es sich bei den Schichten mehr um a-C Filme als um Diamantfilme (s. Kap. 1.1) handelte [128-130].

Trotz der großen Anzahl von Untersuchungen ist der Emissionsmechanismus von CVD-Diamantfilmen bisher nicht vollständig geklärt. Ebensowenig konnten exakte Korrelationen zwischen Emissionseigenschaften und Materialparametern nachgewiesen werden, es traten lediglich Tendenzen auf, die im folgenden aufgelistet sind (entsprechende Literaturangaben s.o.):

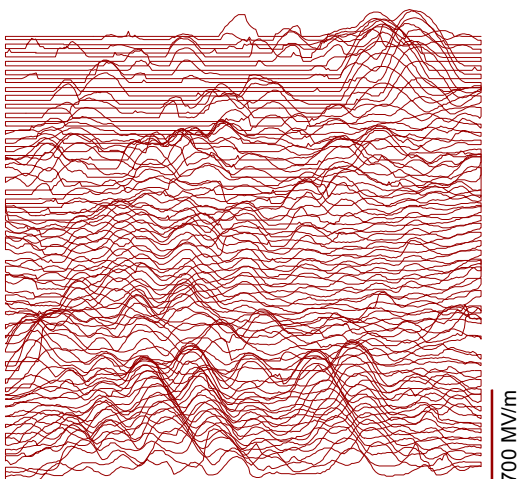
Diamantfilme mit kleineren Kristalliten und höheren Defektdichten bzw. Fremdphasenanteilen emittieren stärker, allerdings auf Kosten der Emissionsstabilität.

C-Ionenimplantationen bewirken eine leichte Verstärkung der Emission.

Die Emission von stickstoffdotierten Einkristallen zeigt eine Abhängigkeit von der Rauigkeit des Substrats, also vom Injektionskontakt [31,131].

Hohe Stickstoffkonzentrationen senken die Einsatzfeldstärke auf bis zu  $0.5 \text{ V}/\mu\text{m}$  ab, führen allerdings zu sehr geringen Maximalstromdichten von  $20 \mu\text{A}/\text{mm}^2$ .

Eine stabilere Emission erhielt man von Diamantfilmen mit dünnen (  $10 \text{ nm}$ ) Au- oder Cs-Beschichtungen.



*Abb. 2.1 U-Map [29] (zur Erklärung s. Kap. 3.1 und 3.2). Aufgetragen ist die für einen FEE-Strom von  $5 \text{ nA}$  erforderliche Feldstärke, die sich aus der Differenz von  $700 \text{ V}/\mu\text{m}$  minus Peakhöhe (s. Kalibrierungsbalken) ergibt. Die Dicke des CVD-Diamantfilms betrug  $3 \mu\text{m}$ , die Scangröße  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ , der Elektrodenabstand ca.  $5 \mu\text{m}$  und der Scanlinienabstand  $1 \mu\text{m}$ . Es wurde eine Mikroanode verwendet. Ab einer Feldstärke von ca.  $700 \text{ V}/\mu\text{m}$  emittiert praktisch die gesamte Oberfläche der Diamantschicht.*

Mit Hilfe von mikroskopischen Untersuchungen an undotierten und Bor-dotierten Diamantschichten wurde 1996 in Wuppertal erstmalig nachgewiesen, daß eine starke Emission durch aufliegende,  $\mu\text{m}$ -große metallische Partikel verursacht werden kann [28, 29, 132]. Diese "parasitäre" Emission ist für Anwendungen ungeeignet. Beachtenswert ist die Analogie zu Metallkathoden, auf denen in der Vergangenheit ebenfalls Partikel als Ursache starker Emissionsstellen nachgewiesen wurden [133, 134].

Ebenfalls in Wuppertal wurde auf CVD-Diamant mit größeren Fremdphasenanteilen ab einigen  $100 \text{ V}/\mu\text{m}$  eine "intrinsische" Emission nachgewiesen, die auf einer mikroskopischen Skala über der gesamten Oberfläche vorliegt [29, 121]. Diese noch recht schwache Emission von CVD-Diamant besitzt ein hohes Anwendungspotential mit Maximalstromdichten von einigen  $\text{A}/\text{mm}^2$  über einen  $\mu\text{m}^2$ -großen Probenbereich (s. Abb. 2.1). Sie ist deutlich mit der Oberflächenmorphologie korreliert, d.h. feldüberhöhende Strukturen auf der Oberfläche verstärken lokal das Feld und letztlich die Emission.

<i>Autoren</i>	<i>Material</i>	$j_{on}$ [ $\mu\text{A}/\text{mm}^2$ ]	$E_{on}$ [ $\text{V}/\mu\text{m}$ ]	$j_{max}$ [ $\mu\text{A}/\text{mm}^2$ ]	$E_{max}$ [ $\text{V}/\mu\text{m}$ ]
	<i>planare Emitter</i>				
Amaratunga et al. [135]	stickstoffdotierter a-C	ca. $10^{-5}$	4	0.7	20
Zhu et al. [127]	undotierter CVD-Diamant	0.1	24	100	40
Zhu et al. [127]	p-dotierter CVD-Diamant,	0.1	16	100	30
Okano et al. [125]	stark N-dotierter CVD-Diamant	0.001	0.5	0.2	2
Geis et al. [84]	stark N-dotierter CVD-Diamant auf rauhem Substrat	/	1	/	/
Habermann et al. [117]	undotierter CVD-Diamant	20*	245*	$2.4 \times 10^6$ *	400*
	<i>Mikrospitzenarray</i>				
Zhirnov et al. [136]	CVD-Diamant auf Si-Spitzen	0.2	2	3200	6.8
Göhl et al. [28]	CVD-Diamant auf $2\mu\text{m}$ Si-Spitzen	0.05	42	1000	60

\* gemessen von Mikrometergroßen Probenflächen

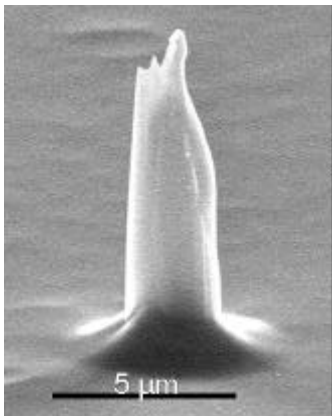
Tabelle 2.1 Einsatzfeldstärken  $E_{on}$  bei der Stromdichte  $j_{on}$  sowie Maximalfeldstärken  $E_{max}$  bei  $j_{max}$  für die Kathodenmaterialien unterschiedlicher Autoren.

Der verwendete Anodendurchmesser und somit die Meßtechnik haben einen entscheidenden Einfluß auf die ermittelten  $E_{on}$ - und  $I_{Max}$ -Werte [29]. So verringert sich beispielsweise die mit einer mikroskopischen Anode gemessene intrinsische Einsatzfeldstärke eines Diamantfilms von  $1000 \text{ V}/\mu\text{m}$  auf ca.  $200 \text{ V}/\mu\text{m}$  bzw.  $100 \text{ V}/\mu\text{m}$  bei Verwendung einer  $135 \mu\text{m}$ - bzw.  $1 \text{ mm}$ -Anode. Der Grund dafür ist, daß i. allg. nur der stärkste oder wenige starke Emitter unterhalb der Anodenfläche emittieren. Daraus ergibt sich die Konsequenz, daß intrinsische Schichteigenschaften nur mit mikroskopischen Anoden und dementsprechend von Mikrometergroßen Oberflächenbereichen charakterisiert werden

können. Ansonsten können nicht repräsentative Emissionseigenschaften von den stärksten Emittlern, wie z.B. parasitäre Emission, nicht ausgeschlossen werden.

Berücksichtigt man, daß andere Gruppen üblicherweise mm- bis cm-große Anoden verwenden, so kann die bisher mangelhafte Reproduzierbarkeit von Ergebnissen und das fehlende Verständnis über die Emissionsmechanismen damit begründet werden. Die relativ großen Differenzen zwischen den in Wuppertal und denen von anderen Gruppen gemessenen Einsatzfeldstärken und Maximalstromdichten (s. Tabelle 2.1) können damit erklärt werden.

Um abschließend noch einen Überblick der momentanen Leistungsfähigkeit flacher Diamantkathoden wiederzugeben, sind in Tabelle 2.1 repräsentative Ergebnisse einiger Gruppen aufgetragen. Die aufgeführten Parameter wie Einsatzfeldstärke und Maximalstromdichte sind relevant zur Beurteilung der Tauglichkeit der Materialien für Anwendungen. Nur selten werden allerdings, wie beispielsweise in [129], anwendungsbezogene, korrekte Angaben über die Emissionsuniformität gemacht, die üblicherweise in Diodenkonfiguration mit einem Indium-Zinn-Oxid (ITO)-Schirm gemessen wird. "Gute" Uniformitäten werden oftmals in Verbindung mit großen Elektrodenabständen ( $> 100 \mu\text{m}$ ) und entsprechend hohen Anodenspannungen gemessen. Das elektrische Feld ist dann fast uniform auf der Oberfläche, obwohl diese üblicherweise auf einer  $\mu\text{m}$ -Skala rauh ist. Im Falle anwendungsbezogener Spannungen (ca. 300 V, s. Kap. 2.5.2) und entsprechender Elektrodenabstände von typischerweise einigen  $10 \mu\text{m}$  wären aber große Inhomogenitäten des elektrischen Feldes und folglich geringe Uniformitäten zu erwarten. Oftmals wird außerdem nicht angegeben, inwieweit das Material beispielsweise mittels eines Überschlags zunächst "konditioniert" wurde. Dadurch kann die Kathodenoberfläche ganz oder teilweise zerstört und auch eine starke Emission, z.B. durch Kraterbildung [128, 137], verursacht werden. Diese Emittler repräsentieren dann ebenfalls keine intrinsischen Emissionseigenschaften.



*Abb. 2.2 SEM-Aufnahme einer diamantbeschichteten Si-Mikrospitze mit einer Einsatzfeldstärke von  $23,2 \text{ V}/\mu\text{m}$  [28, 29]. Die Herstellung erfolgte am Forschungszentrum für Mikrostrukturtechnik (fnt) in Wuppertal, die Charakterisierung im Fachbereich Physik.*

Ergebnisse von Messungen zur feldinduzierten Elektronenemission an nm-dicken, diamantbeschichteten Si-Mikrospitzen (s. Abb. 2.2) wurden 1994 erstmalig von J. Liu et al. veröffentlicht [138]. Die Herstellung erfolgt entweder aus Si-Spitzen, die im nachhinein in einer CVD-Anlage mit Diamant beschichtet wurden [138, 139] oder aus einem CVD-Diamantfilm auf Si-Substrat

mit Hilfe einer geeigneten Mikrostrukturtechnik [28, 29]. Außer kontinuierlichen Beschichtungen ist es heute auch möglich,  $\mu\text{m}$ -dicke Diamantkugeln auf den Spitzenenden aufwachsen zu lassen [140]. Dies soll einen hohen Strom ermöglichen.

Auf hohen (bis  $400\ \mu\text{m}$ ) und spitzen (Spitzenradien  $20\ \text{nm}$ ) beschichteten Si-Spitzen wurde im Vergleich zu reinen Si-Spitzen eine stärkere Emission mit etwa um 30% verringerte Einsatzfeldstärken, eine deutlich erhöhte Maximalstromstärke sowie eine verbesserte Stabilität in Bezug auf Kurzzeitschwankungen nachgewiesen und in weiteren Analysen bestätigt [46, 141]. Ein geringer Emissionsdivergenzwinkel sowie eine lange Lebensdauer unter moderaten Vakuumbedingungen sind ein weiterer Vorteil einer Diamantbeschichtung auf Si-Spitzen. Die Leistungen dieser Kathoden mit typischen Einsatzfeldstärken von  $2\ \text{V}/\mu\text{m}$  und Maximalstromdichten von  $3\ \text{mA}/\text{mm}^2$  befinden sich momentan schon im Bereich der Anwendungstauglichkeit (s. Kap. 2.5.2) sowohl für Feldemissionsdisplays (FEDs) als auch für Mikrowellenanwendungen. Obwohl die Messungen mit einfachen Diodenanordnungen vorgenommen wurden, können die angegebenen Werte als korrekt angesehen werden, da parasitäre Emission bei solch niedrigen Feldstärken nur selten auftritt.

In Wuppertal wurde außerdem an diamantbeschichteten Si-Strukturen gezeigt [28, 29, 121, 142], daß zum Erreichen hoher Stromdichten uniforme Spitzen benötigt werden, da andernfalls nur einer oder wenige Emittoren unter der Anodenfläche aktiv sind. Dies führt dann bei Strömen einiger  $10\ \mu\text{A}$  zu deren Zerstörung. Wie bei unbeschichteten Spitzen ist die Emissionsstärke näherungsweise von der geometrischen Feldüberhöhung der Mikrostruktur und somit vom Quotienten Höhe /Spitzenradius abhängig: Während beispielsweise von beschichteten  $10\ \mu\text{m}$ -Zylinderstrukturen im Durchschnitt ein  $E_{\text{on}}$  von  $115\ \text{V}/\mu\text{m}$  gemessen wurde, wiesen  $2.5\ \mu\text{m}$ -Spitzen ein  $E_{\text{on}}$  von  $72\ \text{V}/\mu\text{m}$  auf.

## 2.2 Theorie für Metalle

Die Injektion von Elektronen aus einem Metall in einen Isolator oder Halbleiter wird durch die Oberflächenbarriere limitiert. Die zugrundeliegende Physik der Feldemission, der thermionischen Emission und der thermionischen Feldemission wird im folgenden erläutert.

Die Potentialbarriere an der Grenzschicht Metall-Isolator (z.B. Vakuum) bzw. Metall-Halbleiter weist unter Berücksichtigung der Spiegelladungskorrektur einen in Abb. 2.3 dargestellt Verlauf auf mit

$$V(x) = \frac{e^2}{16 \epsilon_0 x} \quad e \times E \times x \quad \text{für } x > 0. \quad (2.1)$$

Durch die Spiegelladungskorrektur wird der ursprüngliche dreieckige Verlauf abgerundet und die ursprüngliche Barrierenhöhe  $B = \phi_M - \chi$  um

$$= \sqrt{e^3 E / 4 \epsilon_0} \quad (2.2)$$

verringert (Schottky-Effekt), wobei  $E$  das elektrische Feld und  $\chi$  die Elektronenaffinität des Halbleiters bzw. Isolators (s. Kap. 1.2.4) ist. Falls zusätzliche Raumladungen am Kontakt auftreten, beispielsweise

Ladungsverarmungszonen aufgrund von Blockkontakten, wird diese Korrektur zusätzlich modifiziert, wie beispielsweise in [165] ausführlich dargestellt.

Die zugehörige Stromdichte  $j$  für Tunnelprozesse durch die Potentialbarriere und die Emission über die Barriere können durch Berechnung des Integrals

$$j(E) = e \int_0^{\infty} D(W, E) v_x n(W, T) dW \quad (2.3)$$

wie in [165-167] bestimmt werden, wobei über alle Energiezustände  $W$  summiert wird. Hierbei stellen  $e$  die Elementarladung,  $D(W, E)$  die quantenmechanische Transmissionswahrscheinlichkeit,  $v_x$  die Geschwindigkeit der Elektronen in  $x$ -Richtung und  $n(W, T) dW$  die Elektronendichte im Energieintervall  $[W ; W+dW]$  dar. Es werden die drei Fälle der "Feldemission", "thermionische Emission" und "thermionische Feldemission" unterschieden (s. Abb. 2.3), die jeweils eine charakteristische Strom-Spannungs- bzw. Strom-Temperatur-Abhängigkeit aufweisen.

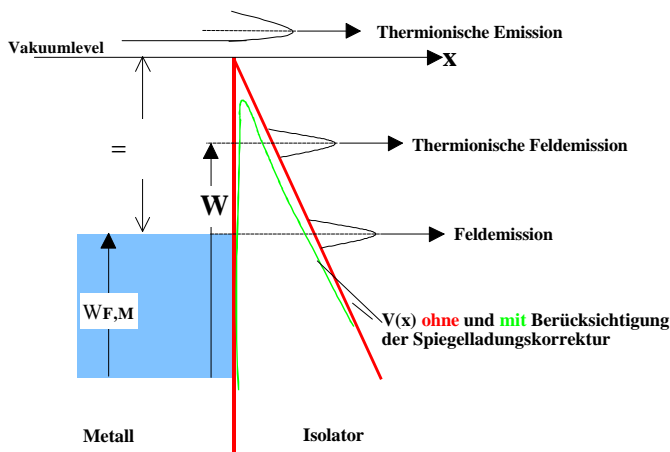


Abb. 2.3 Schematisches Energiebanddiagramm für die thermionische Emission, die thermionische Feldemission und die Feldemission. Dabei sind  $f_B$  die Barrierenhöhe an der Metall-Isolator-Grenzschicht,  $f_M$  bzw.  $W_{F,M}$  die Austrittsarbeit bzw. die Fermienergie des Metalls und  $c$  die Elektronenaffinität des Isolators (mit  $c=0$  im Vakuumfall).

### Feldemission

Bei im Vergleich zur Potentialbarrierenhöhe relativ niedriger Elektronentemperatur (die exakten Bedingungen für diesen Fall sind in [166] angegeben) ist der Integrand in (2.3) nur in der Nähe von  $W = E_{F,M}$  signifikant von 0 verschieden, da die Elektronendichte für  $W > E_{F,M}$  wegen  $n \propto \exp(-W/kT)$  gegen 0 geht. Für  $W < E_{F,M}$  sinkt außerdem die Tunnelwahrscheinlichkeit stark wegen der nun verbreiterten und höheren zu durchtunnelnden Barriere. Dieser Prozeß, bei dem die meisten Elektronen aus Zuständen nahe des Fermilevels des Metalls emittiert werden, wird Feldemission genannt. Nach einer umfangreichen Rechnung erhält man aus (2.3) mit  $\psi = (2m)^{1/2} / \hbar$ ,  $\hbar$  als Planck'sches Wirkungsquantum,  $m^*$  als effektive Masse,  $k$  als Boltzmannkonstante und  $A^* = 4 \pi^2 e m^* / h^3$  (Richardson-Konstante) für die Stromdichte

$$j(E, T, E_B) = \frac{A^* T^2 \exp(-2 E_B^{3/2} / 3eE)}{(E_B^{1/2} kT / eE) \sin(E_B^{1/2} kT / eE)} \quad (2.4)$$

Für niedrige Temperaturen  $\frac{1}{2}kT/(eE) \ll 1$  ergibt sich dann aus (2.4) eine temperaturunabhängige Strom-Spannungs-Charakteristik

$$j(E) = \frac{A^* \cdot e^2 \cdot E^2}{B \cdot \hbar^2 \cdot k^2} \cdot \exp\left(-\frac{2}{3e} \frac{B}{E}\right) \quad (2.5)$$

Die geringe quadratische Temperaturabhängigkeit aus (2.4) ist dabei über folgende Gleichung festgelegt [167], wobei  $s$  der Potentialbreite entspricht:

$$\frac{j(E, T)}{j(E, 0)} = 1 + \frac{3 \cdot 10^{-9} (s \cdot T)^2}{B} \quad (2.6)$$

Für die Feldemission durch einen Potentialwall der Höhe  $B = 2 \text{ eV}$  und Breite  $s = 2 \text{ nm}$  benötigt man beispielsweise zur Emission Felder von etwa  $1600 \text{ V}/\mu\text{m}$  und eine Temperaturerhöhung von  $0$  auf  $400 \text{ K}$  führt lediglich zu einer Stromerhöhung von  $10 \%$ .

Wird nun der spezielle Fall der Feldemission in das Vakuum, also  $B = M, \phi = 0$  sowie  $m = m^*$ , bei  $T = 0$  und unter Vernachlässigung der Bildladungskorrektur betrachtet, dann ergibt sich die Fowler-Nordheim-Formel

$$j(E) = \frac{AE^2}{M} \cdot \exp\left(-\frac{B}{M} \frac{3/2}{E}\right) \quad (2.7)$$

mit  $A = 1.54 \cdot 10^{11}$ ,  $B = 6.83 \cdot 10^3$ ,  $E$  in  $[\text{MV}/\text{m}]$  und  $j$  in  $[\text{nA}/\text{cm}^2]$ . Die Theorie zur Beschreibung der Feldemission von Metallen in das Vakuum wurde zuerst 1928 von Fowler und Nordheim hergeleitet [168]. Dabei wurde der Transmissionskoeffizient für die Dreieckspotentialbarriere durch Lösung der Schrödingergleichung und  $\int_{\psi} \psi(W, T) dW$  mit Hilfe der Sommerfeld-Theorie bestimmt [169]. Eine Berücksichtigung der Bildladung modifiziert Formel (2.7) leicht durch zwei zusätzliche Funktionen [166, 170].

Durch eine zusätzliche Veränderung der Formel (2.7) wird außerdem berücksichtigt, daß großflächige Metallkathoden lokal schon ab wenigen  $\text{V}/\mu\text{m}$  emittieren. Dies wird durch die Existenz von mikroskopischen Spitzen auf der Oberfläche erklärt, die das makroskopische Feld  $E$  um den Feldüberhöhungsfaktor  $\gamma$  vervielfachen können [171]. Ersetzt man entsprechend  $E$  durch  $\gamma E$  und führt eine effektiv emittierende Fläche  $S$  ein, dann ergibt sich für den Strom  $I$  aus der  $\gamma$ -modifizierten F-N-Formel

$$I(E) = \frac{AS}{M} \frac{E^2}{\gamma^2} \cdot \exp\left(-\frac{B}{M} \frac{3/2}{\gamma E}\right) \quad (2.7a)$$

### Thermionische Emission

Falls die thermische Energie der Elektronen  $W = kT > B(E)$  beträgt, werden diese oberhalb der Potentialbarriere emittiert. Dieser Prozeß wird "Felderhöhte thermionische Emission" oder "Schottky-

Emission" genannt. Mit der Transmissionswahrscheinlichkeit  $D(W,E) = 1$  in Formel (2.3) ergibt sich die Stromdichte zu

$$j = A^* T^2 \exp\left[-\frac{e\phi_B(E)}{kT}\right] \quad (2.8)$$

Auch hierzu wurden ausführliche Berechnungen, die auch die Fälle von Ladungsverarmungszonen an der Grenzschicht und effektive Massen sowie Phononstreuungen beinhalten, durchgeführt [165]. Für die Emission in das Vakuum mit  $\phi_B = \phi_M = 0$ ,  $m = m^*$  und bei Berücksichtigung der Bildladungskorrektur erhält man die Richardson-Schottky-Gleichung:

$$j = A^* T^2 \exp\left[-\frac{e\phi_M + \sqrt{e^3 E / 4}}{kT}\right] \quad (2.9)$$

mit  $A = 120 \text{ A/cm}^2 (\text{K})^{-2}$ . Im Gegensatz zur Feldemission zeigt die thermionische Emission eine starke Temperaturabhängigkeit mit  $\ln(j/T^2) \propto 1/T$  und dementsprechend einen Anstieg des Stroms um einige Größenordnungen für Temperaturerhöhungen von einigen 100 K.

### Thermionische Feldemission

Im mittleren Temperaturbereich zwischen Feldemission und thermionischer Emission tunneln die meisten Elektronen nahe eines Energieniveaus, das zwischen Fermienergie und Maximum der Potentialbarriere liegt. In diesem Fall sind zur Herleitung der Stromdichte andere Approximationen erforderlich [166, 172] und für die Stromdichte ergibt sich

$$j = \frac{E(kT)^{1/2}}{(2\pi)^{3/2}} \exp\left[-\frac{e\phi_B + \frac{E^2}{24(kT)^3}}{kT}\right] \quad (2.9)$$

mit den gering variierenden Funktionen  $\phi_B$  und  $t$ , die ebenfalls in [166] aufgelistet sind.

Um außerdem einen Eindruck zu geben, in welchen Feld-Temperatur-Bereichen die einzelnen Emissionsmodi dominieren, sollen abschließend einige Beispiele angegeben werden [166, 167]:

× Für 1 eV-Barrierenhöhe dominiert ab 230 K die Schottky-Emission.

× Für eine 3 eV Barrierenhöhe und  $T = 1000 \text{ K}$  liegt unter 0.6 GV/m reine Schottky-Emission und ab 3 GV/m reine Feldemission vor.

× Für eine 4.5 eV Barrierenhöhe wie bei Wolfram und  $T = 1700 \text{ K}$  (1000 K) liegt reine Schottky-Emission für  $E < 1.5$  (0.9) GV/m und reine Feldemission für Felder ab 3.8 (2) GV/m vor.

Kennzeichnend für die einzelnen Emissionsmodi sind neben den oben angegebenen  $j(E,T)$  Kennlinien insbesondere die Energiespektren (Anzahl der emittierten Elektronen in Abhängigkeit der Energie) [165, 166]. Im positivem Energieauftrag der Verlauf des Energiespektrums der Feldemission durch eine energetisch gespiegelte Maxwellverteilung charakterisiert, der thermionischen Emission durch eine Maxwellverteilung und der thermionischen Feldemission durch eine Gaußverteilung.

## 2.3 Theorie für Halbleiter

Die Theorie der Feldemission und thermionischen Feldemission von Halbleitern in das Vakuum wurde von R. Stratton [173, 174] ab Mitte der 50er Jahre entwickelt. Halbleiteremission ist, je nach



Verunreinigung, sowohl aus dem Leitungsband bei einer n-Dotierung als auch aus dem Valenzband bei einer p-Dotierung möglich (s. Abb. 2.4). Wie bei Metallen sind zur Emission üblicherweise elektrische Felder im GV/m-Bereich erforderlich. Allerdings sind die physikalischen Gegebenheiten und damit die Berechnungen erheblich komplizierter. Dies beruht vorwiegend darauf, daß zur Lösung von (2.3) die feldabhängige Elektronenaffinität  $\chi_s$  bzw. Fermienergie  $\epsilon_s$  (nicht zu verwechseln mit dem konstanten Fermilevel) an der Oberfläche berechnet werden müssen. Die Feldabhängigkeit der Größen wird durch das Eindringen des Feldes (typisch: 1  $\mu\text{m}$  für Halbleiter und 1 nm Metalle) und den damit verbundenen Raumladungen sowie Bandverbiegungen an der Oberfläche des Halbleiters verursacht und muß zusätzlich berechnet werden. In die Berechnung der I-U-Kennlinie gehen zudem die effektiven Elektronen- bzw. Lochmassen ( $m^*$  und  $m_p^*$ ), die Bulk-Fermienergie  $\epsilon_b$ , die Verunreinigungsniveaus (A und D), das Energiegap  $E_g$ , die dielektrische Konstante sowie die Temperatur ein. Lösungen müssen deshalb für den jeweiligen Halbleiter numerisch bestimmt werden.

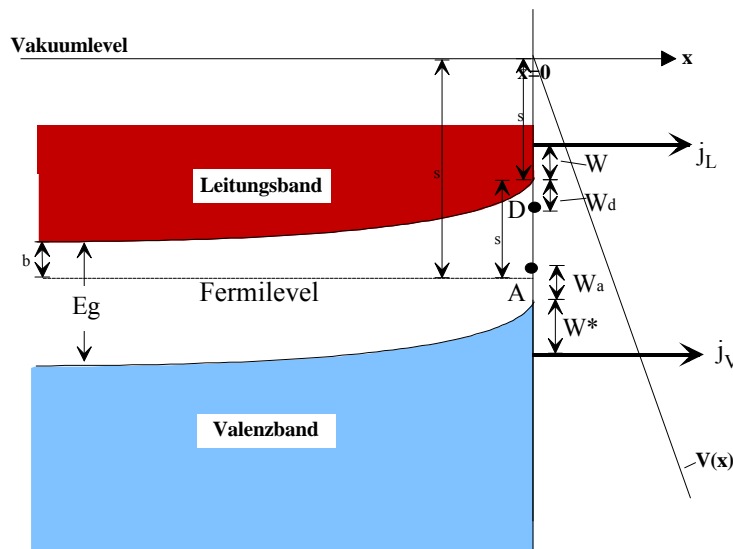


Abb. 2.4. Elektronen-Energiebanddiagramm einer Halbleiteroberfläche unter einem äußerem elektrischen Feld ohne Berücksichtigung des Schottky-Effekts [174].  $J_V$  bzw.  $J_L$  symbolisieren die Emission aus dem Valenz- bzw. Leitungsband. D und A stellen Donator- bzw. Akzeptoroberflächenniveaus dar.  $\chi_s$  ist die Elektronenaffinität und  $\epsilon_s$  die Austrittsarbeit an der Oberfläche, W bzw.  $W^*$  die Energie der Elektronen,  $E_g$  die Bandlücke und  $\epsilon_s$  bzw.  $\epsilon_b$  die Fermienergie an der Oberfläche bzw. im Bulk..

Die Kennlinien variieren stark für unterschiedliche Halbleiter sowie in Abhängigkeit des Emissionsbandes (Leitungs- oder Valenzband) und zeigen üblicherweise keine Fowler-Nordheim-Abhängigkeit mit  $\ln(j/E^2) \propto 1/E$ . Zudem weisen die Emissionen aus dem jeweiligen Band wiederum charakteristische Energiespektren auf [175].

Unter Berücksichtigung der Spiegelladung gilt für die Emission aus dem Valenzband [174]:

$$j = \frac{\chi_s m_p^* e^2 \hbar^2 E^2}{2m(\epsilon_s(E, T) + E_g) t^2(y)} \exp \left[ -\frac{4\sqrt{2m}}{3e\hbar E} (\epsilon_s(E, T) + E_g)^{3/2} \right] t(y) \quad (2.10)$$

wobei  $t(y)$  und  $\epsilon_s(y)$  tabellierte Funktionen sind. Falls feldabhängige Bandverbiegungen vernachlässigt werden können, wie beispielsweise für Diamant [176] oder Metalle zutreffend, stellt  $\chi_s$  eine Konstante dar. Dann liegt eine Fowler-Nordheim Abhängigkeit mit  $\ln(j/E^2) \propto 1/E$  vor.

Im Gegensatz zur Valenzbandemission weist die Emission aus dem Leitungsband eine starke Temperaturabhängigkeit auf, da die Elektronendichte am Minimum des Leitungsbands proportional zu

$\exp(-E_g/kT)$  ist. Die Berechnung der entsprechenden Formel für die I-U-Kennlinie wurde ebenfalls in [174] durchgeführt und bei nicht zu hohen Temperaturen gilt näherungsweise

$$j = c_1 \times T^2 \exp \left[ -c_2 \frac{(y) \times (s(E, T))^{3/2}}{E} \right] \times \exp \left[ -\frac{s(E, T)}{kT} \right] \quad (2.11)$$

wobei  $c_1$  und  $c_2$  materialabhängige Konstanten darstellen. Im Falle einer feldunabhängigen Fermienergie und bei konstanter Temperatur liegt dann eine  $\ln(j) \propto 1/E$ -Abhängigkeit vor.

Auf die Ergebnisse der in [174] behandelten thermionischen Leitungsbandemission soll aufgrund ihrer Komplexität im Rahmen dieser Arbeit nicht eingegangen werden.

## 2.4 Bisherige Modelle für Diamant

Die feldinduzierte Elektronenemission von Diamantschichten ist bisher nicht vollständig verstanden. Seit Anfang der 90er Jahre existieren Modelle zur Erklärung der FEE von nominell undotiertem, bordotiertem und stickstoffdotiertem Diamant. In diesem Unterkapitel werden die wichtigsten Modelle vorgestellt.

### 2.4.1 Injektion in das Leitungsband

Das inzwischen populärste Modell zur Beschreibung der feldinduzierten Elektronenemission von undotiertem und stickstoffdotiertem Diamant auf einem metallischem Substrat wurde aus dem MIV-Modell für Metall-Isolator-Vakuum-Anordnungen abgeleitet, das von R.V. Latham und Mitarbeitern bis 1986 entwickelt wurde [30]. Givargizov [177] bzw. Geis [31] und Mitarbeiter wendeten diese Theorie schließlich auf Diamant an.

Es wird vorausgesetzt, daß zwischen Metallsubstrat und elektrisch isolierendem Diamant ein Blockkontakt, wie in Abb. 2.5 dargestellt, vorliegt. Aufgrund des Eindringens des äußeren Feldes kommt es im Diamant zur feldinduzierten Bandverbiegung. Im Falle von Diamant mit substitutionell eingebautem Stickstoff bildet sich zudem eine Elektronenverarmungsregion an der Grenzschicht zum Metall aus, da Elektronen aus den Stickstoffzuständen des Diamants in das Substrat gelangen, um ein thermisches Gleichgewicht über einen Ausgleich der beiden Fermienergien herzustellen. Die Verarmungszone führt schließlich zu einer positiven Raumladung, somit zu einem zusätzlichen internen Feld, welches das ursprüngliche an der Grenzschicht verstärkt und letztlich zu einer stärkeren Bandverbiegung. Dieser Effekt wurde von Geis ausführlich erklärt [31].

Die Injektion von Elektronen in den N-dotierten oder in den undotierten Diamant geschieht nun via Feldemission (s. Kap. 2.2) vom Fermienergielevel des Substrats in das Leitungsband des Diamants. Hier thermalisieren sie zum Leitungsbandminimum (LBM), wo sie beim Transport bis zur Diamant-Vakuum-Grenzschicht verbleiben. Dort können die Elektronen aufgrund der geringen bzw. sogar negativen Elektronenaffinität und der daraus resultierenden niedrigen Potentialbarriere leicht in das Vakuum tunneln bzw. thermionisch emittieren. Alternativ zur Thermalisierung bis zum Leitungsbandminimum durch Streuung wird auch die Möglichkeit der Ausbildung von "Hot Electrons" nach Bayliss et al. [178]

für Diamant [177, 179] berücksichtigt. In diesem Modell geben die Elektronen ihre durch das elektrische Feld im Diamant erhaltene Energie nicht durch Stöße ab und befinden sich deshalb oberhalb des LBMs.

Letztlich liegt also ein Zwei-Barrieren (Interface, Oberfläche)-Mechanismus vor. Für undotierten Diamant wurde durch Berechnung der Transmissionskoeffizienten beider Barrieren gezeigt, daß selbst eine größtmögliche Vakuumpotentialbarrierenhöhe von 1.5 eV für einen Sauerstoffadsorbatabschluß mit  $\phi = +1.5$  eV im Vergleich zur Metall-Diamant-Barrierenhöhe vernachlässigt werden kann [180]. Dementsprechend ist die Feldemission am Metall-Diamant-Interface emissionslimitierend und die I-U-Kennlinie sollte eine Fowler-Nordheim Abhängigkeit mit  $\ln(I/U^2) \propto 1/U$  aufweisen.

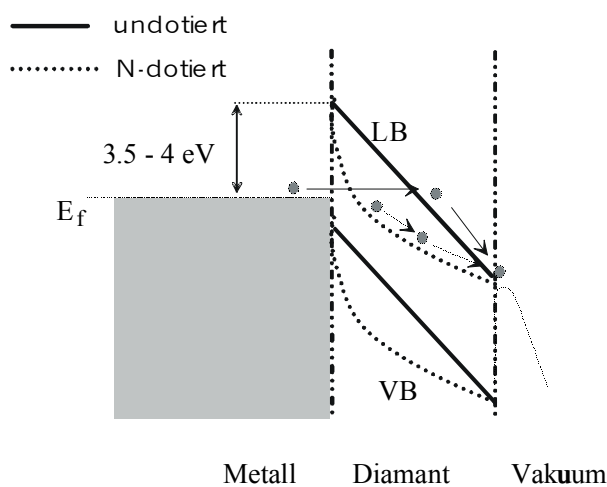


Abb. 2.5. Prinzip des Injektionsmodells. Elektronen tunneln vom metallischen Substrat in das Leitungsband (LB) des Diamants. Dort verbleiben die beim Transport bis zur Vakuumgrenzschicht und können dann leicht in das Vakuum emittieren. Das Energiebanddiagramm stellt eine Metall-Diamant-Vakuum-Anordnung mit und ohne N-Dotierung dar (VB = Valenzband). Das äußere elektrische Feld ist im Diamant um  $1/\text{Dielektrizitätskonstante} = 1/5.7$  verringert. Die Schottky-Barrierenhöhe beträgt typischerweise 3.5-4 eV, die Barrierenbreiten 5-10 nm [31]. Die limitierende Barriere für die FEE befindet sich an der Metall-Diamant-Grenzschicht.

Das Injektionsmodell scheint durch folgende experimentelle Resultate bestätigt zu werden:

Die I-U-Kennlinien für N-dotierten type Ib Diamant [131] und für undotiertes (getempertes) Diamantpuder auf Mo-Spitzen [181] wiesen eine F-N-Abhängigkeit auf.

Bei den gleichen Proben zeigten Energiespektren der feldemittierten Elektronen, daß diese vom Leitungsbandminimum aus emittiert werden [182] und daß im Diamant im Gegensatz zu reinen Mo-Spitzen eine feldinduzierte Bandverbiegung vorliegt [181].

Es wurde eine erheblich verstärkte Emission von N-dotiertem Diamant auf rauhen Substraten nachgewiesen [31, 131]. Dies wird durch eine geometrische Feldüberhöhung an der Grenzschicht erklärt und deren entscheidende Rolle somit belegt.

Allerdings liegen auch schwerwiegende Widersprüche bzw. Nachteile vor:

Die Injektion aus einem Metall in das Leitungsband eines undotiertem Diamant erfordert für  $j = 1$  mA/mm<sup>2</sup> bei vorausgesetztem  $\phi_B = 3.5$  eV,  $\phi = 0$  eV, Dielektrizitätskonstante  $\epsilon = 5.7$  und unter Berücksichtigung der Spiegelladungskorrektur nach Formel (2.5) interne Felder von ca. 1650 V/ $\mu$ m und deshalb Vakuumfelder von ca. 9400 V/ $\mu$ m. Im Vergleich zu den gemessenen Werten von 40 und 400 V/ $\mu$ m (s. Kap. 2.1, Tabelle 2.1) sind die kalkulierten Werte um den Faktor 24 bzw. 240 zu hoch.

Das elektrische Feld im Diamant sollte  $E_{\text{Dia}} = E_{\text{Vak}} / \beta$  mit  $\beta = 5.7$  betragen. Messungen an N-dotierten Diamant [131, 183] zeigten jedoch im Widerspruch zum Modell, daß  $E_{\text{Dia}} = 2.5 \text{ V}/\mu\text{m}$  deutlich größer als  $E_{\text{Vak}} = 0.2 \text{ V}/\mu\text{m}$  ist.

Die starke Temperaturabhängigkeit der feldinduzierten Elektronenemission von N-dotierten Filmen [184] kann nicht erklärt werden

Die mit der CVD-Herstellung verbundenen hohen Fremdphasenanteile in Substratnähe [185] und somit die zu erwartenden modifizierten elektronischen Eigenschaften von CVD-Diamant werden nicht berücksichtigt.

### 2.4.2 Oberflächenemission

Kathoden, bei denen die Emission von Elektronen in das Vakuum über eine Oberflächenemission verläuft, sind schon seit Jahrzehnten bekannt (siehe z.B. [186]). In jüngster Zeit wird von M.W. Geis und Mitarbeitern auch die feldinduzierte Elektronenemission von Diamant und diamantähnlichen Materialien in Zusammenhang mit der Oberflächenleitfähigkeit (s. Kap. 1.2.4) gebracht [183]. Das entsprechende Modell wurde 1998 erstmalig vorgeschlagen und basiert auf folgenden Annahmen.

- 1) An der Schnittstelle Metall-Halbleiter-Vakuum (MHV) liegt eine Feldüberhöhung vor. Dabei entsteht, wie in Kap. 2.4.1 erklärt, ein starkes Feld an der Grenzschicht zwischen N-dotiertem Diamant und einem Metall aufgrund der Ausbildung einer positiven Raumladung.
- 2) Ein Halbleiter mit NEA weist an der Grenzschicht zum Vakuum eine hohe Elektronenbeweglichkeit auf. Dies resultiert einerseits daraus, daß Elektronen aufgrund der Bildladungskraft in elektrostatischen Oberflächenzuständen 0.1-10 nm über der Oberfläche schwach gebunden sind. Andererseits können die Elektronen aus quantenmechanischen Gründen nicht durch die Oberflächen in das Leitungsband des Diamantbulks gelangen.

Der eigentliche Mechanismus funktioniert nach folgendem Prinzip (s. Abb. 2.6). Elektronen tunneln vom Metallsubstrat durch die Barriere an der MHV-Schnittstelle in die Oberflächenzustände des Diamants, da die Wahrscheinlichkeit für das Tunneln in das Vakuum aufgrund der um die Bindungsenergie der Oberflächenzustände höheren Barriere geringer ist. Schließlich werden sie entlang der Oberfläche zu hohen Energien beschleunigt und besitzen genügend Energie und können leicht in das Vakuum emittieren. Mit diesem Modell werden folgende experimentelle Resultate erklärt:

Ein direktes Auflegen eines fluoreszierenden Schirms als Anode auf die Oberfläche eines N-dotierten Diamanten mit Sauerstoff-Cäsium-Terminierung, die außerdem die NEA erhöht,

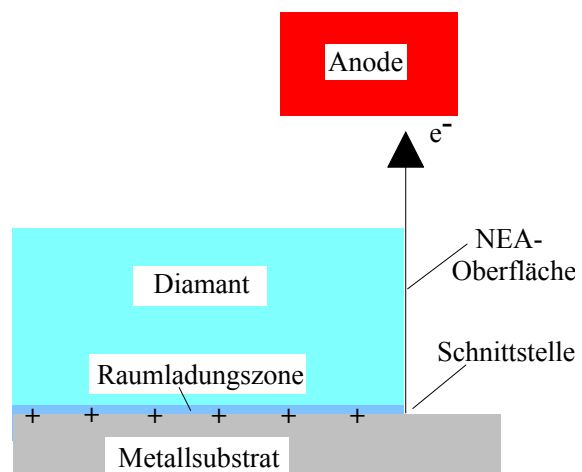


Abb. 2.6 Prinzip der Oberflächenemission von N-dotiertem Diamant [183]. Erklärung s. Text.

fürte zu Leuchterscheinungen, obwohl die dafür minimal erforderliche Energie 1 keV beträgt. Daraus wurde geschlossen, daß die Elektronen Energien im kV Bereich besitzen, bevor sie die Oberfläche verlassen. Experimente mit Hilfe eines Retarding-Field-Analyzers zeigten, daß die Elektronenenergien dem über dem Diamant abfallenden Potential bis auf wenige Prozent entsprechen. Bei der Emission wurde ein gelb-grünes Glühen der Diamantoberfläche beobachtet. Dies wurde damit erklärt, daß in den Diamant gestreute Elektronen den Stickstoff zum fluoreszieren anregen.

### 2.4.3 Emission aus dem Valenzband

Bordotierter Diamant weist, wie in Kap. 1.2.4 beschrieben, p-halbleitenden Charakter auf. Löcher (und somit Elektronen) können sich deshalb leicht durch den Diamanten bewegen und in das Substrat gelangen, da die Schottky-Barrierenhöhe bei lediglich 0.5-1 V [112] liegt. Außerdem ist der Spannungsabfall über der halbleitenden Diamantschicht (mit spezifischem Widerstand  $10^{-6} \mu\text{m}$ ) im Vergleich zum Schottky-Kontakt ( $R = 0.1$  für eine Fläche von  $1 \mu\text{m}^2$ ) vernachlässigbar. Von äußeren elektrischen Feldern wird der Halbleiter durch entsprechende Ladungsverschiebungen innerhalb der Debye-Länge abgeschirmt.

Das Modell für bordotierten Diamant [187, 188] beruht auf der Annahme, daß die Elektronen, wie in Kap. 2.3 dargestellt und aus Abb. 2.7 ersichtlich, aus den Zuständen in der Nähe des VBMS via Feldemission in das Vakuum gelangen. Die Barrierenhöhe errechnet sich aus  $= E_g + 4 \text{ eV}$  bis  $5 \text{ eV}$  und nach Strattons Theorie zur Feldemission von Halbleitern (Kap. 2.3) erhält man die Stromdichte  $j(E)$  nach Formel (2.10). Feldemission ist demnach wie bei Metallen ab elektrischen Oberflächenfeldstärken von 2000-3000 V/ $\mu\text{m}$  zu erwarten. Die experimentell üblicherweise gemessenen Werte von 15-50 V/ $\mu\text{m}$  [131, 187, 189] werden, wie bei Metallkathoden [133], durch lokal erhöhte Felder aufgrund einer mikroskopischen Oberflächenrauigkeit, z.B. Korngrenzen, erklärt. Berücksichtigt man außerdem noch, wie in [187] gezeigt, daß das VBM relativ zum Fermilevel unabhängig vom angelegten Feld ist, dann ist nach Kap. 2.3 eine Fowler-Nordheim Abhängigkeit mit  $\ln(I/E^2) \propto 1/E$  zu erwarten.

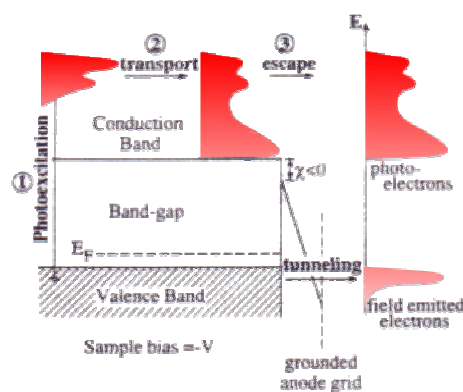


Abb. 2.7 Energiediagramm von p-dotiertem Diamant [187]. Bei genügend hohen Feldern und gleichzeitiger UV-Lichteinstrahlung liegt sowohl Feldemission als auch Photoemission vor. Aus der Energieverteilung der Photoelektronen wird die energetische Position der feldemittierten Elektronen bestimmt, die aus Zuständen nahe des Valenzbandmaximums stammen. Ihre Energieverteilung kann durch Strattons Theorie beschrieben werden.

Das Modell wird durch einige experimentelle Resultate an bordotiertem Diamant bestätigt:

Die  $I(E)$ -Kennlinie weist üblicherweise eine F-N-Abhängigkeit auf [131, 184, 189] und wies, wie nach Kap. 2.3 zu erwarten, zwischen Raumtemperatur und  $300^\circ\text{C}$  keine Temperaturabhängigkeit auf.

Mit Hilfe von simultanen Feldemissions- und Photoemissionsmessungen (siehe Abb. 2.7) wurde gezeigt, daß die feldemittierten Elektronen aus dem Valenzband stammen. Zudem kann deren Energieverteilung durch Strattons Theorie beschrieben werden.

#### 2.4.4 Defektbandemission

In diesem Modell für undotierten, aber halbleitenden Diamant von Huang und Mitarbeitern [190, 191] wird vorausgesetzt, daß in Diamantfilmen Subbänder innerhalb der Bandlücke existieren. Diese Bänder sollen aufgrund einer hohen Dichte von Defekten (z.B. Gitterleerstellen, s. Kap. 1.2.2) entstehen und erhebliche Ladungsträgerdichten aufweisen. Setzt man beispielsweise eine intrinsische Bandlücke von 0.5 eV zwischen zwei Subbändern voraus, so ergibt sich nach [188] eine Ladungsträgerkonzentration von  $2,3 \times 10^{15}/\text{cm}^3$ . Aufgrund der geringen Oberflächenbarriere für Elektronen aus diesen Zuständen kann die Feldemission schon bei sehr geringen Feldern einsetzen (siehe Abb. 2.8). Berechnet man die I-E-Kennlinien [191], so ergeben sich in Abhängigkeit des Abstands zwischen Minimum des hypothetischen Leitungsbands und dem Vakuumniveau = 0.1, 0.3 sowie 0.5 eV entsprechende Einsatzfeldstärken von ca. wenigen V/ $\mu\text{m}$ , 20 V/ $\mu\text{m}$  sowie 100 V/ $\mu\text{m}$ .

Messungen von Zhu und Mitarbeitern [127] wiesen 1995 tatsächlich nach, daß Diamant mit höheren Defektdichten am stärksten emittiert und erklärten dies ebenfalls durch Defektbandemission. Allerdings wurde eine solch starke temperaturabhängige Emission, die aus der temperaturabhängigen intrinsischen Ladungsträgerdichte und der geringen Oberflächenpotentialbarriere von  $< 0.5$  eV resultieren sollte, bisher nicht beobachtet.

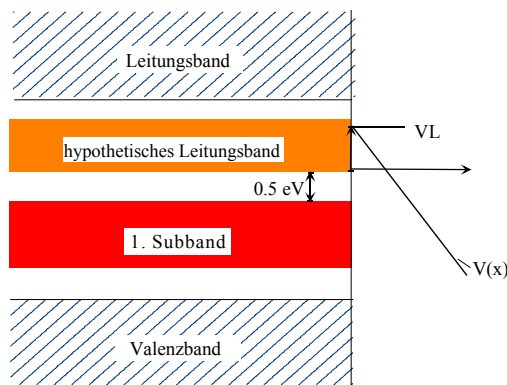


Abb. 2.8 Energiebanddiagramm von Diamant mit zwei Defektbändern innerhalb der Bandlücke. Die Elektronen sollen vom Minimum des hypothetischen Leitungsbands in das Vakuum emittiert werden. VL = Vakuumlevel,  $V(x)$  stellt das Vakuumpotential und  $f$  die Barrierenhöhe dar.

#### 2.4.5 Emission über graphitische Leitungskanäle

Dieses Modell für dielektrischen, polykristallinen Diamant basiert auf der Annahme, daß sich Elektronen vom Substrat-Diamant-Interface durch Leitungskanäle zur Grenzschicht Diamant-Vakuum bewegen. Der Mechanismus wurde bereits 1990 von C. Wang et al. [32] bzw. 1993 von N.S. Xu et al. [192] vorgeschlagen und von F. Lacher et al. [193, 194] detailliert diskutiert.

Die oben erwähnten Leitungskanäle sollen beispielsweise an Korngrenzen durch graphitische Einschlüsse gebildet werden. Die Kanäle werden als Spitzen in einer dielektrischen Diamantmatrix angesehen und erhöhen deshalb das äußere elektrische Feld geometrisch an der Grenzschicht

Leitungskanal-Vakuum bzw. Leitungskanal-Diamant. Dadurch sollen die Elektronen entweder direkt, wie in Abb. 2.9 gezeigt, in das Vakuum emittiert werden können, oder zunächst in das Leitungsband des Diamants und dann von dort aus in das Vakuum. Aufgrund von hohen Stromdichten sollte es außerdem zu einem lokalen Aufheizen einzelner Kanäle im Diamant, zu einer Graphitisierung und letztlich zu einer irreversiblen Verstärkung der Emission kommen. Die oftmals nach FEE-Strömen im Experiment beobachtete Kraterbildung wird mit dem Aufheizen der Kanäle und einer damit verbundenen Verdampfung der Oberfläche erklärt.

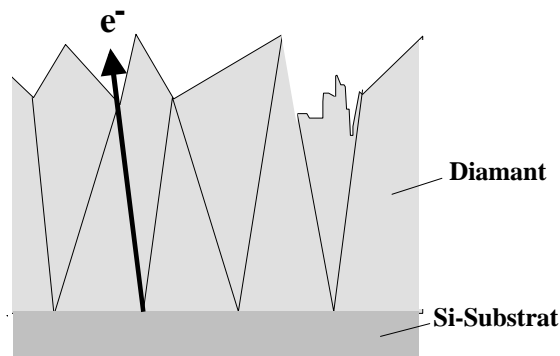


Abb. 2.9 Schematisches Diagramm des FEE-Prozesses über Leitungskanälen an den Korngrenzen von polykristallinem Diamant [194] (weitere Erklärung s. Text).

## 2.5 Vakuummikroelektronische Anwendungen

### 2.5.1 Funktionsweise und Anwendungen herkömmlicher Feldemissionsarrays

Feldemissionsarrays (FEAs) bestehen aus typischerweise einigen 100-1000 Molybdän- oder Siliziumemittern in  $\mu\text{m}$  oder sub- $\mu\text{m}$  Größe sowie mit üblicherweise scharfer Spitze (z.B. Spindt-Type [11]) und sind in den letzten zwei bis drei Jahrzehnten populär geworden [12, 13]. Ihr Funktionsprinzip wird durch Abb. 2.10 verdeutlicht. Auf einer Basisplatte befinden sich in regelmäßigen etwa 1 bis 10  $\mu\text{m}$ -großen Abständen Mikrospitzen, zwischen denen Isolatoren mit Metallabschluß als Steuer (Gate)-Elektrode aufgebracht wurden. Das aus dem positiven Potential der Steuerelektrode resultierende elektrische Feld beträgt an der Spitze der Mikrostruktur aufgrund deren geometrische Feldüberhöhung einige GV/m. Dadurch werden die für die Feldemission erforderlichen elektrischen Felder erreicht und die Stromstärke wird über die Gatespannung eingestellt. Man erhält so letztlich eine hohe Anzahldichte (typisch  $10^7/\text{cm}^2$ ) "relativ" uniform emittierender Elektronenquellen auf bis zu einigen  $100\text{ cm}^2$  großen Kathoden.

FEAs sollen zukünftig hauptsächlich in flachen Feldemissionsdisplays mittlerer Größe eingesetzt werden [25, 143], die in den nächsten Jahren auf dem augenblicklich jährlich 40-50 Milliarden \$ umfassenden Displaymarkt [14] erscheinen und insbesondere zu den LCDs (Liquid Crystal Displays) in Konkurrenz treten. Einige Dutzend, vorwiegend amerikanische (z.B. Motorola, Raytheon, Candescent) und asiatische (Fujitsu, Sony, Samsung) Unternehmen, forschen an der Verwirklichung von FEDs [12, 14, 25, 143]. Prototypen mit Diagonalenlängen von 3-7 inch werden bereits hergestellt. Als zukünftiger Markt werden hauptsächlich Monitore für feststehende oder transportable Computer und viele spezielle

installierte Anwendungen, z.B. Displays für Autos, Flugzeuge, Bildtelefone, Nachtsichtgeräte usw., angesehen [14, 144, 145]. Gegenüber den etablierten Kathodenstrahlröhren bzw. der LCD-Technik zeichnen sich FEDs vor allem durch eine geringe Tiefe, einen geringeren Leistungsverbrauch, stärkere Helligkeit, höheren Kontrast, höhere Auflösung und großen Blickwinkel aus [12, 14]. Die Funktionsweise von FEDs und die Herstellung der FEAs wird sowohl von einzelnen Herstellern im Detail [146-149] als auch von populärwissenschaftlichen Zeitschriften [14, 150-152] beschrieben. Im Prinzip (siehe Abb. 2.11) wird jedem Phosphorpixel auf der Frontplatte ein Array aus einigen hundert bis tausend Emittern zugeordnet. Ein Pixel ist definiert durch die Schnittmenge einer Kathodenspalte und einer Gate-Reihe (Matrix-Ansteuerung). Üblicherweise werden sowohl die Arrays als auch der Phosphor auf versiegelten Glasplatten aufgebracht. Der Druck in einem FED beträgt typischerweise  $10^{-6}$  mbar. Die feldemittierten Elektronen werden dann in Richtung des mit ITO beschichteten Phosphor beschleunigt, der, je nachdem ob Niederspannungs- oder Hochspannungsphosphore verwendet werden, üblicherweise auf positivem Potential von einigen 100 bzw. einigen 1000 V liegt. Dort erzeugen sie über den Kathodolumineszenzeffekt Licht im sichtbaren Bereich, wobei die Helligkeit über die Stromstärke und somit die Gatespannung gesteuert wird. Oftmals wird zur Verbesserung der Emissionsuniformität und zur Vermeidung von Kurzschlüssen eine resistive Schicht zwischen die Mikrospitzen und die Basisplatte aufgebracht [153].

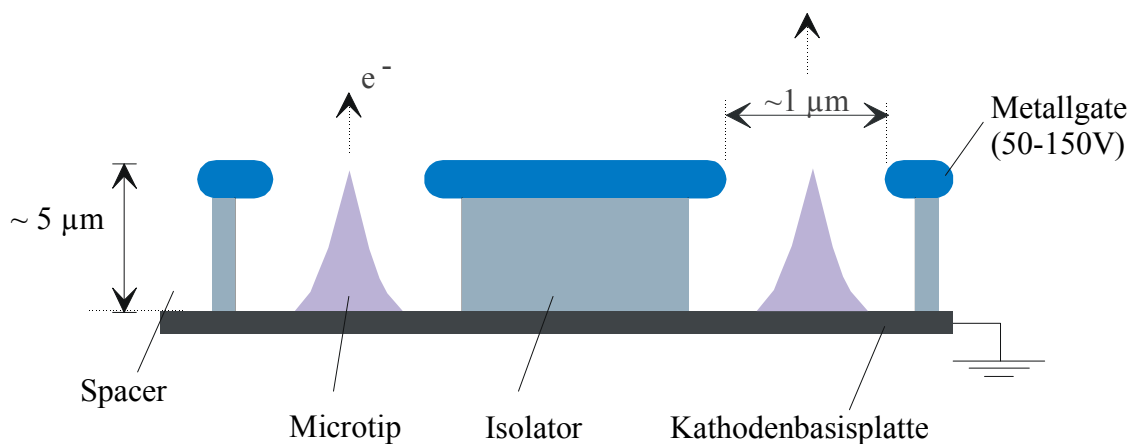


Abb. 2.10 Funktionsprinzip eines Feldemissionsarrays (Erklärung s. Text).

Die Durchsetzbarkeit von FEDs auf dem Flachbildschirmmarkt hängt insbesondere davon ab, ob es gelingt, Kathodenmaterialien herzustellen, die den hohen Anforderungen an ein solches Device (s. Kap. 2.5.2) entsprechen. Leichter zu lösen sind andere Probleme, wie die Herstellung von Niederspannungsphosphoren, die vor allem effizient und stabil bei einigen 100 V Licht erzeugen sollen [14, 147, 149, 154], sowie die Aufladung der Spacer, die zu einer Defokussierung des Elektronenstrahls [155] bzw. sogar zu Überschlägen und damit zur Zerstörung von Pixeln führen kann.



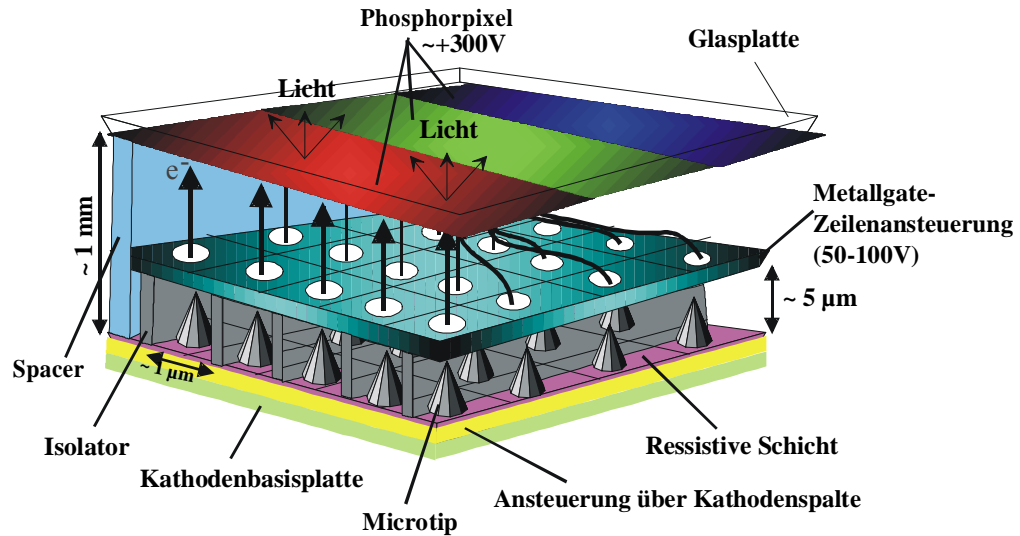


Abb. 2.11 Prinzip eines Feldemissionsdisplays auf Basis von Mikrospitzen-Arrays (Erklärung s. Text).

Neben dem Einsatz von FEAs in zukünftigen FEDs ergeben sich noch eine Reihe von anderen Verwendungsmöglichkeiten. Hochfrequenzgeräte, insbesondere Mikrowellenverstärker [1] und Mikrowellengeneratoren [2], stellen das zweite größere Anwendungsgebiet von FEAs dar. Für beide Geräte werden gepulste Elektronenpakete im GHz-Bereich benötigt, die ihre Energie an einen Hohlraumresonator abgeben. Bei Verwendung der üblichen thermischen Elektronenquellen muß der zunächst kontinuierliche Elektronenstrahl erst gebündelt werden (siehe z.B. [156]). Dies erreicht man beispielsweise mit Hilfe eines Resonators und anschließendem Laufräum, wodurch der zunächst geschwindigkeitsmodulierte Elektronenstrahl in einen dichtemodulierten überführt wird. FEAs erzeugen solch vorgebündelte Elektronenstrahlen direkt an der Kathode durch Ansteuerung mit einem HF-Feld. In diesem Fall können die Elektronen ihre Energie direkt an einen Hohlraum abgeben [2, 157] wie in Abb. 2.12 anhand eines Beispiels erläutert.

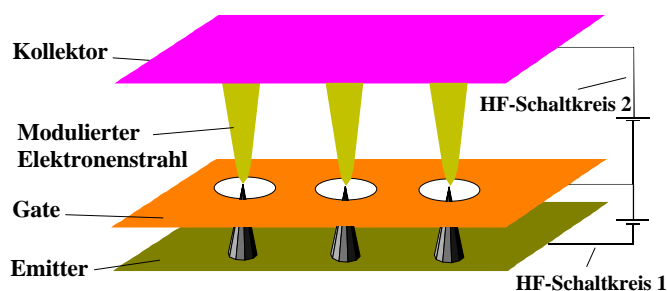


Abb. 2.12 Prinzip einer elektromagnetischen Wellenverstärkung [2]. Der modulierte und gebündelte Elektronenstrahl aus einem FEA tritt mit der elektromagnetischen Welle eines strahlenden HF-Schaltkreises in Wechselwirkung.

Feldemissionsbasierte Mikrowellenleistungsverstärker-Prototypen mit 4 mW Ausgangsleistung (Zielvorgabe 50 W) werden bereits realisiert [115]. Einige Forschungseinrichtungen [158] und Unternehmen wie SRI International [159], MIT Lincoln Laboratory [160] oder NEC [161] forschen auf diesem Gebiet. Inwieweit die neue Technologie zukünftig konkurrenzfähig sein wird, beispielsweise im Vergleich zu kommerziellen Wanderfeldverstärkern, hängt in erster Linie davon ab, ob es gelingt, feldemissionsbasierte Elektronenkanonen für hohe Ströme von einigen 100 mA herzustellen [162, 163].

Hierbei liegen bereits erste vielversprechende Resultate vor [159, 161].

Neben den beiden oben beschriebenen Hauptanwendungsgebieten zeichnen sich außerdem viele kleinere Bereiche ab, in denen FEAs eingesetzt werden können. Dazu zählen Flachlampen [3], Druck- und Magnetsensoren [4, 5], tragbare Röntgenquellen [6], die Elektronenmikroskopie [7] und -lithographie [8, 9] sowie Hochspannungsschalter [122].

### 2.5.2 Anforderungen an Feldemissionsarray und Basismaterial

Die Anforderungen an FEAs hängen deutlich vom Einsatzgebiet ab. In diesem Kapitel werden die Anforderungen an FEAs für Feldemissionsdisplays [13-18] und Hochfrequenzgeräte [15, 18, 19] zusammengefaßt. Die erforderlichen Parameter für die anderen in Kap. 2.5.1 genannten Anwendungsgebiete sind in [15] aufgelistet. Generelle Voraussetzungen für die Verwendung von FEAs in der FED- bzw. HF-Technologie sind

- Kompatibilität mit einer kostengünstigen Mikrofabrikationstechnologie,
- Reproduzierbare Herstellung von Emissionsstellen,
- geringe Größe.

Außerdem werden, je nach Anwendung, verschiedene Anforderungen an die folgenden Parameter gestellt:

- Uniformität der Emission über die Kathodenoberfläche,
- Steuerspannung-Hub,
- erreichbare Stromdichte,
- Lebensdauer (Stabilität der I-U-Kennlinie),
- Kapazität.

Für FEDs werden FEAs mit exzellenter Uniformität der Stromdichte, die eine laterale Variation von höchstens einigen wenigen Prozent über die große Kathodenoberfläche aufweisen, benötigt. Um dies zu ermöglichen, sollte das Basismaterial Emitterdichten  $10^5/\text{cm}^2$  aufweisen. Zudem dürfen die Steuerspannungen des Arrays einen Maximalwert von etwa 100 V nicht überschreiten, da die elektronischen Komponenten in diesem Spannungsbereich preiswerter sind. Dafür sind relativ steil verlaufende I-U-Kennlinien vorteilhaft. Damit der Abstand Steuerelektrode-Emitter aufgrund der damit verbundenen Kurzschlußgefahr nicht zu klein gewählt werden muß, sollte die Einsatzfeldstärke des emittierenden Basismaterials außerdem maximal 10 V/ $\mu\text{m}$  betragen. Zusätzlich müssen die Kathoden eine lange Lebensdauer von einigen 10000 Betriebsstunden garantieren. Die Anforderungen an die Maximalstromdichte sind dagegen mit 100  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  relativ gering.

Im Gegensatz dazu werden für HF-Anwendungen, beispielsweise für Klystrodenverstärker, Ströme von einigen 100 mA von  $\text{mm}^2$ -großen Kathoden stabil über längere Zeiträume benötigt. Die Kapazität der Anordnung und die Ansteuerspannung sollten so gering wie möglich sein, um die erforderlichen GHz-Frequenzen zu ermöglichen. Die Uniformität ist dabei nicht von entscheidender Bedeutung.

### 2.5.3 Nachteile herkömmlicher Feldemissionsarrays

Wie in Kap. 2.5.2 beschrieben, werden für die FED- und Mikrowellenanwendungen FEAs mit niedrigen Steuerspannungen benötigt. Dies erfordert stark feldüberhöhende und somit scharfe (üblicherweise Mo- oder Si-) Mikrostrukturen mit Spitzenradien im nm-Bereich und geringe Abstände zur Steuerelektrode von üblicherweise einigen 100 nm. Die damit verbundenen Nachteile wirken sich gravierend auf die Stabilität der Emission und somit auf die Lebensdauer aus. Die Instabilitäten stellen sowohl für FED- als auch für Mikrowellenanwendungen die zur Zeit grundlegenden Probleme dar [19, 20] und werden durch kontinuierlichen Ionenbeschuß, Überschläge und/oder Verunreinigungen durch das Restgas verursacht. Dies wird im folgenden erklärt.

Schon bei relativ geringen Stromdichten kann der Beschuß der Kathode mit Ionen des Restgases zu einem Abstumpfen der empfindlichen Spitzen und damit zu einer unerwünschten zeitlichen Drift der Emissionseigenschaften [12] führen. In einem FED verschlechtert sich dadurch die Helligkeitsuniformität.

Überschläge können ebenfalls zu einem Abstumpfen oder sogar zu einer lokalen Zerstörung der Spitzen führen [12, 19]. Das verursacht lokal eine Verringerung oder Eliminierung der Emission. Überschläge werden durch moderaten Ionenbeschuß aus dem Restgas erklärt, der zu nanometergroßen Erhöhungen auf dem Emitter führt. Diese Stellen emittieren ihrerseits besonders stark und verursachen den Überschlag, teilweise schon bei relativ geringen Stromdichten [19]. In FEDs fallen dann ganze Pixelbereiche aus, während sich in einem Mikrowellengerät die Leistung verringert.

Die FEE ist von der Oberflächenpotentialbarriere abhängig, da die Mikrostrukturen aus metallischen bzw. halbleitenden Materialien bestehen (s. Kap. 2.2 und 2.3). Deshalb beeinflussen Adsorbate die Emissionseigenschaften stark. Dieses Phänomen wurde beispielsweise von T. Habermann ausführlich in seiner Dissertation behandelt [29]. Absorptionen von Restgasatomen auf der Emitteroberfläche, insbesondere bei Beteiligung des aggressiven Phosphors, können deshalb ebenfalls zu zeitlich instabilen Emissionseigenschaften und damit zu einer Limitierung der Lebensdauer führen [21-24].

Neben den Stabilitätsproblemen weisen die Mikrostrukturen einen weiteren gravierenden Nachteil auf. Aufgrund der komplizierten Herstellung der FEAs (siehe z.B. [147]), die u.a. eine Lithographietechnologie im  $\mu\text{m}$  oder sub- $\mu\text{m}$  Bereich erfordert, sind solche Kathoden teuer und die erreichbaren Kathodenmaße begrenzt [17].

### 2.5.4 Motivation für die Herstellung von Diamant- und diamantbeschichteten Kathoden

Aufgrund der Nachteile herkömmlicher FEAs im Zusammenhang mit der Emissionsstabilität (Kap. 2.5.3) und der schwierigen Herstellung wird intensiv an Alternativen geforscht. Dabei zeichnen sich zwei Lösungswege ab.

- 1) Um die Emissionsstabilität zu verbessern, werden die Spitzen mit gegenüber Ionenbeschuß resistenten Materialien wie Diamant [27-29] bzw. amorphem Kohlenstoff [164] oder Carbiden wie ZrC [19] beschichtet.

2) Um die Herstellungskosten zu verringern wird versucht, stark emittierende Materialien auf Kohlenstoffbasis, insbesondere Diamant, amorphen Kohlenstoff, Graphit und Nanoröhren, zu entwickeln [2, 25]. Dadurch lassen sich im Gegensatz zu den herkömmlichen Triodenkonfigurationen einfachere und preiswertere Diodenanordnungen verwirklichen. Abb. 2.13 stellt das Prinzip eines solchen FEDs dar. Prototypen dieser FED-Modifikation werden bereits hergestellt, beispielsweise ein 4 inch Display auf Graphitemitterbasis [26] von Samsung.

Die Forschung an Diamant als zukünftiges Kathodenmaterial erscheint aus vielerlei Gründen sinnvoll. Einerseits weist er extreme Eigenschaften (s. Kap. 1.2) auf, die ihn als besonders geeignetes Kathodenmaterial erscheinen lassen und im folgenden aufgelistet sind:

Aufgrund seiner Härte und des damit verbundenen Resistenz gegenüber Ionenbombardements sind sehr stabile Emissionseigenschaften zu erwarten. Dies ist insbesondere auch von isolierendem Diamant zu erwarten, wenn die für die Elektronen relevante Potentialbarriere nicht an der Oberfläche vorliegt (s. Kap. 2.4). Dann sollten sowohl Adsorbate als auch ein Ionenbeschuß die Emission nur gering beeinflussen.

Aufgrund seiner thermischen Leitfähigkeit sollte das Material mit hohen Strömen belastbar sein.

Diamantschichten sind einfach und preiswert mittels CVD-Verfahren herzustellen.

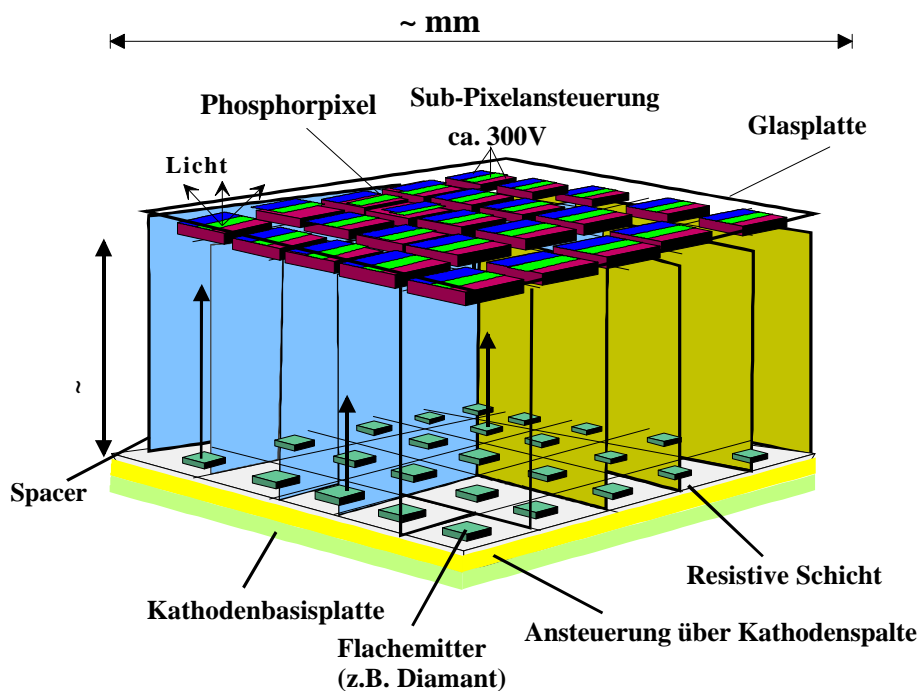


Abb. 2.13 Prinzip eines FEDs in Diodenkonfiguration. Jedem Pixel (ca.  $600 \times 600 \mu\text{m}^2$ ), der jeweils isoliert ist und aus drei Subpixeln (rot, grün, blau) besteht, ist eine Emittierfläche in etwa der gleichen Größe zugeordnet. Eine Steuerspannung von etwa 300 V liegt zwischen Pixel und Kathode an.

Andererseits zeigen Ergebnisse von Feldemissionsuntersuchungen an Diamant, daß er im Falle einer Beschichtung von Mikrospitzen sowohl eine stabilisierende als auch eine emissionsverstärkende

Wirkung im Vergleich zu unbeschichteten Spitzen aufweist (s. Kap. 2.1). Sowohl für polykristalline und undotierte als auch für p-dotierte Diamantflachfilme liegen die intrinsischen Einsatzfeldstärken allerdings bei einigen  $100 \text{ V}/\mu\text{m}$  und sind damit für Anwendungen viel zu hoch. Es scheint aber möglich zu sein, daß die Emission noch deutlich verstärkt werden kann, wie beispielsweise bei n-dotiertem Diamants gemessen wurde (s. Kap. 2.1). Ein solch preiswertes sowie stark und stabil emittierendes Kathodenmaterial wäre die attraktivste Lösung. Grundlage für seine Herstellung ist jedoch ein Verständnis der intrinsischen Feldemission, auf deren Basis eine gezielte Entwicklung möglich sein könnte. Letzteres motiviert die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zum Verständnis des intrinsischen Mechanismus der FEE von isolierendem CVD-Diamant.

### 3. Analysesysteme und Meßtechnik

In diesem Kapitel werden die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Meßsysteme und -techniken beschrieben. Dazu zählt insbesondere das Ultra-Hoch-Vakuum (UHV)-Oberflächenanalyzesystem mit integriertem Feldemissionsrastermikroskop (FERM), dessen Ortsauflösung verbessert wurde. Abschließend werden noch die extern vorgenommenen Untersuchungsmethoden erläutert.

#### 3.1 Feldemissionsrastermikroskop in der UHV-Analysekammer

Ein Schwerpunktthema dieser Arbeit sollten FEE-Messungen mit einer lateralen Ortsauflösung im sub- $\mu\text{m}$ -Bereich sein. Dies war aufgrund der auf  $2\ \mu\text{m}$  limitierten Ortsauflösung des FERMs bisher nicht möglich. Zur Steigerung der Ortsauflösung wurde das FERM deshalb im Rahmen dieser Arbeit mit einer neuen Methode zur Abbildung der Feldemission erweitert.

Da die Meßapparatur bereits in [195] und [29] detailliert beschrieben wurde, sollen in diesem Unterkapitel nach einer kurzen Erläuterung des funktionellen Aufbaus und der Funktionsweise sowie der Standardmeßmethoden des Systems insbesondere die Vorüberlegungen, die experimentelle Realisierung sowie die Resultate bezüglich der Verbesserung des FERMs präsentiert werden.

##### 3.1.1 Aufbau und Funktionsweise

Das UHV-Oberflächenanalyzesystem wurde in Wuppertal im Rahmen einer Dissertation von E. Mahner [195] nach dem Vorbild der Apparatur von Ph. Niedermann [196] aufgebaut und in den Folgejahren erweitert. Die UHV-Anlage (Escalab MK2, Fisons Instruments) ist in Abb. 3.1 dargestellt. Sie besteht aus einer Analysekammer und einer Präparationskammer, die hauptsächlich zum Einschleusen von Proben dient.

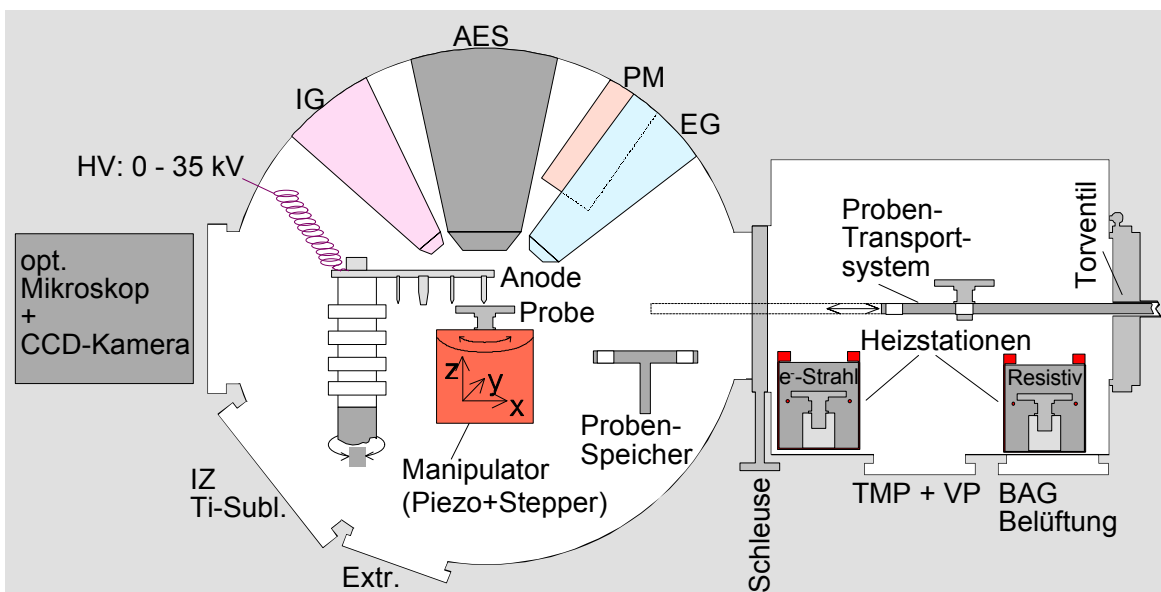


Abb. 3.1. Analysekammer mit FERM, Rasterelektronenmikroskop, Augerelektronenspektrometer sowie Ionenkanone und die Präparationskammer mit Proben transportsystem sowie Elektronenstrahl- und resistiver Heizstation. Zur Erläuterung siehe Text.

Die Präparationskammer wird mittels einer Turbomolekularpumpe (TMP) und einer Drehschieberpumpe als Vorpumpe (VP) evakuiert und erreicht einen Basisdruck von  $10^{-9}$  mbar. Der Druck wird mit einer Bayard-Alpert-Röhre (BAG) bestimmt. Mit Hilfe der Präparationskammer können Proben in die Analysechamber transportiert werden, ohne deren Vakuum zu brechen. Außerdem ist es möglich, Proben wahlweise mit Hilfe einer wassergekühlten Elektronenstrahlheizstation (Eigenbau, [195, 197]) bis  $2000^{\circ}\text{C}$  oder mit einer resistiven Heizstation (Spezialanfertigung, Kammrath & Weiss) bis  $1400^{\circ}\text{C}$  unter Vakuumbedingungen zu tempern. Die Temperatur wird bei der letzteren mit einer PID-Regelung (Kompaktregler 8100, West) in Verbindung mit einem Thermoelement auf  $\pm 1$  K eingestellt bzw. bestimmt. Die Temperatur der Elektronenstrahlheizstation kann über deren Spannungsversorgung auf etwa  $\pm 50$  K eingestellt werden und wird mit einem Pyrometer außerhalb der Kammer bestimmt.

Die Evakuierung der Analysechamber erfolgt über eine Ionenzerstäuber(IZ)-Pumpe auf einen Basisdruck von ca.  $10^{-10}$  mbar. Eine Titansublimationspumpe wird nur während des und kurz nach dem Ausheizen der Analysechamber benutzt. Der Druck wird mit einer Extraktorröhre bestimmt. In die Analysechamber integriert sind ein FERM, ein Rasterelektronenmikroskop, ein Augerelektronenspektrometer [133] mit seinen Hauptkomponenten Elektronenkanone (EG) und hemisphärischen Energieanalysator (AES), sowie eine Ionenkanone (IG) [29]. Insbesondere das FERM und das Rasterelektronenmikroskop wurden für diese Arbeit verwendet und werden im folgenden beschrieben.

Das Feldemissionsrastermikroskop besteht hauptsächlich aus einem xyz-Manipulatorsystem und Anoden einschließlich Halter, wie in Abb. 3.2 dargestellt, sowie einer externen, geregelten Hochspannungsversorgung. Der Manipulator dessen Erweiterung mit Piezotranslatoren in Kap. 3.2.2 beschrieben wird, umfaßt drei Linearverschiebetische, die über Schrittmotoren (Schrittweite: 63.5 nm) eine xyz-Positionierung der Probe ermöglichen. Er weist einen maximalen Hub von 25 mm, eine Reproduzierbarkeit in eine Bewegungsrichtung von ca.  $1\ \mu\text{m}$  und ein mechanisches Spiel von ca.  $5\ \mu\text{m}$  auf. Die Probe ist in einem Halter fixiert, unter dem eine Heizfolie (HK5569R35.2L20B, Telemeter Electronic) befestigt wurde. Diese Anordnung erlaubt FEE-Analysen bei Temperaturen bis  $100^{\circ}\text{C}$ , die mit einem Thermoelement (PT 100) gemessen werden. Über der Probe befindet sich eine der wählbaren Wolframanoden mit mikroskopischen bis mm-großen Spitzenradien  $r_{\text{Anode}}$ , die an einer drehbaren Platte befestigt sind. Die mikroskopischen Anoden werden mittels elektrolytischem Ätzen (s. auch Kap. 3.1.3) hergestellt. Eine parallele Ausrichtung zwischen der xy-Verschiebeebe und der Probenoberfläche, die bei Rastermessungen für konstante Elektrodenabstände erforderlich ist, wird durch eine Kippung des Probenhalters erreicht, der dazu in einer sphärischen Titanpfanne gelagert ist. Über ein externes, langreichweitiges optisches Mikroskop erfolgt die Grobbestimmung des Elektrodenabstands  $d$  mit einer Genauigkeit von ca.  $5\ \mu\text{m}$ . Die Hochspannung  $U$  (0 bis 35 kV bei max. 100  $\mu\text{A}$  oder -0.5 bis 2.5 kV bei max. 20 mA) kann sowohl konstant an die Wolframnadeln angelegt werden als auch mit Hilfe einer speziellen Regelung stromabhängig gesteuert werden. Dann adaptiert die Regelung die Spannung im Falle eines sich ändernden "virtuellen" Widerstands des Feldemitters innerhalb von wenigen ms so, daß

ein konstanter Stromfluß, z.B. im nA-Bereich, garantiert wird (U-Adaptionsmodus). Der Strom wird mit Hilfe eines Elektrometers (Keithley 610 C) bestimmt.

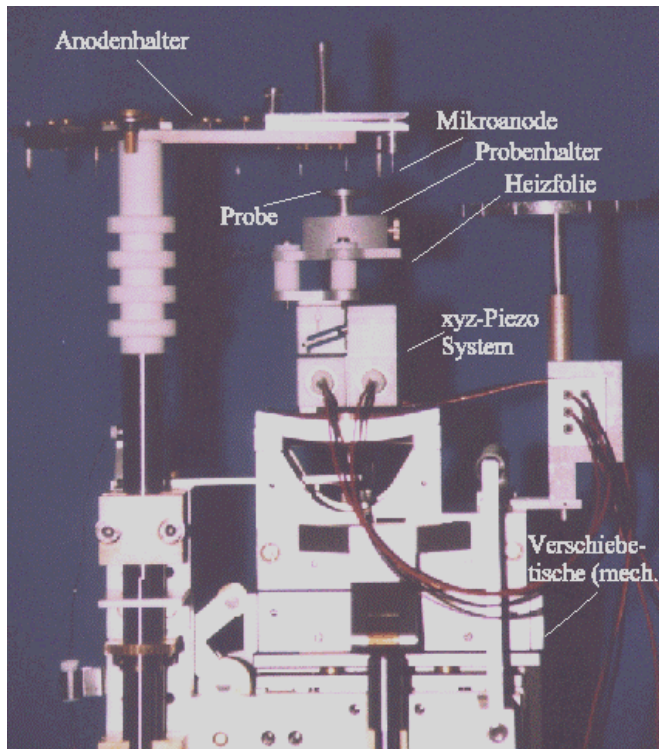


Abb. 3.2 Photographie des mit einem Piezo-Blocktranslatersystem (s. Kap. 3.1.3) erweiterten FERMs. Zur Erläuterung siehe Text.

Das integrierte Rasterelektronenmikroskop besteht im wesentlichen aus einer Elektronenkanone ((EG), LEG 200, Fisons Instruments), dem Photomultiplier (PM) und der entsprechenden Elektronik. Im Prinzip rastert der Elektronenstrahl (Energie: 10 keV) aus der EG die Probenoberfläche ab und die Intensität der erzeugten Sekundärelektronen (typische Energie bis 10 eV) wird in Abhängigkeit der xy-Position aufgetragen. Bei konstanten elektronischen Oberflächeneigenschaften wird dann lediglich die Morphologie abgebildet. Sowohl die Ansteuerung des Elektronenstrahls als auch die Datenverarbeitung wird mittels einer geeigneten Software (TIFF-Scan, PMS Herne) und entsprechender Hardware durchgeführt. Die bisher erreichte Ortsauflösung liegt bei ca. 0.5  $\mu\text{m}$ .

### 3.1.2 Standardmeßmethoden

Für die verschiedenen quantitativen Analysen der feldinduzierten Elektronenemission mit dem FERM, die weiter unten erklärt werden, ist u.a. die Kenntnis der elektrischen Feldstärke auf der Probenoberfläche erforderlich. Auf deren Berechnung soll deshalb zuerst eingegangen werden.

Das elektrische Feld  $E_{\text{Max}}$  im Vakuum an der Oberfläche einer Metallprobe ist gegeben durch

$$E = \frac{U}{d \times \gamma} \quad (3.1)$$

und neben der angelegten Spannung  $U$  sowie dem Elektrodenabstand  $d$  abhängig vom Anodengeometriefaktor  $\gamma$ , der seinerseits eine Funktion des Elektrodenabstands und des Spitzenradius ist. trägt dem Umstand Rechnung, daß die Äquipotentiallinien durch die Anoden an deren Spitze angezogen bzw.



verdichtet werden. Dementsprechend ist das elektrische Feld dort verstärkt und auf der gegenüberliegenden Probenoberfläche abgeschwächt. Für Elektrodenabstände  $d < r_{\text{Anode}}$  kann näherungsweise ein homogenes Feld ( $r = 1$ ) angenommen werden und für  $r_{\text{Anode}} < d < 10 \cdot r_{\text{Anode}}$  variiert  $r$  von ca. 1 bis 4. Hierzu wurden detaillierte Rechnungen im Rahmen einer Dissertation von T. Habermann [29] mit Hilfe eines kommerziell erhältlichen Programms (MAFIA) durchgeführt, das zur Lösung der Maxwell-Gleichungen einen Finite Integrations Algorithmus [198] verwendet. Der laterale Feldstärkeverlauf, der hauptsächlich die Ortsauflösung der abgebildeten FEE-Eigenschaften bestimmt, hängt in erster Linie von  $r_{\text{Anode}}$  und dem Elektrodenabstand ab. Die Ortsauflösung  $A$  ist letztlich vom Quotienten  $d/r_{\text{Anode}}$  abhängig und wurde in [29] näherungsweise für Anoden mit  $r_{\text{Anode}} = 5 \mu\text{m}$  berechnet. Sie entspricht bei  $d = r_{\text{Anode}}$  grob dem Anodenradius. Exakte Lösungen zu  $A(d)$  für  $r_{\text{Anode}} = 0.5 \mu\text{m}$  bzw.  $20 \text{ nm}$  sind in Kap. 3.2, s. Abb. 3.5, dargestellt). Im folgenden werden die unterschiedlichen Standardmeßmethoden des FERMs beschrieben. Bei allen Messungen erfolgt die Ansteuerung, Datenaufnahme und Darstellung automatisch mit Hilfe von PCs.

#### U(z)-Messungen

Mit Hilfe von U(z)-Messungen lassen sich sowohl der exakte Elektrodenabstand als auch die für einen bestimmten Strom erforderliche Feldstärke  $E_{\text{on}}(I)$  bestimmen.  $E_{\text{on}}(I)$  ist ein Maß für die Stärke der Emission. Die Anode befindet sich zunächst typischerweise einige  $\mu\text{m}$  oberhalb der Probenoberfläche. Im U-Adaptionsmodus (s.o.) wird zunächst der gewünschte Strom eingestellt und die Spannung paßt sich entsprechend an. Der Elektrodenabstand wird dann sukzessive typischerweise im  $\mu\text{m}$ -Bereich über den Manipulator verringert. Trägt man nun die für  $I$  erforderliche Spannung  $U_{\text{on}}(I)$  gegen die Abstandsverringerng auf (s. Abb. 3.3), läßt sich sowohl der Elektrodenabstand aus dem Schnittpunkt mit der Abszisse als auch die Einsatzfeldstärke aus der Steigung  $E_{\text{on}} = U/d$  bestimmen.

#### Bestimmung der lokalen I-U-Charakteristik

Durch eine Messung der I-U- bzw. (bei bekanntem  $E$ ) auch der I-E-Kennlinie können Emissionsstellen zusätzlich charakterisiert werden. Dabei geht in die Berechnung des elektrischen Feldes der vorher über einen U(z)-Plot ermittelte Elektrodenabstand ein. Diese Messungen können sowohl im U-Adaptionsmodus aufgenommen werden ( $U(I)$  Kennlinie) als auch ungerichtet ( $I(U)$ -Kennlinie).

#### In situ und ex situ SEM-Analyse der Emittormorphologie

Nach U(z)- bzw. I(U)-Plots an einzelnen Emissionsstellen können beispielsweise in situ SEM-Analysen durchgeführt werden. Dadurch wird auf einer  $\mu\text{m}$ -Skala ein Vergleich zwischen den morphologischen und den FEE- Eigenschaften ermöglicht (s. Abb. 3.4). In situ SEM-Analysen ermöglichen

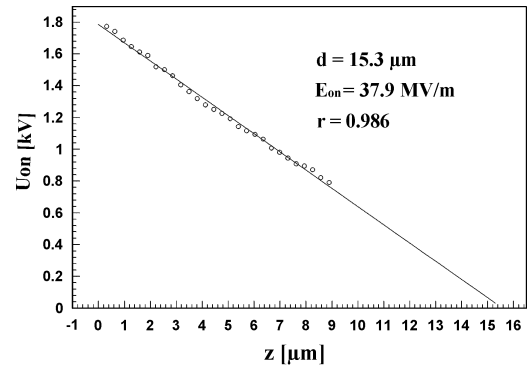


Abb. 3.3. U(z)-Plot zur Bestimmung von Einsatzfeldstärke  $E_{\text{on}}$  und Elektrodenabstand  $d$ . ( $r$  = Korrelationskoeffizient)

außerdem eine Reidentifizierung der Emissionsstellen in externen hochauflösenden SEMs und somit eine Abbildung der Emittormorphologie im sub- $\mu\text{m}$  Bereich. Solche Messungen erlauben u.a. eine eindeutige Identifizierung von Emittern (siehe auch [28, 29]).

#### I- bzw. U-Adaption

Mit Hilfe des FERMs kann die laterale Variation von FEE-Eigenschaften abgebildet werden. Dabei wird ein Probenoberflächenbereich von typischerweise einigen  $\mu\text{m}$  bis mm mit dem konzentrischen Feld unter der Wolframanode zeilenförmig durch Bewegungen des xy-Manipulators abgerastert. Bei festem Elektrodenabstand standen bisher zwei Abbildungsmöglichkeiten zur Wahl:

**I-Verteilungsmodus:** Im unregelmäßigen Modus, also konstantem U, wird I in Abhängigkeit der Probenoberflächenkoordinaten xy relativ zur Anodenposition aufgetragen. Solche Messungen simulieren beispielsweise die Stromverteilung einer Kathode im FED in Diodenkonfiguration (s. Kap. 5.2). Ein Nachteil dieser Methode ist, daß aufgrund der üblichen Nichtuniformität der FEE lokal hohe Ströme erreicht werden, die üblicherweise zu Zerstörungen führen.

**U-Adaption** ist dagegen eine zerstörungsfreie Meßmethode. Hierbei wird im U-Adaptionsmodus bei konstantem FEE-Strom üblicherweise im nA-Bereich gerastert und dabei  $U_{\text{on}}(x,y)$  bzw.  $E_{\text{on}}(x,y)$  abgebildet. Letztlich gibt das U-Adaption die laterale Verteilung der Emissionsstärke und ähnliche Informationen wie der I-Verteilungsmodus wieder.

Die Datenaquisition für alle Scanmodi wurde im Rahmen dieser Arbeit auf den heute üblichen Stand der Technik gebracht. Dazu wurde eine Standardsoftware für die Rastertunnelmikroskopie (die Programme DeskScan und NanoView) in Zusammenarbeit mit dem Anbieter (PMS Herne) erweitert und speziell auf das FERM angepaßt (s. auch Kap. 3.2.2).

### 3.2 Erweiterung des Feldemissionsrastermikroskops mit z-Adaption

Mit Hilfe der U-Adaption können FEE-Eigenschaften mit einer lateralen Auflösung  $2\mu\text{m}$  abgebildet werden. Wie in Abb. 3.5 mit Hilfe von MAFIA-Rechnungen für eine Anode mit 20 nm bzw. 500 nm Spitzenradius gezeigt wird, erfordert eine Ortsauflösung im sub- $\mu\text{m}$  Bereich insbesondere einen lokalen Elektrodenabstand  $d_{\text{Lok}}$  im sub- $\mu\text{m}$  Bereich. Bei solchen Abständen läßt sich außerdem eine erhebliche Verbesserung bis etwa Faktor fünf durch eine Verkleinerung des Spitzenradius erreichen. Sowohl  $d_{\text{Lok}}$  als auch der Spitzenradius waren bisher auf einige  $\mu\text{m}$  limitiert. Durch Einführung einer neuen Abbildungsmethode (**z-Adaption**), Erweiterung des xyz-Manipulators mit einem **Piezo-Translator**-System, eine **neue Schwingungsdämpfung** für das gesamte Analysesystem und eine **Reduzierung des Anodenradius** wurde die Ortsauflösung im Rahmen dieser Arbeit verbessert. Die neue

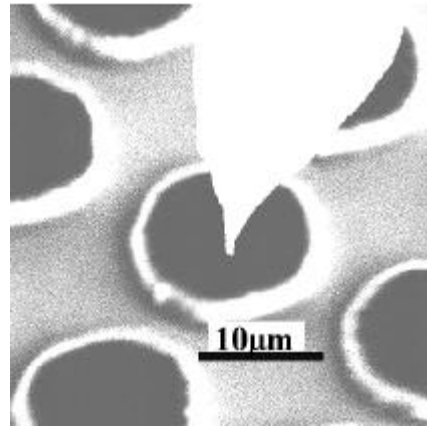


Abb. 3.4. In situ SEM-Aufnahme einer Mikrospitzenanode über einer emittierenden Struktur.

Abbildungsmethode und die durchgeführten Modifikationen werden im folgenden beschrieben. Abschließend werden experimentelle Ergebnisse zur tatsächlich erreichten Ortsauflösung präsentiert.

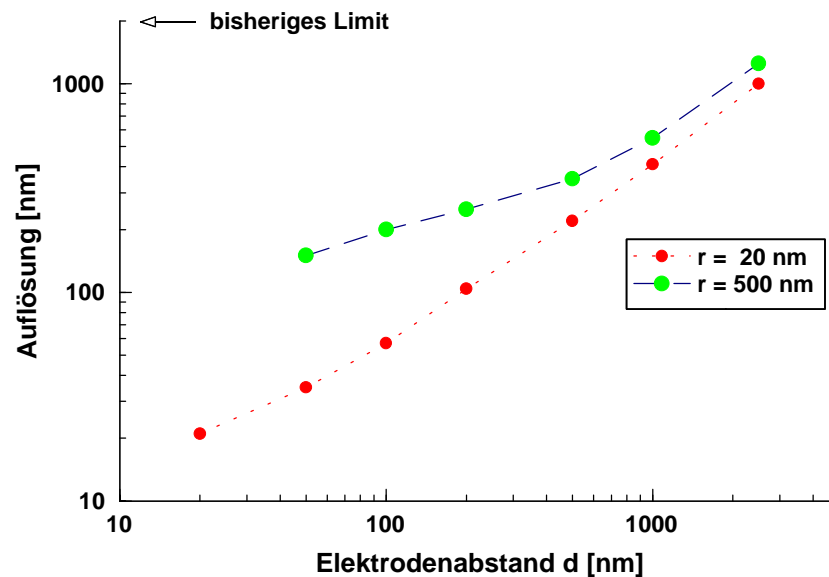


Abb. 3.5. Theoretisches laterales Auflösungsvermögen  $A$  in Abhängigkeit des Elektrodenabstands  $d$  und des Anodenradius  $r$  für flache Kathoden.  $A$  wurde definiert als das Zweifache des Abstands vom Emissionsmaximum (senkrecht unter der Anodenspitze) zu dem Kreisring, bei dem die Stromdichte auf  $1/e$ -tel ihres Maximalwertes gefallen ist. Vorausgesetzt wurde ein Fowler-Nordheim-Mechanismus bei einem Gesamtstrom von 5 nA.. Die den Berechnungen zugrundeliegende Feldverteilung wurde mit MAFIA bestimmt. Als Anode wurde jeweils ein Zylinder mit einer Halbkugel mit gleichem Radius von 500 nm bzw. 20 nm, verwendet.

### 3.2.1 Funktionsweise

Bisher mußte der für die übliche U-Adaption konstante Elektrodenabstand mindestens so groß gewählt werden, daß die Anode den höchsten Punkt auf der Probe nicht berührt. Deshalb entspricht, wie in Abb. 3.6 dargestellt, der mittlere lokale Elektrodenabstand und somit auch  $A$  mindestens der Probenrauigkeit von typischerweise einigen  $\mu\text{m}$ . Die U-Adaption eignet sich deshalb im Gegensatz zur nachfolgend erklärten z-Adaption nicht zur Abbildung der FEE auf einer sub- $\mu\text{m}$  Skala.

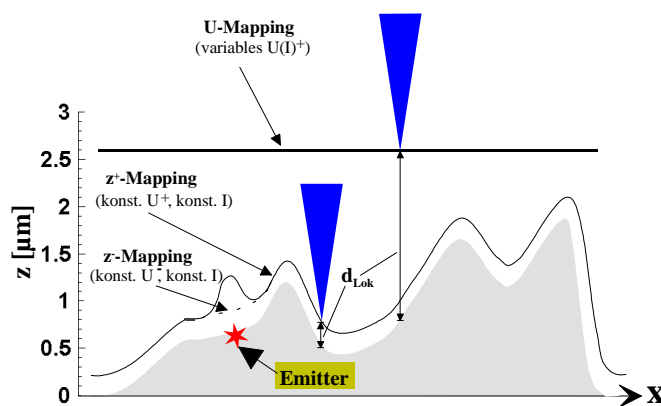


Abb. 3.6. Schematischer Verlauf des lokalen Elektrodenabstands  $d_{\text{Lok}}$  beim U-Map bzw. beim neuen z-Map. Aufgrund dem zu einem festen Bezugspunkt konstantem Abstand der Anode beim U-Map entspricht der mittlere  $d_{\text{Lok}}$  in etwa der Rauigkeit der Probenoberfläche. Beim z-Map wird dagegen die z-Position so adaptiert, daß  $I$  konstant bleibt. Aus diesem Grund ist  $d_{\text{Lok}}$  unabhängig von der Rauigkeit.

Bei der  $z^+$ -Adaption wird, wie in Abb. 3.6 dargestellt, ein konstantes  $I$  und damit ein nur wenig variierender  $d_{\text{Lok}}$  bei konstantem  $U$  durch eine Adaption der z-Position der Anode relativ zur

Probenoberfläche erreicht. Beim  $z^+$ -Map trägt man die  $z$ -Adaption gegen die  $xy$ -Probenposition auf. Durch diese Methode werden dann immer FEE- und Topographieeigenschaften additiv abgebildet. Liegt ein FE-Mechanismus vor, dann variiert  $d_{\text{Lok}}$  lediglich durch ein (lokal) verändertes  $E_{\text{on}}$  mit  $d_{\text{Lok}} = U/(\alpha \cdot E_{\text{on}})$ . Man kann allerdings nur dann genaue Informationen über die laterale Verteilung der FEE gewinnen, wenn der zugrundeliegende Mechanismus (in Abb. 3.5 wurde von Feldemission ausgegangen) und somit die Feldverteilung bekannt sind. Bei Rastertunnelmikroskopen ermöglicht diese Abbildungstechnik typische  $d_{\text{Lok}} < 1$  nm und Auflösungen im atomaren Bereich [199]. Dies ist hier allerdings weder erforderlich noch erwünscht. Um (zumindest bei Metallen) sicherzustellen, daß tatsächlich Feldemissionseigenschaften abgebildet werden, sollte ein Mindestabstand von einigen nm (entsprechend  $U > 20$  V) gewählt werden. Ansonsten würde man in den üblichen Tunnelmodus der Rastertunnelmikroskopie gelangen, bei dem sich die Wellenfunktionen der Elektroden überlappen. Durch die Abbildung solcher Eigenschaften kann aber nicht auf die metallischen FE geschlossen werden [200].

Mit Hilfe der  $z^-$ -Adaption wird bei elektrisch leitenden Materialien die Topographie abgebildet. Historisch gesehen wendeten R. Young und Mitarbeiter dieses Prinzip schon 1972 mit ihrem "Topografiner" [200], dem Vorläufer des heutigen STM, an. Beim  $z^-$ -Map setzt man lediglich die bisherige Anode auf ein negatives Potential. Die Elektronen werden nun nicht mehr aus der Probe, sondern aus der Wolframnadel zur Probe emittiert. Im Gegensatz zum  $z^+$ -Map, bei dem die zur Emission relevante Potentialbarriere (s. Kap. 2) und somit die FEE auf der Probe i. allg. lateral variieren, sind die lokalen FEE-Eigenschaften der Spitze aber konstant, da die dortige Oberflächenpotentialbarriere unabhängig von der Probenposition ist. Deshalb wird, zumindest im Falle der FE, lediglich die Topographie abgebildet. Die FEE-Eigenschaften können letztlich aus der Differenz von  $z^+$ - und  $z^-$ -Map separiert werden.

Bei Isolatoren (z.B. Diamant) ist eine  $z^-$ -Adaption aufgrund von Aufladungen nicht möglich. In diesem Fall müssen topographische Informationen ersatzweise, z.B. durch SEM-Untersuchungen erhalten werden.

Zur Beurteilung der erreichbaren Auflösung muß erwähnt werden, daß sich die mit MAFIA durchgeführten Rechnungen (Abb. 3.5) lediglich auf die FE beziehen. Da in beiden  $z$ -Adaptions-Modi auch die Topographie abgebildet wird, ist die Auflösung nach unten zusätzlich durch das Zweifache des Anodenradius begrenzt ist. Dies geht in die Berechnungen nicht ein. Zur Erklärung stelle man sich eine Linie eines  $z(x)$ -Scans über einen sehr scharfen topographischen Peak auf der Probenoberfläche bei Verwendung einer breiten Anode vor. Die  $z(x)$ -Kurve entspricht dann etwa einem Halbkreis mit einem Durchmesser von der Größe des Anodenradius.

### 3.2.2 Realisierung

Um ein z-Adaption mit sub- $\mu\text{m}$  Ortsauflösung zu ermöglichen, wurde sowohl das xyz-Manipulatorsystem erweitert als auch ein neues Konzept für die elektronische Regelung der z-Position entwickelt [201].

Aufgrund des  $\mu\text{m}$ -großen mechanischen Spiels des bisherigen xyz-Schrittmotorsystems wurde das FERM mit einem UHV-tauglichen xyz-Piezoblocktranslatorsystem (P-282.10, Physical Instruments) erweitert (s. Abb. 3.2). Das System besteht aus drei Hochspannungs-Piezotranslatoren mit einem jeweiligen Maximalhub von 40  $\mu\text{m}$ . Sie werden einzeln über drei HV-Versorgungseinheiten (P-920.126, Physical Instruments) gestellt. Die xyz-Einheiten können extern angesteuert werden (0-10 V) und geben eine proportionale Ausgangsspannung von 0-1000 V mit einer Genauigkeit besser als 0.1 V (entsprechend 4 nm) weiter. Mit Hilfe der in 3.1 erwähnten und in Zusammenarbeit mit dem Hersteller weiterentwickelten Software werden die xy-Piezotranslatoren über einen 12-Bit DA-Wandler angesteuert. Durch unidirektionale Scans, bei denen Daten nur in einer x-Richtung aufgenommen werden, werden die für Piezokeramiken üblichen Hystereseeffekte (entspricht dem "Spiel" des mechanischen Manipulators) von bis zu 15 % des Stellweges nicht abgebildet. Theoretisch wird deshalb eine durch die 12-Bit-Karte begrenzte Reproduzierbarkeit von 10 nm in der xy-Ebene erreicht. Die z-Position wird über eine PID-Regelung (TC 02, A. Müller Industriesysteme) so adaptiert, daß ein wählbarer FEE-Strom (typischerweise im nA-Bereich) nicht überschritten wird. Detaillierte Angaben zu der Ansteuerung und Automatisierung sowie zur Eichung und zum Funktionsprinzip der Translatoren wurden von D. Nau im Rahmen seiner Diplomarbeit [201] gemacht.

Der Elektrodenabstand war bisher, außer durch das verwendete U-Adaption, auch durch die Gebäudeschwingungen limitiert, die über das UHV-System auf das integrierte FERM übertragen wurden. "Normales Gehen" in der Nähe der Apparatur verursachte Schwingungen zwischen Anode und

Kathode mit Amplituden von ca. 500 nm. Deshalb wurde die gesamte einige 100 kg schwere Anlage auf vier mit Luft gefüllten Schläuchen gelagert (siehe Abb. 3.7). Diese Anordnung weist eine niedrige Eigenfrequenz von ca. 1 Hz auf und wirkt als Tiefpaßfilter. Amplituden von Gebäudeschwingungen bei typischerweise 20 Hz werden dadurch um mehr als einen Faktor 100 abgeschwächt [202]. Erste Versuche zeigten die Effizienz dieser Dämpfung. Bei Abständen von etwa 100 nm führte vorsätzliches, hartes Auftreten in der Nähe der Apparatur nicht mehr zu einem Elektrodenkontakt.

Die Herstellung von mikroskopischen Anoden mit Spitzendurchmessern von 20 nm erfolgt wie in Abb. 3.8 dargestellt. Eine Kupferdrahtschlinge wird zunächst mit verdünnter Natronlauge benetzt. Ein wenige cm langer Wolframdraht wird so befestigt, daß er die Mittelachse der Schlinge bildet und sich ein ca. 0.5 cm langes Endstück unterhalb des Natronfilms befindet. Durch Anlegen einer Spannung (einige

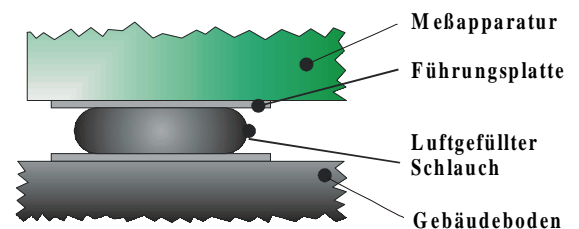


Abb. 3.7 Prinzip der Dämpfung über Luftschläuche.

V) und entsprechendem Stromfluß ( $\approx 150 \text{ mA}$ ) wird der Wolframdraht elektrochemisch an der Schnittstelle zur Natronlauge geätzt [203].

Der Radius der daraus resultierenden Spitze ist von der Zeitdauer abhängig, die zwischen dem Punkt des Durchätzens und gleichzeitigem Abfallens des unteren Drahtstücks und der Unterbrechung des Stromkreises vergeht, da die Spitze des oberen und später zu verwendenden Drahtstücks bis zu diesem Zeitpunkt geätzt und dadurch weiter abgestumpft wird. Durch manuelles Abschalten wurden bisher Spitzenradien  $\geq 500 \text{ nm}$  erreicht. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein elektronischer Kontrollschaltkreis [203] gebaut, der ein Unterbrechen des Stromkreises im  $\mu\text{s}$ -Bereich garantiert. Dadurch wurde eine einfache Herstellung von Wolframanoden ermöglicht. Bei Untersuchungen in einem hochauflösenden SEM wurden Spitzenradien von ca.  $20 \text{ nm}$  und somit eine Reduzierung des Radius um den Faktor 25 ermittelt.

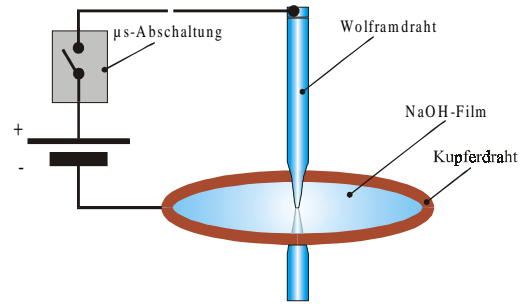


Abb. 3.8. Schematische Darstellung der Herstellungsmethode von Anoden mit Spitzenradien ca.  $20 \text{ nm}$ .

### 3.2.3 Erste Ergebnisse

Exemplarisch soll hier der  $z^+$ -Map über einen ca.  $5.6 \mu\text{m}$  dicken, elektrisch isolierenden Diamantfilm (genaue Daten s. Kap. 4.5.5) dargestellt werden. Abb. 3.9 zeigt den Scan über eine Oberfläche der Größe  $8 \times 10 \mu\text{m}^2$ . Dafür wurde eine Wolframanode mit einem Spitzenradius von  $20 \text{ nm}$  verwendet.

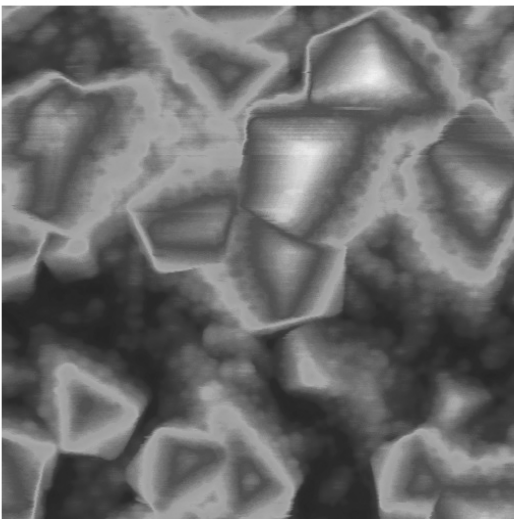


Abb. 3.9 Hochauflösender  $z^+$ -Map (links) über eine  $8 \times 10 \mu\text{m}^2$  große Fläche eines elektrisch isolierenden Diamantfilms.

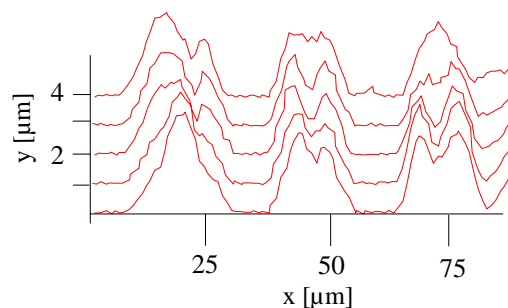


Abb. 3.10 Hochauflösender U-Map (Fläche:  $85 \times 4 \mu\text{m}^2$ ) über drei einzelne diamantbeschichtete Mikrostrukturen [28, 29]. Die Peaks entsprechen Orten starker Emission.

Die erreichte Auflösung beträgt bis zu  $100 \text{ nm}$ . Zur physikalischen Interpretation des  $z^+$ -Maps wird auf Kap. 4.6 verwiesen. In Abb. 3.10 wird außerdem ein repräsentatives Ergebnis des bisher verwendeten

hochauflösenden U-Adaptions über eine Fläche von ca.  $85 \times 4 \mu\text{m}^2$  gezeigt. Dabei lag die erreichbare Auflösung typischerweise bei ca.  $2\text{-}3 \mu\text{m}$ . Mit dem  $z^+$ -Adaption konnte somit eine Verbesserung der lateralen Auflösung um den Faktor 20 erreicht werden.

### 3.3 Ergänzende Untersuchungsmethoden

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden einige Untersuchungen extern durchgeführt. Die Funktionsweise der verwendeten Untersuchungsmethoden wird im folgenden kurz beschrieben.

#### 3.3.1 Hochauflösende Rasterelektronenmikroskopie

Hochauflösende Untersuchungen der Probenmorphologie wurden in einem Rasterelektronenmikroskop (Stereoscan 200, Cambridge) durchgeführt. Das Gerät wurde vom Fachbereich Elektrotechnik (Prof. Engemann) der Universität Wuppertal zur Verfügung gestellt. Die maximal zu erreichende Auflösung liegt bei ca.  $10 \text{ nm}$  und ist u.a. von Probeneigenschaften wie der elektrischen Leitfähigkeit abhängig.

#### 3.3.2 Ramanspektroskopie und Weißlichtanalyse

Als Ramanstreuung wird die inelastische Streuung von Photonen durch Erzeugung von Phononen bezeichnet. Die Streuung der Photonen kann auch über mehrere akustische oder optische Phononen verlaufen. Aus dem Ramanspektrum, bei dem die Intensität der gestreuten Photonen gegen ihre Energie- bzw. Wellenlängenverschiebung aufgetragen wird, kann auf strukturelle Eigenschaften geschlossen werden.

Ramanspektroskopie ist eine sehr empfindliche und verbreitete Methode, um die Struktur von Kohlenstoffschichten qualitativ zu analysieren. Sowohl die kristallinen als auch die amorphen  $sp^3$ - und  $sp^2$ -gebundenen Phasen in Diamant- oder diamantähnlichen Schichten können nachgewiesen werden. In Abb. 3.11 werden ein Ramanspektrum einer CVD-Diamantschicht gezeigt und die einzelnen Peaks erklärt. Aufgrund der unterschiedlichen Streuquerschnitte der einzelnen Phasen, beispielsweise ist die Wahrscheinlichkeit der Streuung an Graphit um etwa das 50-fache höher als die an Diamant, ist ein Quantifizieren der einzelnen Phasen kaum möglich.

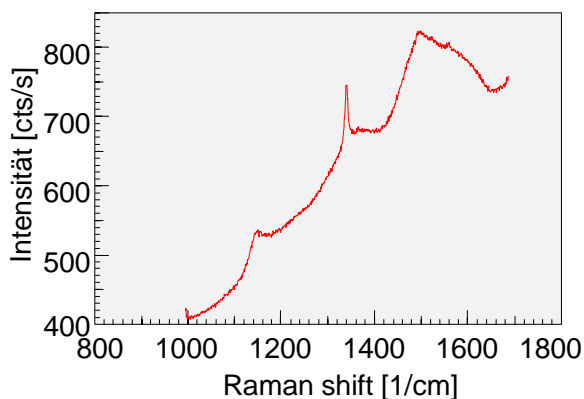


Abb. 3.11. Typisches Ramanspektrum [29] eines CVD-Diamantfilms. Nachgewiesen werden üblicherweise folgende Phasen: Nanokristalliner Diamant ( $1147/\text{cm}$ ), kristalliner Diamant (spitzer Peak bei  $1332/\text{cm}$ ), ungeordnete  $sp^2$ -Phase (breiter Peak bei  $1360/\text{cm}$ ), Diamant-Precursor ( $1475/\text{cm}$ ) und Graphit ( $1560/\text{cm}$ ). Der Raman-Lumineszenzuntergrund wird auf strahlende Defekte und Störstellen zurückgeführt.

Die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Ramanmessungen wurden am Institut für Physik der Universität Augsburg durchgeführt. Der Aufbau der Apparatur wird in [204] beschrieben. Als Lichtquelle wurde ein Argonlaser (Innova 90-4, Coherent) verwendet. Das ramangestreute Licht wird von einem Triple-Ramanspektrometer (T64000, Instruments S.A.) spektral analysiert.

Die Bestimmung der Schichtdicke wurde mittels Weißlichtanalyse durchgeführt. Dabei wird die Diamantschicht zunächst mit fokussiertem weißen Licht auf einer Fläche von ca.  $20 \times 20 \mu\text{m}^2$  bestrahlt und die Intensität des reflektierten Lichts in Abhängigkeit der Wellenlänge mit dem oben erwähnten Spektrometer gemessen. Aufgrund von konstruktiver bzw. destruktiver Dünnschichtinterferenz ergeben sich Maxima bzw. Minima und die Schichtdicke  $d_D$  bestimmt sich aus

$$d_D = \frac{N}{2n(1/\lambda_1 - 1/\lambda_2)}$$
, wobei  $\lambda_1$  bzw.  $\lambda_2$  die Wellenlängen von zwei Maxima (Minima),  $N$  die Anzahl der Maxima (Minima) zwischen den beiden oben erwähnten Maxima (Minima) und  $n = 2.43$  der Brechungsindex von Diamant sind.

### 3.3.3 Kathodolumineszenzspektroskopie

Als "Kathodolumineszenz" bezeichnet man den Prozeß, bei dem Photonen aus einem Festkörper aufgrund von Elektronenbeschuß emittiert werden. Bei Halbleitern werden dabei aus dem Grundzustand angeregte Ladungsträger erzeugt, die durch strahlende Übergänge nachfolgend rekombinieren. Diese sind insbesondere von Defekten und Verunreinigungen abhängig, die beispielsweise bei Diamant zu zusätzlichen elektronischen Zuständen innerhalb der 5.5 eV Bandlücke führen (s. auch Kap. 1.2.3). Aus der Auswertung der spektralen Verteilung der Intensität an einer Stelle, können, wie in Abb. 3.12 dargestellt, Defekte bzw. Verunreinigungen des Festkörpers identifiziert werden. Außerdem kann aus der lateralen Verteilung der mono- bzw. panchromatischen Intensität über die Probenoberfläche auf die Verteilung von Defekten/Verunreinigungen geschlossen werden.

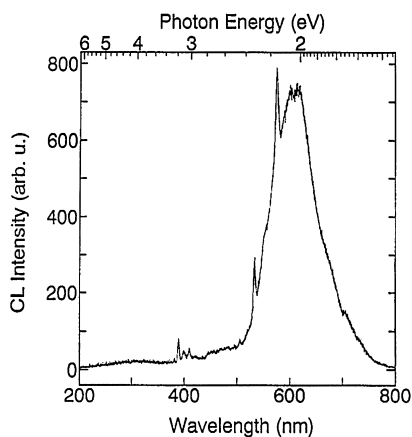


Abb. 3.12. Kathodolumineszenzspektrum [205] eines CVD-Diamantfilm mit dem auf Stickstoff basierenden 575 nm "Multi-phononensystem".

Der spektrale Bereich von Diamant erstreckt sich von 225 nm (5.3 eV) im ultravioletten Bereich bis zu 986.3 nm (1.257 eV) im nahen Infrarot. Dazwischen wurden mehr als 100 sogenannte Farbzentren (bzw. optische Zentren) detektiert (Auflistung s. [206]). Bei allen Diamanttypen (Ia, Ib, IIa, IIb) und auch



qualitativ hochwertigen CVD-Diamantfilmen wird ein breites "Band A" Spektrum nachgewiesen, daß sich von etwa 400 nm bis 560 nm erstreckt. Bei qualitativ schlechten Filmen ist die Defektdichte offenbar so hoch, daß niederenergetische Übergänge dominieren. Das Band A Spektrum wird meist unterteilt in blaue (ca. 400-480 nm bzw. 2.58-3.1 eV) und grüne (ca. 500-560 nm bzw. 2.21-2.47 eV) Lumineszenz und wird oftmals einer Donor-Akzeptor-Paarrekombination [90, 205, 207]. Dabei sollen sich die Donator-Akzeptor-Paare vor allem an Versetzungen befinden. Als Donator wäre aggregierter Stickstoff möglich, als Akzeptor Bor. Die zugrundeliegende Physik ist allerdings bisher nicht vollständig geklärt [208]. Sicher nachgewiesen wurde allerdings, daß die relative Intensität des Band A Spektrums und der breiten Linie bei etwa 600 nm (2.07 eV) mit wachsender Filmqualität steigt.

Außerdem werden noch andere breite und auch scharfe Linien nachgewiesen. Als Beispiele werden hier die mit Stickstoff in Verbindung stehende Linie bei 575 nm (2.156 eV) und die auf Si-(Substrat) Verunreinigungen bezogene Linie bei 737.4 nm (1.68 eV) angeführt.

In dieser Arbeit wurden Kathodolumineszenzmessungen in Zusammenarbeit mit dem Fachbereich Elektrotechnik (Prof. Dr. Balk) der Bergischen Universität Wuppertal durchgeführt. Der Aufbau der Apparatur wurde von Dr. R. Heiderhoff im Rahmen seiner Doktorarbeit [209] detailliert beschrieben und wird hier kurz erläutert.

Die Kathodolumineszenz wurde in einem erweiterten Rasterelektronenmikroskop gemessen. Dabei wird die Anregung über den feststehenden Elektronenstrahl auf einer typischerweise  $\mu\text{m}^2$ -großen Probenfläche erreicht. Ein Ellipsoidspiegel fokussiert die von der Probe emittierten Photonen auf den Eintrittspalt eines Monochromators (275 nm, ARC SpectroPro 275), der das Licht spektral zerlegt. Daran angeschlossen ist ein Restlichtverstärker (Modell 1435, EG & G) und, zum Aufnehmen, Auslesen, Auswerten sowie zur Darstellung der Spektren, eine zweidimensionale CCD-Detektorkamera (OMA Vision, EG & G) inklusive Computer. Da einige Farbzentren bei Raumtemperatur energetisch verschmieren, wurden die Proben während der Messungen mit Stickstoff auf die für Kathodolumineszenzmessungen üblichen 77 K gekühlt.

### 3.3.4 Rasterkraftmikroskopie

Die Rasterkraftmikroskopie (AFM) ermöglicht u.a. eine Abbildung der Topographie vom  $\mu\text{m}$ -Bereich bis hin zu einer atomaren Auflösung. Im Prinzip tastet dabei eine Spitze die Oberfläche der zu untersuchenden Probe ab. Die Spitze wird von einem biegsamen Hebelarm auf die Probe gedrückt. In einem Abstandsbereich von einigen 10 nm dominieren die anziehenden intermolekularen Van-der-Waals-Kräfte zwischen Probe und Spitze, während im atomaren Abstandsbereich (Kontaktmodus) die abstoßenden Kräfte überwiegen. Bei konstanter Verbiegung des Hebelarms wird nun die relative z-Position der Spitze in Abhängigkeit der xy-Position aufgenommen. Für diese Arbeit wurden Analysen zur Abbildung der Topographie im Fachbereich Elektrotechnik (Prof. Dr. Balk) durchgeführt. Dabei wurde ein Rasterkraftmikroskop von TopoMetrix mit Deflektionsdetektion verwendet, das nach dem oben beschriebenen Prinzip funktioniert. Die Auslenkung wird dabei mittels eines am Hebelarm

reflektierten Laserlichtstrahls, der auf eine Photodiode trifft, bestimmt. Alle Messungen wurden im Kontaktmodus durchgeführt.

## 4. Feldinduzierte Elektronenemission von dielektrischen Diamantschichten

In diesem Kapitel werden Messungen an nominell undotierten,  $\mu\text{m}$ -dicken dielektrischen Diamantschichten vorgestellt. Ziel ist einerseits die Erforschung der Mechanismen, die der feldinduzierten Elektronenemission von undotierten Diamantschichten zugrunde liegen. Außerdem soll geklärt werden, ob und falls ja, wie sich dielektrische Diamantschichten für vakuummikroelektronische Anwendungen (s. Kap. 2.5) optimieren lassen und ob die Idee von flachen, uniform und stark emittierenden undotierten Diamantschichten realisierbar ist.

Nach der Beschreibung der Herstellung der Schichten werden Messungen von ausgewählten Eigenschaften wie der Morphologie, Topographie, Struktur sowie von Verunreinigungen und Defekten präsentiert. In Kapitel 4.3 werden dann theoretische Überlegungen zu den möglichen Mechanismen der FEE für Isolatoren erläutert und darauf aufbauend in Kapitel 4.4 die verwendete Meßmethodik erklärt. Anschließend werden in Kapitel 4.5 Meßergebnisse zur FEE präsentiert und abschließend diskutiert. Ein Ergebnis wird zur Übersicht bereits hier erwähnt: Diamantschichten können sowohl elektrisch leitende als auch isolierende Oberflächen aufweisen. Letztere emittieren im Vergleich erheblich stabiler und stärker. Deshalb beziehen sich die Ergebnisse zur Klärung des FEE-Mechanismus ab Kap. 4.5.4 hauptsächlich auf Diamant mit elektrisch isolierenden Oberflächen.

### 4.1 Herstellung

Zur Untersuchung der FEE-Eigenschaften von dielektrischen Diamantschichten wurden neun Proben hergestellt. Die qualitativ hochwertigen CVD-Diamantschichten unterschiedlicher Dicke wurden auf verschiedenen Substraten in Kooperation mit zwei Teilnehmern eines Schwerpunktprogramms der Deutschen Forschungsgesellschaft zur Synthese superharter Materialien hergestellt. Die wichtigsten Film- und Substratparameter sind in Tabelle 4.1 aufgelistet.

Vom Lehrstuhl für Experimentalphysik IV der Universität Augsburg (M. Schreck) wurden auf Bor-(p)-dotierten Si(001)-Substraten vier Diamantfilme in einer modifizierten CVD-Mikrowellen-Plasmaanlage (ASTeX<sup>TM</sup>) [204, 210] epitaktisch deponiert. Die Borkonzentration im Silizium beträgt ca.  $4 \times 10^{14}/\text{cm}^3$ . Vor der Deposition wurde die Probe für 30 min auf -200 V gesetzt, um die Nukleationsdichte zu erhöhen (s. auch Kap. 1.2.1). Die Substrattemperatur betrug während der Deposition  $770^\circ\text{C}$ , der Druck 45 mbar und die Gasflußrate 180 sccm, 16 sccm bzw. 2.5 sccm für  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$  bzw.  $\text{CO}_2$ . Aus unterschiedlichen Wachstumszeiten von 300 min, 600 min, 1200 min und 2400 min resultierten die

Diamantschichten A40, A41, A42 und A43, deren Dicken mit Hilfe der Weißlichtanalyse (s. Kap. 3.3.2) auf 3.2  $\mu\text{m}$ , 6.7  $\mu\text{m}$ , 15.3  $\mu\text{m}$  und 27.5  $\mu\text{m}$  bestimmt wurden.

Im Forschungszentrum für Mikrostrukturtechnik (*fmt*) der Universität Wuppertal wurden fünf, etwa 6  $\mu\text{m}$  dicke (Weißlichtanalyse bei Si1, Si2 und Si4) polykristalline Diamantfilme auf verschiedenen dotierten Substraten ebenfalls in einer CVD-Mikrowellen-Plasmaanlage [211] bei jeweils gleichen Depositionsparametern abgeschieden. Die Substrattemperatur betrug 650-700  $^{\circ}\text{C}$ , der Druck 35 mbar. Das Wasserstoffplasma wies einen Methananteil von 0.8 % auf. Als Substrate wurden Silizium-Wafer mit unterschiedlich starker p- oder n-Dotierung verwendet. Die Proben Si1 und Si2 wurden auf stark p- bzw. schwach p-Bor-dotiertem Si (001) deponiert, mit Fremdatomkonzentrationen von  $10^{17}/\text{cm}^3$  bzw.  $4 \times 10^{14}/\text{cm}^3$ . Auf stark ( $4 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ ) Arsen- bzw. schwach ( $5 \times 10^{14}/\text{cm}^3$ ) Phosphor-verunreinigten n-dotiertem Si(001) wurden die Proben Si3 bzw. Si4 deponiert mit entsprechenden Fremdatomkonzentrationen von  $10^{17}/\text{cm}^3$  bzw.  $4 \times 10^{14}/\text{cm}^3$ . Die Probe Si5 wurde zudem auf einem porösen, arsen-dotierten Si-Substrat aufgewachsen, das, wie in [212] beschrieben, hergestellt wurde. Dabei wird eine  $\mu\text{m}$ -dicke poröse Schicht durch eine Anodisierung in einer HF-Lösung erzeugt. Der Porendurchmesser beträgt dabei etwa 10-25 nm.

<i>Bezeichnung der Schicht</i>	<i>Filmdicke [<math>\mu\text{m}</math>]</i>	<i>Substratdotierung/-konzentration [<math>\text{N}/\text{cm}^3</math>]/-fremdatom</i>	<i>spez. Substratwiderst. [<math>\text{Wcm}</math>]</i>
<i>A40</i>	3.2	p / $4 \times 10^{14}$ / Bor	10-20
<i>A41</i>	6.7	p / $4 \times 10^{14}$ / Bor	10-20
<i>A42</i>	15.3	p / $4 \times 10^{14}$ / Bor	10-20
<i>A43</i>	27.5	p / $4 \times 10^{14}$ / Bor	10-20
<i>Si1</i>	6.5	p / $10^{17}$ / Bor	0.02
<i>Si2</i>	6.1	p / $4 \times 10^{14}$ / Bor	16
<i>Si3</i>	ca. 6*	n / $4 \times 10^{18}$ / Arsen	0.01
<i>Si4</i>	5.6	n / $5 \times 10^{14}$ / Phosphor	10-20
<i>Si5</i>	ca. 6*	n / $4 \times 10^{18}$ / Arsen /porös	0.01

Tabelle 4.1. Substrateigenschaften und Filmdicke der Diamantschichten. \* aus der Wachstumszeit berechnet

## 4.2 Messung ausgewählter Eigenschaften

Eigenschaften der in Tabelle 4.1 beschriebenen Filme wurden mit Hilfe der hochauflösenden Rasterelektronenmikroskopie, der Rasterkraftmikroskopie, der Photoelektronenspektroskopie, der Raman-spektroskopie und der Kathodolumineszenzspektroskopie systematisch untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden in diesem Kapitel vorgestellt.

#### 4.2.1 Morphologie

Die Morphologie der Proben Si1-Si5 und A40-A43 wurde extern im hochauflösenden Rasterelektronenmikroskop (s. Kap. 3.3.1) untersucht.

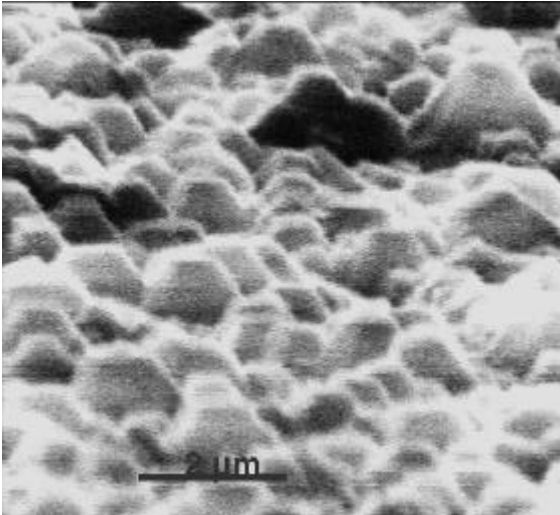


Abb. 4.1 Hochauflösende SEM-Aufnahme der Probe A40 mit einer durchschnittlichen Dicke von 3.2  $\mu\text{m}$ .

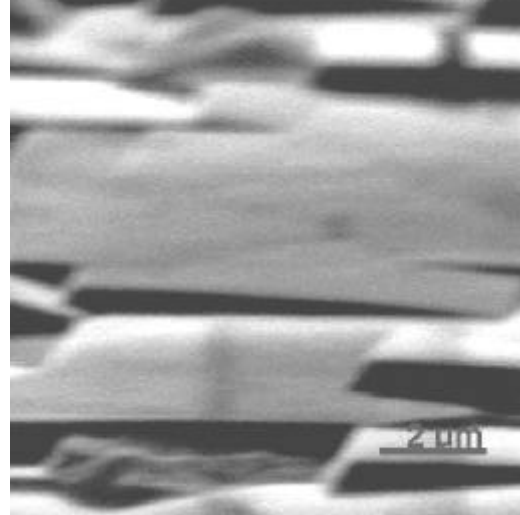


Abb. 4.2 Hochauflösende SEM-Aufnahme der Probe A43 mit einer durchschnittlichen Dicke von 27.5  $\mu\text{m}$ .

Die Kristallitengrößen und die relativen lokalen Filmdicken der A-Probenreihe variierten stark. Die durchschnittliche Kristallitengröße wuchs von  $\mu\text{m}$ -Größe für den dünnsten Film (s. Abb. 4.1) bis zu etwa 10  $\mu\text{m}$  für den dicksten Film (s. Abb. 4.2). Während die Rauigkeit der Probe A40 etwa 1  $\mu\text{m}$  und somit ca. 30 % der Filmdicke aufwies, zeigten sich mit zunehmender Dicke große und glatte 100-Kristallitenflächen und relativ geringere lokale Variationen der Schichtdicke. Die Kristalle sind in überwiegend kubischer Form mit einer (100)-Orientierung gewachsen.

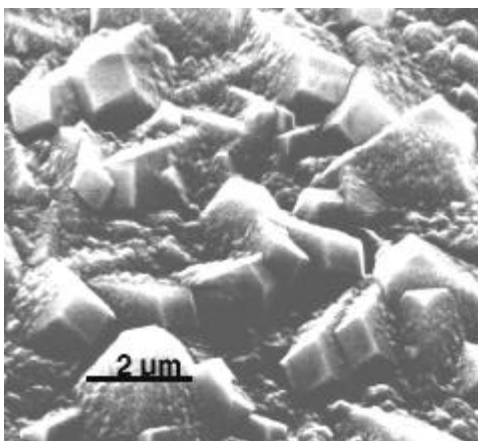


Abb. 4.3 Hochauflösende SEM-Aufnahme der Probe Si4 mit einer durchschnittlichen Dicke von 5.6  $\mu\text{m}$ .

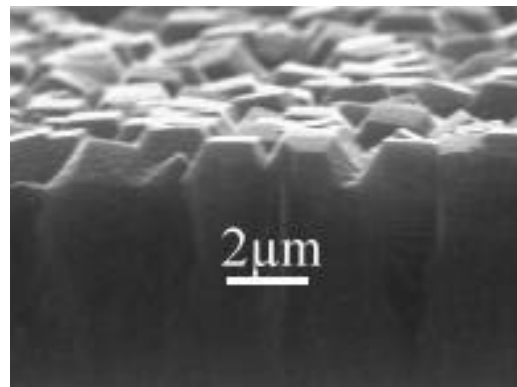


Abb. 4.4 Hochauflösende SEM-Aufnahme des Querschnitts der Probe Si4 mit einer durchschnittlichen Dicke von 5.6  $\mu\text{m}$ .

Ein repräsentatives SEM-Bild der Si-Reihe wird in Abb. 4.3 dargestellt. Die durchschnittliche Korngröße beträgt hier 1-2  $\mu\text{m}$  und die Filme weisen im Vergleich zu den A-Filmen eine geringere

Orientierung auf. Ihre Rauigkeit ist durch eine SEM-Aufnahme des Querschnitts in Abb. 4.4 dargestellt und beträgt durchschnittlich ca.  $\pm 0.5 \mu\text{m}$ .

#### 4.2.2 Topographie

Die Topographie einer  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  großen Fläche der Schicht A41 wurde mit AFM untersucht und ist in Abb. 4.5 dargestellt. Es zeigte sich, daß die Kristallflächen auf einer Skala von einigen 10 nm plan sind, während, wie schon die SEM-Abbildungen zeigten, die Dicke der Schicht um einige 100 nm variiert. Zur Referenz wurde außerdem der Film A24 untersucht (s. Abb. 4.6), der in der Dissertation von T. Habermann [29] beschrieben wurde und der aufgrund seiner Rauigkeit die stärkste Emission mit einer Einsatzfeldstärke von  $245 \text{ V}/\mu\text{m}$  aufwies. Deutlich zu erkennen sind hier eine hohe Dichte von spitzen Strukturen. Im Gegensatz zu denen in dieser Arbeit untersuchten epitaktisch gewachsenen Filmen sind keine Kristalliten oder regelmäßige Oberflächenstrukturen zu erkennen.

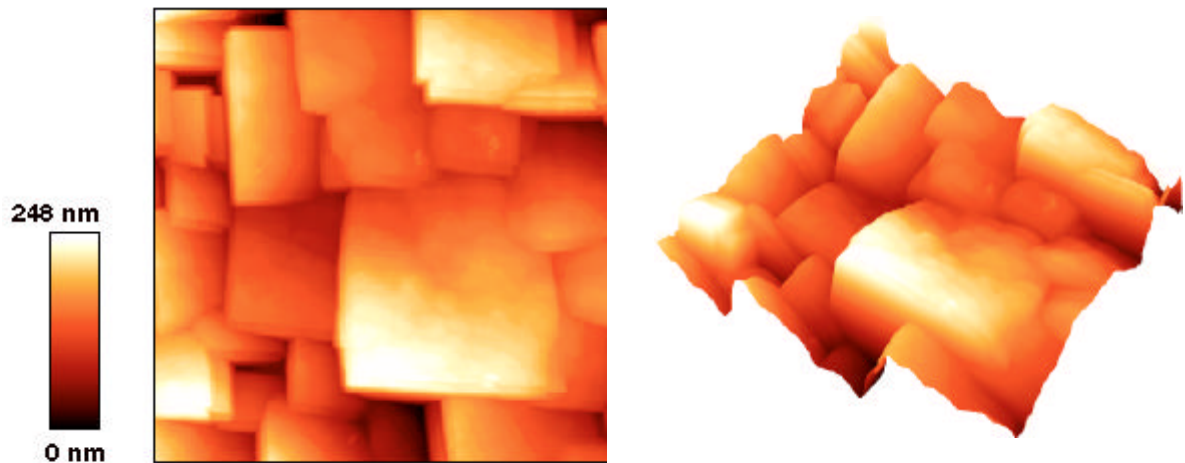


Abb. 4.5 AFM-Aufnahmen in 2D- und 3D-Darstellung einer  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  Probenoberfläche des epitaktisch aufgewachsenen Films A41.

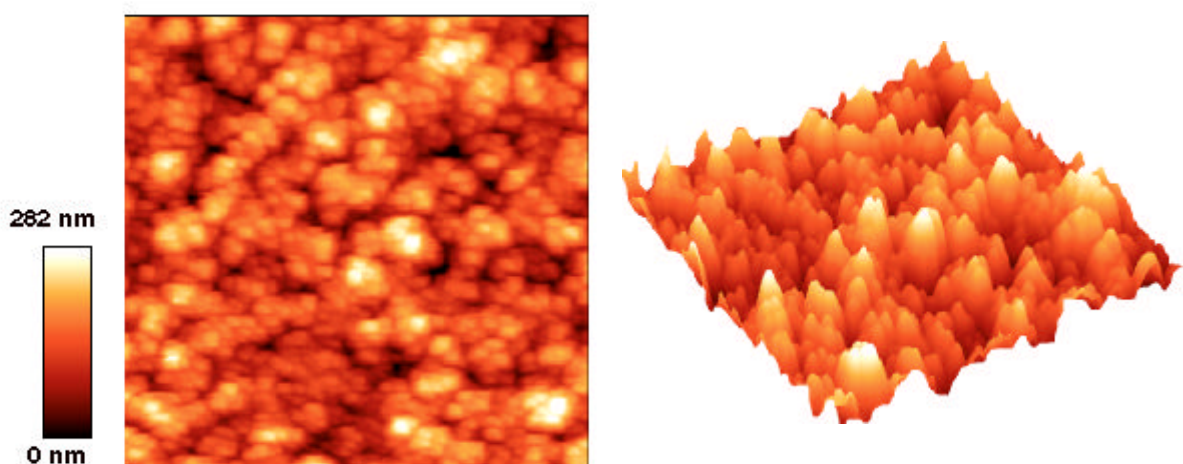


Abb. 4.6 AFM-Aufnahmen in 2D- und 3D-Darstellung einer  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  Probenoberfläche des polykristallinen Diamantfilms A24 [29].

### 4.2.3 Struktur

Die strukturellen Eigenschaften von allen Proben wurde mit Ramanspektroskopie (s. Kap. 3.3.2) untersucht. Die entsprechenden Spektren sind in Abb. 4.7 dargestellt.

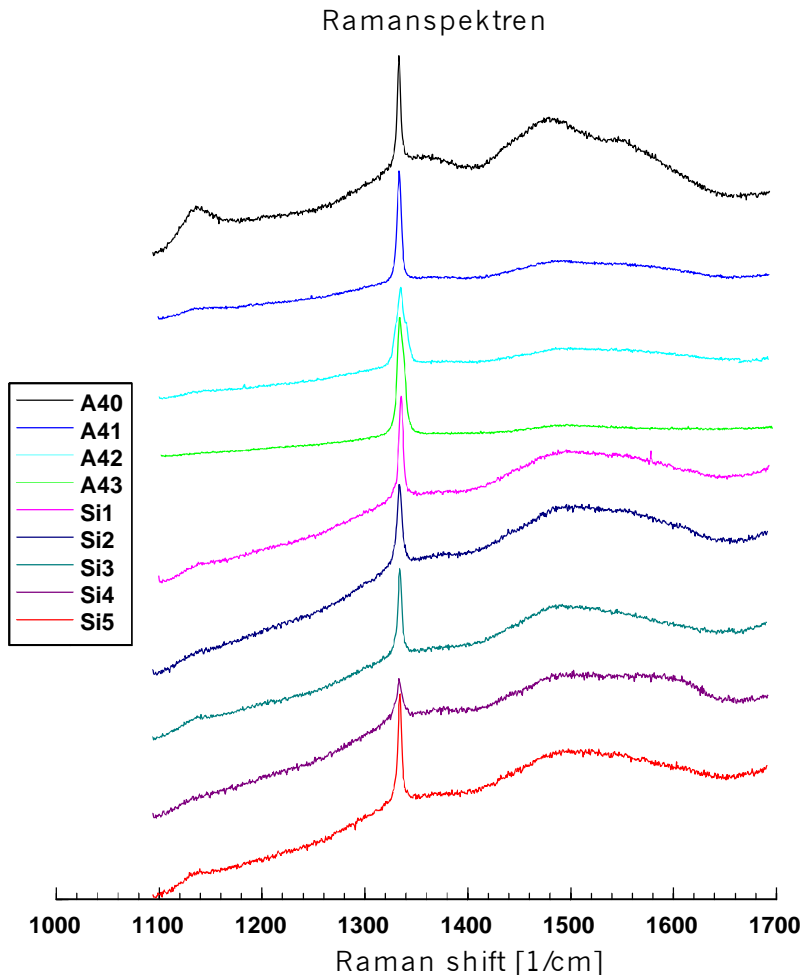


Abb. 4.7 Ramanspektren der in Kap. 4 untersuchten Proben.

Alle Diamantfilme zeigen die ausgeprägte, scharfe Ramanlinie der kristallinen Diamantphase bei 1332/cm. Dies gilt als Beweis für qualitativ hochwertige Diamantfilme. Zur Referenz siehe auch das Spektrum eines CVD-Diamantfilms in Kap. 3.3.2, das im Vergleich erheblich höhere Fremdphasenanteile zeigt.

Von den in dieser Arbeit untersuchten Proben weist die dünnste Probe A40 relativ den höchsten Fremdphasenanteil bzgl. nanokristallinem Diamant (1147/cm), Diamant-Precursor (1475/cm) und kristalliner graphitischer Phase (1580/cm) auf. Die Fremdphasenanteile nehmen mit wachsender Filmdicke deutlich ab. Bei der Probe A43 (mit einer Dicke von 27.5  $\mu\text{m}$ ) wird letztlich nur noch ein sehr kleiner Anteil des precursors nachgewiesen. Die Spektren aller Filme bis zu einer Dicke von 6.7  $\mu\text{m}$  (also A40, A41 und Si1 bis Si5) lassen auf geringe Anteile der kristallinen graphitischen Phase schließen. Da mit der Ramanspektroskopie die Struktur aufgrund ihrer optischen Transparenz über die gesamte Filmdicke und nicht nur einer Oberflächenschicht untersucht wird, kann man aufgrund obiger Ergebnisse

davon ausgehen, daß sich die relativ höchsten Fremdphasenanteile am Silizium-Diamant Interface befinden.

#### 4.2.4 Verunreinigungen und Defekte

Zur Untersuchung von Verunreinigungen und Defekten wurden Kathodolumineszenzmessungen (s. 3.3.3) an den Proben A40, A42, A43 sowie Si1 bis Si5 durchgeführt. Die entsprechenden Spektren sind in Abb. 4.8 dargestellt. Während die Spektren innerhalb jeder A- bzw. Si-Probenreihe ähnliche Verläufe aufweisen, unterscheiden sich A- und Si-Proben stark voneinander.

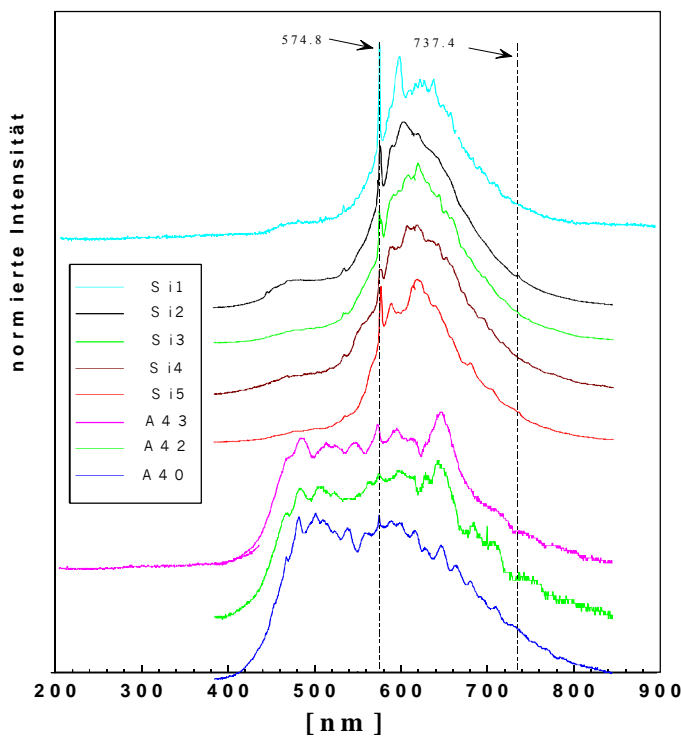


Abb. 4.8 Kathodolumineszenzspektren der Proben A40, A42, A43 und Si1 bis Si5. Die jeweiligen Null-Intensität-Linien für die einzelnen Spektren werden asymptotisch für Wellenlängen  $< 400$  nm erreicht und wurden aus Gründen der Übersicht nicht eingezeichnet.

Die Si-Filme weisen ein breites Spektrum zwischen etwa 550 nm und 720 nm mit einem Maximum bei ca. 600-620 nm auf, das wiederum die hohe Filmqualität belegt [208]. Außerdem zeigt sich bei allen Si-Filmen und insbesondere Si2 ein relativ kleines und breites Spektrum zwischen 440 nm und 500 nm mit einem Maximum bei ca. 470 nm. Auch diese blaue Band A Emission wird nur bei Diamantfilmen guter Qualität nachgewiesen (s. Kap. 3.3.3). Neben den breiten Peaks konnten noch zwei Linien bei ca. 575. nm (2.156 eV) und bei 737 nm (1.681 eV) identifiziert und anhand von Meßergebnissen anderer Autoren (s. Kap. 3.3.3) durch Verunreinigungen erklärt werden. Dabei wird die erste Linie einem Komplex aus Stickstoffverunreinigungen und Leerstellen [205] zugeschrieben und die zweite Linie Siliziumverunreinigungen (s. Kap. 3.3.3).

Eine Auswertung der A-Proben wird vermutlich aufgrund deren geringen Oberflächenrauigkeiten erschwert, so daß die Spektren durch Fabry-Perot-Interferenzen dominiert werden [213]. Dadurch können einzelne Peaks nur dann identifiziert werden, wenn sie sehr intensiv und schmalbandig sind. Aus diesem Grund ist es nicht möglich, die Spektren der beiden Probenserien miteinander zu vergleichen.

Zu erkennen sind jeweils sehr breite Spektren zwischen 450 und 700 nm, die sich, wie an der Probe A43 am besten sichtbar aus mehreren einzelnen, breiten Spektralanteilen zusammensetzen könnten. Zu vermuten sind zumindest ein grün-gelb-rotes Band zwischen 500 und 800 nm mit einem Maximum bei 650 nm und ein blau-grünes Band zwischen 420 und 540 nm mit einem Zentrum bei 480 nm (Band A Emission). Aufgrund der beiden Bereiche kann wieder auf eine hohe Diamantqualität mit Defektzuständen geschlossen werden. Wie bei der Si-Serie kann außerdem Stickstoff bei etwa 575 nm identifiziert werden.

Es läßt sich zusammenfassend feststellen, daß für die Si- bzw. A-Proben eine gute bzw. sehr gute Diamantqualität mit ausgeprägten Defektzuständen nachgewiesen wurde. In allen Proben wurde Stickstoff als eine Defektart identifiziert.

### 4.3 Grundlagen zu den möglichen Mechanismen für Isolatoren

Ein Ziel der in Kapitel 4 durchgeführten Messungen ist die Aufdeckung der Mechanismen, die der feldinduzierten Elektronenemission von dielektrischen Diamantschichten zugrunde liegen. Dazu wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Meßmethode entwickelt, die in Kapitel 4.4 vorgestellt wird. In diesem Kapitel sollen die theoretischen Grundlagen zum Verständnis der Methode erläutert werden. Hierzu zählen sowohl der Denkansatz, auf dem das Meßkonzept basiert, als auch die Grundlagen zur Elektroneninjektion in einen Isolator, zum Elektronentransport durch einen Isolator und zur Elektronenemission von einem Isolator. Der Denkansatz soll zunächst erläutert werden.

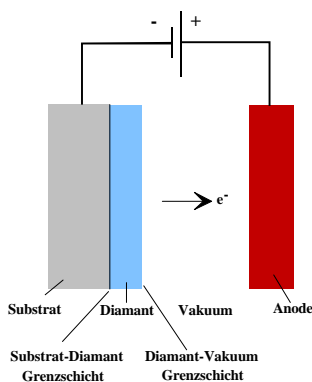


Abb. 4.9. Skizze der Problemstellung. Die feldinduzierte Elektronenemission aus der Substrat-Isolator Anordnung. Möglich ist eine Limitierung durch die Grenzschicht Substrat-Isolator, Isolator-Vakuum oder durch die Diamantschicht.

Wie in Abb. 4.9 schematisch dargestellt, soll der Mechanismus der FEE von einer Substrat-Isolator-Vakuum-Metall-Anordnung geklärt werden. Ein äußeres elektrisches Feld führt dazu, daß Elektronen vom Diamant ins Vakuum emittiert werden und letztlich zur Anode gelangen. Der Denkansatz basiert auf folgender Annahme:

Da der FEE-Strom, wie experimentell nachgewiesen wurde, nicht unendlich groß ist, muß in dieser Anordnung ein "Nadelöhr" für die Elektronen vorhanden sein. Diese FEE-limitierende Barriere (= "Nadelöhr") kann an der *Grenzschicht Isolator-Vakuum* oder an der *Grenzschicht Substrat-Isolator* lokalisiert sein *oder* durch die *Isolatorschicht selber* gegeben sein.



<i>Leitungstyp</i>	<i>Eigenschaften</i>	<i>j(E,T)- bzw. j(U, T)-Relation</i>
<i>Ohmsch (niedrige Felder)*</i>	<i>bulklimitiert</i> E $\propto$ V/ $\mu$ m	$j \propto U/d$
<i>Raumladungsbegrenzt für</i> a) idealen Isolator b) diskrete Haftstellen c) exponent. Trapverteilung*	<i>bulklimitiert</i> E 1-10 V/ $\mu$ m	$j \propto U^2/d^3$ bzw. $j \propto U^2/d^3 \times \exp[-(a \times E_t)/kT]$ $j \propto U^{n+1}/d^{2n+1}$ mit $d(\ln j)/(d \ln U) = 1 + b/T > 0$
<i>Poole-Frenkel ** (diskrete Zentren)</i>	<i>bulklimitiert</i> E 1-500 V/ $\mu$ m	$j \propto T^2 \times \exp(-E_i/kT) \times \exp(-E^{1/2}/kT)$
<i>Poole-Frenkel ** (überlapp. Zentren)</i>	<i>bulklimitiert</i> E 1-500 V/ $\mu$ m	$j \propto T^2 \times \exp(-E_a/kT) \times \exp(-e \times E \times \tau/kT)$
<i>Schottky-Injektion ins LB*** bzw. Schottky-Emission ins Vakuum***</i>	<i>Substrat-Isolator-limitiert</i>	$j \propto T^2 \times \exp(-E_B/kT) \times \exp(2 \times E^{1/2}/2kT)$
<i>Tunneln ins Leitungsband*** bzw. Tunneln ins Vakuum***</i>	<i>Isolator-Vakuum-limitiert</i>	$j \propto E^2 \times \exp(-c/E)****$

\*unter Vernachlässigung der T-Abhängigkeit \*\*für kristalline Materialien \*\*\* für die Feldemission aus dem Valenzband von Diamant (s. Kap. 2.4.3) \*\*\*\* unter Vernachlässigung einer sehr geringen T-Abhängigkeit (s. Kap. 2.2).

*Tabelle 4.2 Zusammenfassung der für die Feldemission von Isolatoren denkbaren, begrenzenden Mechanismen mit den zugehörigen j(E,T)-Abhängigkeiten. a, b und c sind Konstanten. Die Größen d, E<sub>t</sub>, E<sub>i</sub>, E<sub>a</sub>, s und b werden in Kap. 4.3.3 erklärt.*

Im ersten Fall muß eine Elektronen-Potentialbarriere an der Oberfläche zum Vakuum, wie beispielsweise bei Metallen, FEE-limitierend sein. Dazu wird eine kurze Erläuterung in Kap. 4.3.1 gegeben. Im zweiten Fall muß eine Elektronen-Injektions-limitierende Potentialbarriere (= "elektrodenlimitiert") an der Grenzschicht zwischen Substrat und Isolator vorhanden sein. Im dritten Fall muß der Elektronentransport durch das Bulkmaterial des Isolators limitierend (= "bulklimitiert") sein. Die für die letzten beiden Fälle in Frage kommenden Leitungsmechanismen wurden in der Vergangenheit ausführlich an beidseitig mit Elektroden kontaktierten Isolatoren beispielsweise von J. G. Simmons [214] bzw. K.C. Kao [165] untersucht. Die Ergebnisse dazu werden in Kap. 4.3.2 und 4.3.3 präsentiert.

Zur Übersicht sind die möglich erscheinenden, begrenzenden Mechanismen mit ihren Feld- bzw. Spannungs- und Temperaturabhängigkeiten in Tabelle 4.2 zusammengefaßt. Auf die zugehörigen theoretischen Grundlagen wird in den folgenden drei Unterkapiteln eingegangen.

Möglich erscheint außerdem eine Kombination mehrerer limitierender Faktoren. Es wurden beispielsweise Übergänge zwischen verschiedenen Leitungsprozessen, z.B. von Elektroden- zu bulklimitiert oder umgekehrt [215, 216] gemessen. In diesen Fällen werden bestimmte Stromintervalle jeweils durch bestimmte Leitungsmechanismen limitiert und weisen jeweils diesen Mechanismen entsprechende I(U)-Verläufe auf. In experimentell ermittelten I(U)-Kennlinien liegen Abweichungen nur in einem "Übergangsbereich" vor. Abb. 4.10 verdeutlicht dies anhand eines Beispiels für den Übergang von bulklimitierter Leitung bei niedriger Spannung zu elektrodenlimitierter Leitung bei höherer Spannung.

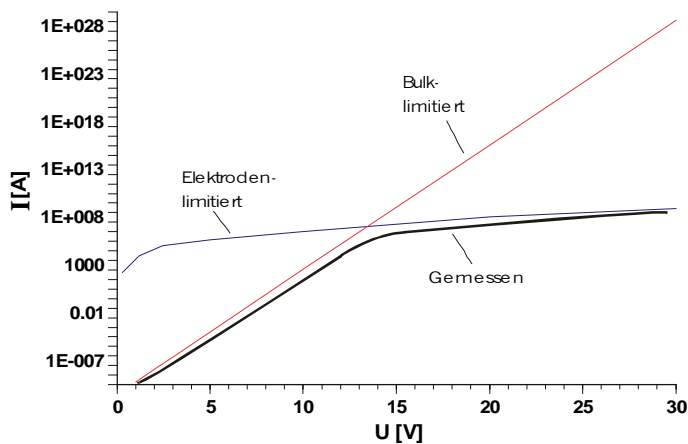


Abb. 4.10 Schematisches Beispiel einer I-U-Kennlinie mit Übergang von bulkbegrenzter Leitung bei niedriger Spannung ( $U < 10$  V) zu elektrodenbegrenzter Leitung bei höherer Spannung ( $U > 20$  V). Die gemessene Kennlinie wird vom jeweils begrenzenden Mechanismus bestimmt.

#### 4.3.1 Elektroneninjektion Isolator-Vakuum

Ist die Grenzschicht Isolator-Vakuum für die feldinduzierte Elektronenemission (allein) begrenzend, dann sollte die Injektion der Elektronen in das Vakuum über die Feldemission, die thermionische Feldemission oder die thermionische Emission (Schottky-Emission) erfolgen (siehe Kap. 2.2 und 2.3). Allerdings sollten die Elektronen dann ungehindert bis zur Isolatoroberfläche gelangen und dabei ursprünglich vorhandene interne Felder kompensieren. Denkbar wäre beispielsweise Emission aus dem Valenzband, falls der Diamant p-leitenden Charakter zeigt. Wie schon in Kap. 2.3 beschrieben, wäre dann eine Fowler-Nordheim-Abhängigkeit mit  $\ln(I/E^2) \sim 1/E$  zu erwarten.

#### 4.3.2 Elektroneninjektion Substrat-Isolator

Wenn ausschließlich die Grenzschicht Substrat-Isolator für die feldinduzierte Elektronenemission entscheidend ist (s. auch Kap. 2.4.1), dann sollte die Injektion der Elektronen in das Leitungsband des Isolators ebenfalls über die Feldemission, die thermionische Feldemission oder die thermionische Emission (Schottky-Emission) erfolgen. Danach müßten die Elektronen den Isolator bis zur Isolator-Vakuum-Grenzschicht durchqueren und von dort leicht in das Vakuum emittiert werden. Die zur Injektion an der Grenzschicht Substrat-Isolator erforderlichen Felder dringen in den Isolator ein, so daß zwischen der Isolator-Vakuum Grenzfläche und dem Substrat eine meßbare Spannung  $U_{\text{Auf}}$  abfallen sollte. Im Falle eines metallischen Substrats sollten sich die in Tabelle 4.2 aufgeführten  $j(U)$ -

Abhängigkeiten ergeben. Die zu erwartenden  $I(U)$ -Charakteristiken für die hier eingesetzten dotierten Halbleitersubstrate sind in der verwendeten Literatur nicht angegeben.

### 4.3.3 Elektronentransport durch einen Isolator

Eine Bulklimitierung kann beispielsweise mit Hilfe eines Ohmschen Kontaktes erreicht werden, der definitionsgemäß im Gegensatz zum gleichrichtenden Blockkontakt (= Schottky-Kontakt) ein Reservoir von Ladungsträgern zur Verfügung stellt. Ohmsche Kontakte bilden sich beispielsweise an einem Metall-Isolator-Übergang dann aus, wenn die Austrittsarbeit des Metalls,  $\phi_M$ , kleiner als die des Isolators,  $\phi_I$ , ist (s. Abb. 4.11). Um ein thermisches Gleichgewicht herzustellen, müssen Elektronen aus der Elektrode ins Leitungsband des Isolators injiziert werden, so daß

es zu einem durch die Raumladungsschicht verursachten inneren Feld kommt sowie zur entsprechenden Bandverbiegung. Kontakte mit Ohmschem Charakter können auch an Halbleiter-Isolator-Grenzflächen auftreten.

In dem oben besprochenen Beispiel stellt der Kontakt genügend Elektronen im Leitungsband des Isolators zur Verfügung, d.h. die Elektrode wird mehr Ladungen emittieren als der Isolator aufnehmen kann.

#### Raumladungsbegrenzte Leitung

Ein begrenzter Elektronentransport im Leitungsband des Isolators kann beispielsweise durch Streuprozesse zustande kommen, wodurch sich die Elektronen mit einer mittleren Driftgeschwindigkeit bewegen. Die im Bulk deshalb länger verbleibenden Elektronen verursachen dann eine negative Raumladung, und das entsprechende Feld reduziert die Elektroneninjektionsrate. Dieser Prozeß wird "Raumladungsbegrenzte Leitung" genannt und tritt typischerweise bei Feldern zwischen 1 und 10 V/ $\mu\text{m}$  auf, siehe z.B. [214, 217]. Wie beispielsweise in [218] beschrieben, ergibt sich für die  $j(U)$ -Abhängigkeit von raumladungsbegrenzten Strömen

$$j = \frac{9}{8} \times \epsilon_0 \times \mu \times U^2 / d^3,$$

wobei  $d$  = Dicke des Isolators,  $\mu$  = Elektronenbeweglichkeit und  $\epsilon_0$  = Dielektrizitätskonstante.

Wenn der Isolator außerdem noch flache, d.h. sich energetisch nur geringfügig unter dem Leitungsband befindliche Haftstellen enthält, dann kondensiert in diese Traps ein großer Anteil der injizierten Ladung. Deshalb ist die freie Ladungsträgerdichte geringer als im trapfreien Isolator. Wie in [214] beschrieben, ändert sich die  $I(U)$ -Charakteristik zu

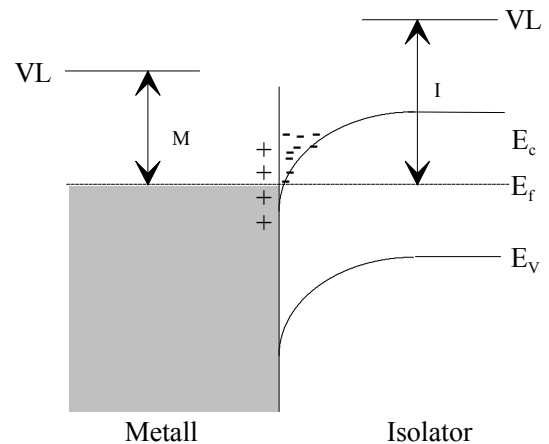


Abb. 4.11 Beispiel einer Bandstruktur eines Ohmschen Metall-Isolator Kontakts (Erläuterung siehe Text).

$$j = \frac{9}{8} \times \epsilon_0 \times \mu \times \epsilon U^2 / d^3,$$

wobei  $n = N_C / N_t \exp(-E_t / kT)$  und  $N_C$  die Zustandsdichte des Leitungsbandes,  $N_t$  die Trapdichte und  $E_t$  die Trapenergie unterhalb des Leitungsbandes darstellen. Bei Raumtemperatur,  $N_C / N_t = 1$  und  $E_t = 0.25$  eV ist  $n < 10^{-5}$ . Wie aus der obigen Gleichung hervorgeht läßt sich über die Temperaturabhängigkeit von  $j$  auf die Trapenergie schließen da  $\ln(j) \propto E_t / T$ . Weitere Modifikationen der I-U Kennlinie sind zu erwarten, wenn sich die Traps nicht diskret auf einem Energieniveau sondern energetisch verteilen, wie dies für polykristalline Strukturen realistisch ist [214]. Für eine mit wachsendem Energieabstand zum Leitungsband exponentiell abfallende Verteilung der Traps ergibt sich beispielsweise eine  $j \propto U^n$ -Abhängigkeit mit  $n > 2$ . Detaillierte Rechnungen wurden hierzu in [165] durchgeführt.

Abschließend sei noch der Fall sehr niedriger Spannungen erwähnt [214]. Dann übersteigt der im Bulk thermisch (z.B. über Haftstellen) generierte Strom den raumladungsbegrenzten Strom und die I(U)-Kennlinie weist Ohmsches Verhalten ( $j \propto U$ ) auf.

#### Poole-Frenkel-begrenzte Leitung

Neben dem oben beschriebenen raumladungsbegrenzten Transport von Elektronen durch das Leitungsband existiert mit der Poole-Frenkel-Leitung noch ein anderer, ebenfalls bulklimitierter Transportmechanismus. Er tritt bei Feldern von typischerweise 1-500 V/ $\mu\text{m}$  auf und basiert auf dem Poole-Frenkel Effekt, d.h. der Verringerung einer Trap-Coulombbarriere im Bulk eines Isolators aufgrund eines elektrischen Feldes. Dadurch kann eine Leitung aufgrund der thermischen Befreiung von Elektronen aus Traps entweder in das Leitungsband oder zu den Nachbartraps entstehen. Beide Leitungsmechanismen werden qualitativ und quantitativ von unterschiedlichen Autoren, wie beispielsweise W. Vollmann [219], Jonscher [220] und insbesondere von R.M. Hill [221], diskutiert und sollen im folgenden beschrieben werden.

Für den ersten Fall werden von Traps verursachte Coulombzentren vorausgesetzt, deren Potentiale sich mit denen der Nachbartraps nur gering überlappen. Diese *lokal isolierten* Donator-Trapzentren sind bei einer Besetzung mit jeweils einem Elektron neutral und bei Nichtbesetzung positiv geladen. In einem neutralen Trap ist das Elektron deshalb in einem Coulombpotential mit einer Ionisierungsenergie  $E_i$  relativ zum Leitungsband "getrappt". Wenn dieses Coulombpotential mit einem elektrischen Feld, wie in Abb. 4.12 dargestellt, in Wechselwirkung tritt, dann verringert sich die maximale Barrierenhöhe  $E_i$  um den Faktor  $\epsilon_{PF} = (e^3 E / \epsilon_0)^{0.5} = E^{0.5}$ . Dabei wird  $\epsilon_{PF} = (e^3 / \epsilon_0)^{0.5}$  als Poole-Frenkel-Konstante bezeichnet und  $\epsilon_0$  stellt die Dielektrizitätskonstante des Isolators dar. Der Poole-Frenkel Effekt ist ein Analogon zum Schottky-Effekt (s. Kap. 2.2), bei dem die Spiegelladungskraft mit dem Feld in Wechselwirkung tritt. Um das Elektron in das Leitungsband (LB) anzuheben, ist also letztlich eine reduzierte Barrierenhöhe  $H = E_i - \epsilon_{PF} E^{0.5}$  zu überwinden. Als *Poole-Frenkel Leitung ausgehend von einzelnen Trapzentren* wird die thermische Anregung von Elektronen aus neutralen Traps in das LB des

Isolators bezeichnet. In diesem Modell bewegen sich die Elektronen nach ihrer Anregung im LB in Richtung des angelegten Feldes.

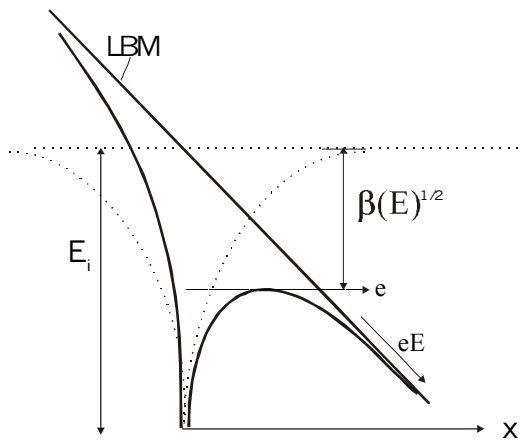


Abb. 4.12 Der Poole-Frenkel-Effekt für ein isoliertes Coulombpotential (Erläuterung s. Text).

Die Stromdichte errechnet sich, wie auch in Kap. 2.2 zur Berechnung des Feldemissionsstroms für Metalle dargestellt, aus dem Integral  $j = e \int v_x D(W) N(W) dW$ , wobei  $W$  die Energie der Ladungsträger in den Zentren,  $N(W)$  die Elektronendichte,  $D(W)$  die Wahrscheinlichkeit der Emission und  $v_x$  die Geschwindigkeit der Elektronen in  $x$ -Richtung darstellen. Berücksichtigt man nun die WKB-Näherung für  $N(W) \propto x$  (s. [221]) außerdem die Tatsache, daß  $D(W) = 0$  für  $W < E_i$  bzw.  $D(W) = 1$  für  $W > E_i$  und wird zusätzlich ein kristallines Material vorausgesetzt, dann ergibt sich für die Stromdichte

$$j(E) = e N_i (kT)^{-2} \mu_1 E \exp(-E_i/kT) \left[ \exp(-E^{0.5}/kT) + \exp(-E^{0.5}/kT) \right] \sinh(\dots) \quad (4.1)$$

$$= e N_i (kT)^{-4} \mu_1^{-2} \exp(-E_i/kT) \sinh(\dots)$$

wobei  $\dots = \mu_1 E^{0.5}/kT$ .

Für die Poole-Frenkel Leitung einzelner Trapzentren in kristallinen Isolatoren ist  $j(E,T)$  durch die Formel (4.1) gegeben. Es liegt eine starke Temperaturabhängigkeit vor. Experimentell kann die Ionisierungsenergie  $E_i$  daraus über  $\ln(j/T^2) \propto E_i/T$  (bei niedrigen Feldern  $E \rightarrow 0$ ) ermittelt werden. Die I-E-Kennlinie sollte bei höheren Feldern und konstanter Temperatur näherungsweise eine  $\ln(I/E) \propto E^{0.5}$ -Abhängigkeit aufweisen, da  $\sinh(\dots) \approx \exp(\dots)$  für  $\dots > 10$ . Ein Nachweis für eine Poole-Frenkel-Leitung wird ermöglicht, indem die Normalisierung zwischen elektrischem Feld und Temperatur,  $E^{0.5}/T$ , gegen  $J$  (s. Formel (4.2)) aufgetragen wird. Wenn das Experiment bei unterschiedlichen Feldern und Temperaturen durchgeführt wird, dann liegt eine Poole-Frenkel Leitung vor, falls die Kennlinien für  $J$  ( $\dots$ ) exakt übereinanderliegen (s. beispielsweise [222]). Mit der Definition  $J = j \mu_1^{-4} \exp[E_i/(kT)]$  folgt dann:

$$J(\dots) = e N_i k^4 \mu_1^{-2} \sinh(\dots)$$

(4.2)

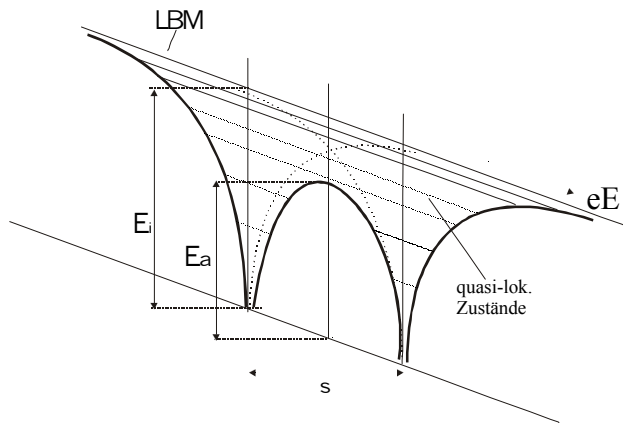


Abb. 4.13 Das Energiediagramm für zwei sich überlappende Coulombpotentiale eines neutralen (links) und eines ionisierten (rechts) Traps. Zur weiteren Erläuterung s. Text.

Neben der Poole-Frenkel-Leitung von isolierten Trapzentren in das LB existiert ein ähnliches Modell, das eine höhere Dichte von ebenfalls teilweise besetzten Traps voraussetzt. Dann überlappen sich die Coulombpotentiale zweier benachbarter Traps (Abstand  $s$ ) wie in Abb. 4.13 dargestellt. Werden außerdem quasilokalisierte Zustände in und über den Potentialtöpfen wie bei amorphen Materialien [220] vorausgesetzt, dann können Elektronen mittels thermischer Emission über die aufgrund der Überlappung nun verringerte Barriere von Trap zu Trap durch den Isolator "hüpfen". Dies impliziert, daß in dem Material lokalisierte Leitungschanäle aus miteinander in Wechselwirkung stehenden Coulombzentren entstehen. Dieser Leitungsmechanismus wird *Poole-Frenkel Leitung multipler Trapzentren* [221] genannt. In Abb. 4.13 ist das Potential für ein Elektron in einem neutralen Trap (links) dargestellt, wobei das rechte ionisiert ist. Das Potential  $V(x)$  ist dann gegeben durch  $V(x) = E_i - eEx + \frac{e^2}{4\epsilon} \left( \frac{1}{x} + \frac{1}{s-x} \right)$  und das Maximum der Barriere  $E_B$  befindet sich näherungsweise bei  $s/2$  mit  $E_B = E_i - 0.5 eEs + \frac{e^2}{4\epsilon s} = E_a - 0.5 eEs + \frac{e^2}{4\epsilon s}$ . Dabei ist  $E_a$  das experimentell beobachtbare Ionisationspotential (die Barriehöhe bei  $E = 0$ ), analog  $E_i$  im Einzentrenfall. Löst man  $j = e D(W) \frac{dN(W)}{dW}$  nun mit obigem  $E_B$  als untere Integrationsgrenze, dann ergibt sich, mit ähnlicher Rechnung wie im Einzentrenfall, für kristallines Material folgende  $j(E,T)$ -Abhängigkeit:

$$j(E, T) = 2e \times N_i \times s \times (kT)^2 \exp(-E_a/kT) \times 2 \sinh(eEs/2kT) \quad (4.3)$$

wobei  $\nu = 10^{12}/s$  [89]) die Frequenz der phononinduzierten Emissionsversuche darstellt. Mit  $\eta = eEs/(2kT)$  folgt dann

$$j(\eta) = 2e \times N_i \times s \times (kT)^2 \times \exp(-E_a/kT) \times 2 \sinh(\eta) \quad (4.4)$$

bzw. mit  $J = j \times \nu^{-2} \exp[E_a/(kT)]$  folgt:

$$J(\eta) = 2e \times N_i \times s \times k^2 \times 2 \sinh(\eta) \quad (4.5)$$

Die Gleichungen für die Stromdichte (4.3) und (4.4) können wie folgt interpretiert werden. Die  $j(E,T)$ -Charakteristik der Poole-Frenkel Leitung durch multiple Trapzentren unterscheidet sich deutlich von der Einzentrenleitung. Werden realistische Feldstärken  $> 50 \text{ V}/\mu\text{m}$  und Trapabstände  $>$  einige nm vorausgesetzt, dann gilt  $\sinh(eEs/2kT) \approx \exp(eEs/2kT)$  und es ergibt sich eine exponentielle  $j(E)$ -Kennlinie. Aus der Steigung  $m$  des Plots  $\ln(j)$  vs.  $E$  läßt sich außerdem bei gegebener Temperatur der Trapabstand  $s$  über

$$s = 2kT \times m / e \quad (4.7)$$

bestimmen. Die Aktivierungsenergie  $E_a$  und auch die Ionisationsenergie wird über die Temperaturabhängigkeit  $\ln(j/T^2) \approx (-E_a + eEs)/(kT)$  aus der Steigung  $m^*$  des Plots  $\ln(j)/T^2$  vs.  $1/T$  für geringe Felder  $E \rightarrow 0$  errechnet mit

$$E_a = m^*kT + eEs \quad m^*kT. \quad (4.8)$$

Unter Berücksichtigung des oben beschriebenen Potentials  $V(x)$  ergibt sich für die Ionisierungsenergie

$$E_i = -m^*kT + (es)^{-1}. \quad (4.8a)$$

In Gl. 4.5 wurden die  $j(E,T)$ -Abhängigkeiten zu einem Einvariablensystem reduziert mit  $J = f(\dots)$ . Die Feld-Temperatur-Normalisierung  $E/T$  kann als Nachweis für eine Poole-Frenkel-Leitung durch sich überlappende Coulombzentren benutzt werden. In diesem Fall müssen die experimentell für unterschiedliche  $E$ - und  $T$ -Werte aufgetragenen  $J(\dots)$ -Linien nach einem Extrapolieren der  $s$ - und  $E_a$ -Werte übereinanderliegen (s. [223]).

Abschließend sei noch erwähnt, daß ab "größeren" elektrischen Feldern (in Abhängigkeit von  $s$  und  $E_i$ ), ähnlich wie für die in Kap. 2.2 erklärte Emission von Metallen, die Wahrscheinlichkeit des Tunnelns der Elektronen durch die Potentialbarriere in das LB bzw. in das benachbarte Trap größer ist, als die thermische Emission. Dann weisen die  $j(E,T)$ -Kennlinien sowohl für die Poole-Frenkel-Leitung durch einzelne als auch durch multiple Coulombzentren abweichende Verhalten im Vergleich zur thermischen Poole-Frenkel-Leitung auf. Zwischen thermischer Emission und Feldemission tritt außerdem noch ein Bereich der thermionischen Feldemission auf. Die zugehörigen Berechnungen der  $j(E,T)$  Kennlinien wurden von Hill [221] durchgeführt.

Zudem ist zu beachten, daß sich die in der Literatur (z.B. [214, 215, 224]) angegebenen  $j(E,T)$ -Kennlinien oftmals auf amorphe Materialien beziehen, die von den hier diskutierten Kennlinien für kristalline Isolatoren deutlich abweichen.

#### 4.4 Methodik zur Identifizierung des Mechanismus

In diesem Kapitel wird die spezielle Meßmethodik vorgestellt, mit denen die Elektronenemissionsbegrenzenden Mechanismen identifiziert werden sollen. Dazu zählen die Aufnahme der  $I(E)$ -Kennlinie sowohl bei nicht aufgesetzter Anode und bei Elektrodenkontakt als auch bei beiden Polaritäten und unterschiedlichen Temperaturen.

Vergleich von Kennlinien im Kontakt- bzw. Nichtkontaktmodus

Messungen bei auf der Probe aufgesetzter Anode (Kontaktmodus) und bei nicht aufgesetzter Anode (Nichtkontakt) sind im FERM über eine Variation der z-Position mit Hilfe des Manipulators (Schrittmotor oder Piezoblöcke, siehe Kap. 3) möglich. Die Annäherung und Kontaktierung der Elektroden kann mit dem SEM dokumentiert werden.

Aus dem Vergleich der I(U)-Abhängigkeit bei aufgesetzter Anode und im Nichtkontakt kann ermittelt werden, ob eine limitierende Barriere an der Grenzschicht Diamant-Vakuum vorliegt. Bei einer Übereinstimmung beider Charakteristiken, z.B. exponentielle Abhängigkeit der I(E)-Kurve, kann eine Barriere obiger Natur ausgeschlossen werden, da sich diese durch das Aufsetzen der Anode und entsprechender Modifizierung des Isolator-Vakuum-Metall-Kontakts zu einem Isolator-Metall-Kontakt verändern müßte. Folglich müßte sich auch die I(U)-Kennlinie ändern, die, wie in Kap. 4.3.3 erläutert, die Charakteristik des limitierenden Mechanismus aufweist. Deshalb kann zusammenfassend festgestellt werden:

*Ändert sich die I(U)-Kennlinienabhängigkeit bei aufgesetzter Anode im Vergleich zu nicht aufgesetzter Anode nicht, dann muß die feldinduzierte Elektronenemission entweder durch die Grenzschicht Substrat-Isolator oder durch das Bulk begrenzt werden.*

In diesem Fall, können weitere Messungen zur Identifizierung des Mechanismus im Elektrodenkontakt durchgeführt werden.

Vergleich der I(U)-Kennlinien bei Polaritätswechsel im Elektrodenkontakt

Durch Messungen mit unterschiedlichen Spannungspolaritäten kann geklärt werden, ob der Elektronentransport in Vorwärtsrichtung (Nadel wie bei der Messung der feldinduzierten Elektronenemission auf pos. Polarität, Substrat geerdet) bis zur Grenzschicht Diamant-Vakuum durch das Bulk limitiert ist.

*Wenn die I(E)-Kennlinien für die beiden Polaritäten übereinstimmen, dann kann auf eine Bulklimitierung geschlossen werden.*

Bei einer hypothetischen Elektrodenlimitierung in Vorwärtsrichtung dürften die Kennlinien nicht identisch sein. Zur Erklärung sollen die drei möglichen Begrenzungen des Stroms in Rückwärtsrichtung (Nadel auf neg. Polarität, Substrat geerdet)

- 1) ebenfalls durch den Elektrodenkontakt am Substrat-Diamant-Interface bzw.
- 2) durch das Bulk bzw.
- 3) durch den Elektrodenkontakt am Wolfram-Diamant-Interface

betrachtet werden.

Im ersten Fall sollten sich polaritätsabhängige Kennlinien ergeben, weil Schottky-Barrieren gleichrichtenden Charakter aufweisen. Für die Feldemission in Metall-Halbleiter-Anordnungen wurden beispielsweise für beide Polariäten die unterschiedlichen I(U)-Kennlinien in [225, 226] berechnet. Im zweiten Fall liegen mit der Elektrodenlimitierung in Vorwärtsrichtung und der Bulklimitierung in Rückwärtsrichtung zwei unterschiedliche Mechanismen vor, die sich hinsichtlich ihrer I(U)-Kennlinie voneinander unterscheiden sollten. In diesem Fall ist eine rein zufällige Übereinstimmung der Kennlinien



und der damit verbundene Fehlschluß auf eine Bulklimitierung zwar zunächst möglich, kann aber durch eine Variation der Substratdotierung der Diamantschichten ausgeschlossen werden. Letzteres würde eine Modifizierung des Schottky-Kontakts also in Vorwärtsrichtung bei unveränderter bulkbegrenzter Rückwärtsrichtung bewirken und zu polaritätsabhängigen Kennlinien führen.

Im dritten Fall sollten sich polaritätsabhängige Kennlinien ergeben, weil sich die Schottky-Barriere für die Injektion in Vorwärtsrichtung, also am Substrat-Isolator-Interface, deutlich von der Schottky-Barriere für die Injektion in Rückwärtsrichtung, also am Wolfram-Diamant-Interface, unterscheiden sollte. Der Unterschied müßte durch die geometrische Feldüberhöhung an der Wolframspitze, die eine erhöhte Elektroneninjektion in Rückwärtsrichtung verursachen sollte, vergrößert werden.

Bei der Interpretation der Kennlinie ist außerdem zu beachten, daß aus einer Polaritätsabhängigkeit nicht zwingend eine Elektrodenlimitierung am Substrat-Diamant-Interface folgt. Denn obwohl eine Bulklimitierung in Vorwärtsrichtung vorliegt, sind auch unterschiedliche Kennlinien in Vorwärts- und Rückwärtsrichtung denkbar, die beispielsweise durch die geometrische Asymmetrie der Kontakte (Substratfläche  $\text{cm}^2$ , Nadelfläche  $100 \mu\text{m}^2$ ) verursacht werden könnten.

#### · **Temperaturabhängigkeit der I(U)-Kennlinie im Elektrodenkontakt**

Eine eindeutige Identifizierung des Mechanismus des Elektronentransports kann durch eine temperaturabhängige Messung der I(U)-Kennlinie erfolgen, da die einzelnen Leitungstypen wie in Tabelle 4.2 aufgelistet, charakteristische  $j(E,T)$ -Relationen aufweisen. Mit dem FERM sind Messungen der I(U)-Kennlinien im Elektrodenkontakt von Raumtemperatur bis  $100^\circ\text{C}$  möglich. Im Nichtkontaktmodus ist dies aufgrund der mit dem Tempern verbundenen zeitlichen Drift des Elektrodenabstands, die durch die thermische Ausdehnung des Probenhalters von typischerweise einigen  $\mu\text{m}/\text{min}$  hervorgerufen wird, ausgeschlossen.

### **4.5 Meßergebnisse mit Elektrodenabstand**

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Messungen der Eigenschaften der feldinduzierten Elektronenemission bei einer Elektrodenkonfiguration im Nichtkontakt vorgestellt.

In den ersten drei Unterkapiteln werden Ergebnisse von nicht nachträglich behandelten Diamantschichten präsentiert, die elektrisch leitende Oberflächenbereiche aufweisen können. Wie schon in der Einleitung von Kap. 4 beschrieben, erwies sich die FEE von solchen Bereichen im Vergleich zur stabilen und stärkeren FEE von Bereichen mit geringer Oberflächenleitfähigkeit als für Anwendungen ungeeignet. Deshalb werden die Ergebnisse ab Kap. 4.5.4 hauptsächlich auf Diamantfilme mit geringer Oberflächenleitfähigkeit, die beispielsweise durch Temperungen erreicht werden kann, beschränkt.

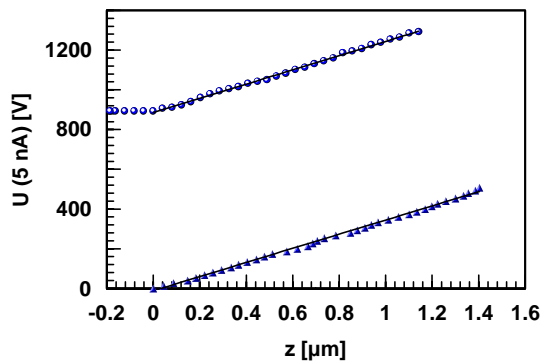


Abb. 4.14  $U(z)$ -Plots für  $I = 5 \text{ nA}$  auf der Probe Si4 an einer elektrisch isolierenden (oben) und einer nicht isolierenden Stelle (unten) mit  $E(5 \text{ nA}) = 360 \text{ V}/\mu\text{m}$  und  $U_{\text{Auf}} = 895 \text{ V}$  bzw.  $E(5 \text{ nA}) = 353 \text{ V}/\mu\text{m}$  und  $U_{\text{Auf}} < 0.1 \text{ V}$ .

#### 4.5.1 Einfluß der Oberflächenleitfähigkeit

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Analysen an den unbehandelten Diamantschichten Si1 - Si5 vorgestellt. Die weiter unten angegebenen Mittelwerte für  $E_{\text{on}}(I)$ , für die für einen bestimmten Strom im Kontaktmodus erforderliche Aufsetzspannung  $U_{\text{Auf}}(I)$  sowie für den Maximalstrom  $I_{\text{max}}$  basieren auf mindestens 10 einzelnen Meßwerten, die an jeder Probe auf zufällig über der Oberfläche verteilten Stellen aufgenommen wurden. Als Sonden wurden Wolframanoden mit Spitzendurchmessern von 5-10  $\mu\text{m}$  verwendet. Bei allen Proben wurden  $U(z)$ -Plots auch bis zum Elektrodenkontakt durchgeführt. Die Plots zeigten i. all. lineares Verhalten bis zum Kontakt. Dies deutet auf einen homogenen Feldverlauf im Vakuum bei typischen Abständen von 1-5  $\mu\text{m}$  hin. Die Aufsetzspannungen variierten jedoch üblicherweise auf jeder Probe, wie in Abb. 4.14 beispielhaft für den Film A42 dargestellt, und lagen entweder bei einigen 100 V oder bei Werten  $0 < U_{\text{Auf}}(I) < 0.1 \text{ V}$ .

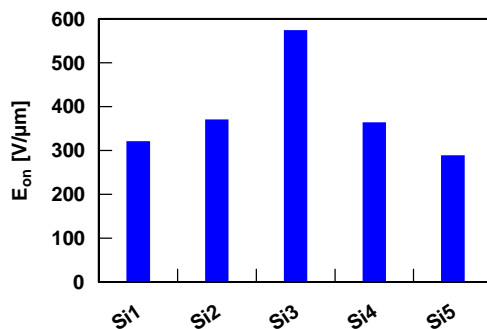


Abb. 4.15 Die Einsatzfeldstärke  $E_{\text{on}}(5 \text{ nA})$  für die Proben Si1 bis Si5. Gemessen wurde mit einer Mikrospitze mit einem Radius von ca. 5  $\mu\text{m}$  bei einem Abstand von 1-4  $\mu\text{m}$ .

In Abb. 4.15 sind die gemittelten  $E_{\text{on}}(5 \text{ nA})$ -Werte dargestellt, die bei allen Filmen auf lokal beträchtlich variierenden (Einzel-)  $E_{\text{on}}$ -Werten (für Si1 beispielsweise von 195  $\text{V}/\mu\text{m}$  bis 676.9  $\text{V}/\mu\text{m}$ ) berechnet wurden. Die Standardabweichung als Maß der Streuung der jeweiligen Werte um den Durchschnitt beträgt für alle Proben 25-30 % von  $E_{\text{on}}$ . Die  $E_{\text{on}}$ -Werte weisen für die Proben Si1, Si2, Si4 und Si5 mit etwa 280  $\text{V}/\mu\text{m}$  bis 370  $\text{V}/\mu\text{m}$  ähnliche Werte auf, die allerdings nicht mehr innerhalb des Fehlers (Standardabweichung/(Anzahl der Messungen)<sup>1/2</sup>) übereinstimmen. Die Probe Si3 zeigt mit 574  $\text{V}/\mu\text{m}$  eine deutlich schwächere Emission.

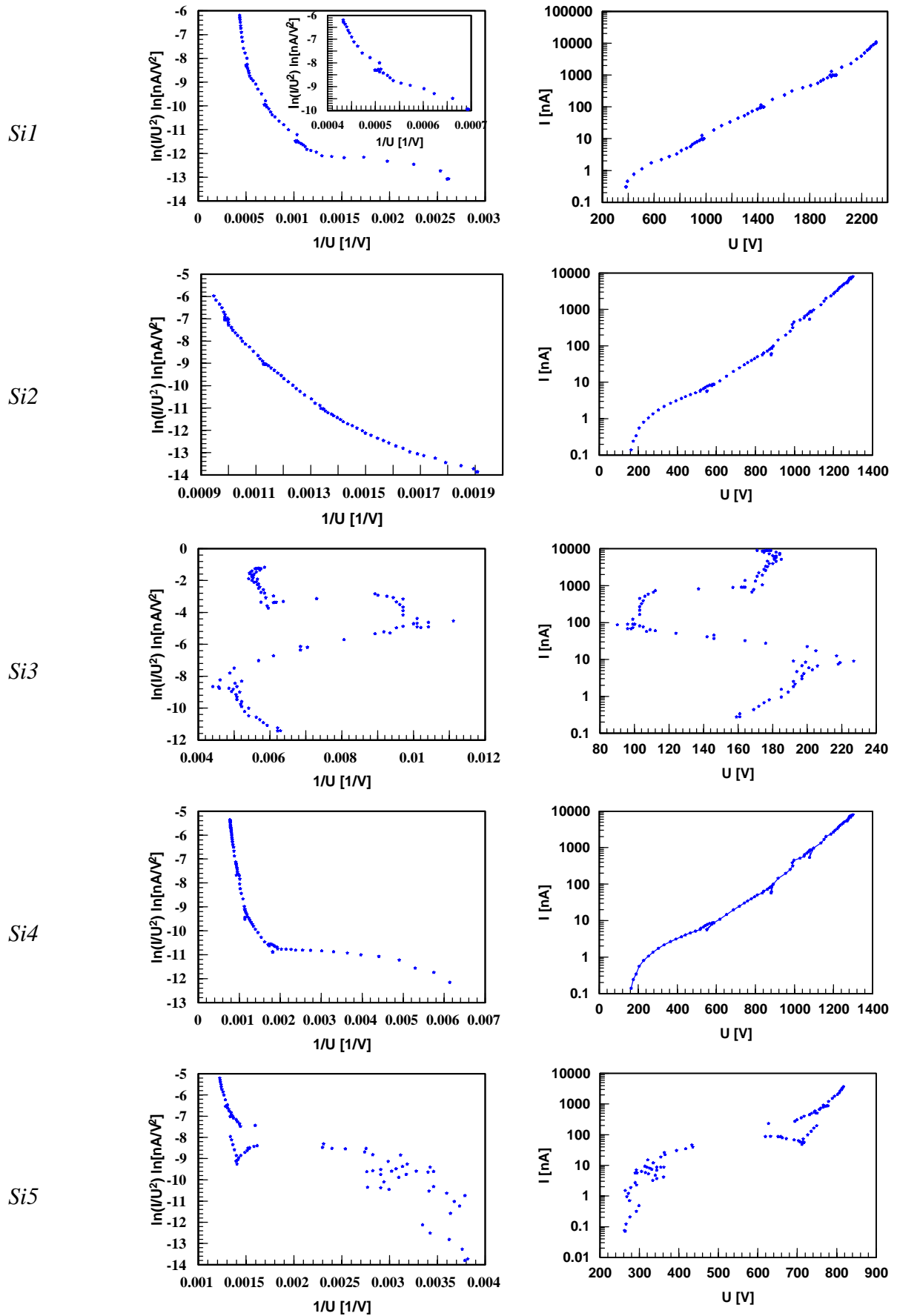


Abb. 4.16 Die repräsentativen  $I(U)$ -Kennlinien der Proben *Si1* bis *Si5* in Fowler-Nordheim (links) und in halblogarithmischer (rechts) Darstellung.

Die typischen Kennlinien im semilogarithmischen und Fowler-Nordheim-Auftrag für die Si-Probenreihe sind in Abb. 4.16 dargestellt. Da der Elektrodenabstand im nachhinein zwar mit einer Genauigkeit größer als 100 nm ermittelt werden kann, aber aus meßtechnischen Gründen und wegen der Probenrauhigkeit für unterschiedliche Stellen auf der Probe um etwa  $\pm 0.5 \mu\text{m}$  variiert, sind repräsentative (und nicht mittlere)  $I(U)$ -Kennlinien für die jeweiligen Schichten in Abb. 4.16 aufgetragen. Stabile Emission erhielt man von den Filmen Si1, Si2 und Si4, die alle auf Bor-dotierten Substraten deponiert wurden. Allerdings wurde hier keine F-N-Abhängigkeit beobachtet. In der entsprechenden Darstellung (s. Abb. 4.16, links) ist ein rechtsgekrümmter Kurvenverlauf nicht nur bei geringeren Strömen sondern auch im Hochstrombereich (s. Si1, Zusatzplot) erkennbar. Tatsächlich liegt eine exponentielle  $I$ - $U$ -Abhängigkeit für  $I > 1\text{-}3 \text{ nA}$  vor (s. Abb. 4.16, rechts). Die Filme auf den Arsen-dotierten Substraten, Si5 und insbesondere Si3, zeigten überwiegend eine sehr instabile FEE mit einem an vielen Stellen un stetigen  $I(U)$ -Verhalten. Selbst kleinere Intervalle stabiler Emission (z.B. für Si5 mit  $I > 200 \text{ nA}$ ) wiesen keine F-N-Abhängigkeit auf.

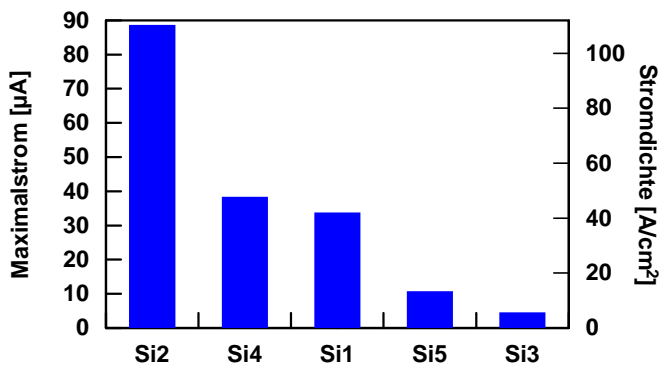


Abb. 4.17 Der Maximalstrom (linke Ordinate) und die zugehörige Stromdichte (rechte Ordinate) für die Proben Si1 bis Si5. Gemessen wurde mit einer Mikrospitze mit einem Radius von  $10 \mu\text{m}$  bei einem Abstand von  $1\text{-}2 \mu\text{m}$ .

Um die Leitfähigkeit und die Strombelastbarkeit der Schichten zu messen, wurde an jedem Spots nach der  $E_{\text{on}}(5 \text{ nA})$ -Messung

- der Maximalstrom  $I_{\text{Max}}$  bei dem erstmals irreversible Schäden durch Überschlüge auftraten und vorher
- die Aufsetzspannung  $U_{\text{Auf}}(I)$  durch vorsichtiges Aufsetzen der Anoden gemessen.

Zur Bestimmung des Maximalstroms wurde die Spannung bei Elektrodenabständen von  $5 \mu\text{m}$  sukzessiv erhöht, bis ein Überschlag auftrat. In Abb. 4.17 sind die mittleren  $I_{\text{max}}$ -Werte für die Proben Si1-Si5 dargestellt. Die Schichten auf den n-dotierten Si-Wafern wiesen mit  $4.6 \mu\text{A}$  für Si3 und  $10.8 \mu\text{A}$  für Si5 die deutlich niedrigsten Mittelwerte auf. An einzelnen Stellen kam es hier schon bei Stromstärken von wenigen nA zu einem Überschlag (s. auch Kap. 4.5.2). Die Filme auf den p-dotierten Schichten zeigten mit etwa  $34 \mu\text{A}$  (Si1),  $38 \mu\text{A}$  (Si4) und  $89 \mu\text{A}$  (Si2) eine im Vergleich deutlich stabilere FEE. Die damit verbundenen mittleren Maximal-Stromdichten betragen  $112 \text{ A}/\text{cm}^2$  (Si2),  $48.8 \text{ A}/\text{cm}^2$  (Si4) und  $43.0 \text{ A}/\text{cm}^2$  (Si1).

Zur Messung von  $U_{\text{Auf}}(I)$  wurde die Diamantoberfläche im U-Adaptionsmodus der Spannungsregelung mit der Anode kontaktiert und die für bestimmte Ströme ( $0.5 \text{ nA}$ ,  $5 \text{ nA}$ ,  $50 \text{ nA}$ ,  $500 \text{ nA}$ ) erforderlichen  $U_{\text{Auf}}(I)$ -Werte ermittelt. Es zeigte sich, daß die Schichten Si1, Si2 und Si3 lokal isolierenden Charakter mit einem gemittelten spezifischen Widerstand  $\rho > 10^{13} \Omega\text{cm}$  (mit  $\rho = R \cdot A / d$ ,

wobei  $d$  = Filmdicke,  $A$  = Anodenfläche und  $R = U/I$  der Widerstand) für Ströme von 1 nA bis 1  $\mu$ A aufwiesen. Wie in Abb. 4.18 dargestellt, ist das aus vier Meßpunkten ermittelte Kennlinienverhalten der Filme Si1 und Si4 möglicherweise logarithmisch.

Si2 zeigt für Ströme kleiner 50 nA abweichendes Verhalten. Dies erklärt sich dadurch, daß  $U_{\text{Auf}} < 1\text{V}$  für Ströme bis 10 nA an 3 Stellen auf Si2, während die anderen neun Stellen dem mittleren  $U_{\text{Auf}}$  von Si1 entsprachen. Bei der Probe Si5 zeigten dann 7 Stellen ein  $U_{\text{Auf}} < 1\text{V}$  für Ströme bis 10 nA und 3 Stellen den Si1 und Si4 bekannten isolierenden Charakter. Die Probe Si3 wies an allen zehn Stellen einen geringeren Widerstand, d.h. einen halbleitenden Charakter mit  $\rho \approx 10^6 \Omega\text{cm}$  für  $I = 500 \text{ nA}$ , auf.

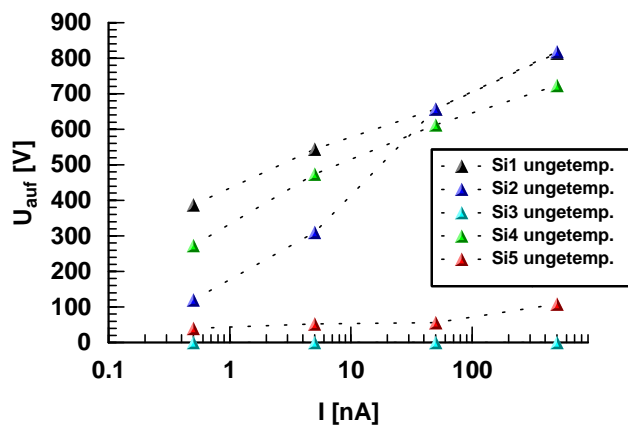


Abb. 4.18 Die gemittelte Aufsetzspannung  $U_{\text{Auf}}$  für die Proben Si1 bis Si5. Gemessen wurde mit einer Mikrospitze mit einem Radius von 10  $\mu\text{m}$ .

Wie bereits in Kap. 1.2.4 erwähnt, weisen künstlich hergestellte Diamantschichten i. allg. halbleitenden Charakter aufgrund einer p-Oberflächenleitfähigkeit auf. Es ist zu vermuten, daß der Stromfluß an den nicht isolierenden Stellen durch diese Oberflächenleitfähigkeit begrenzt wird. Dies wird durch folgende Beobachtungen bestätigt:

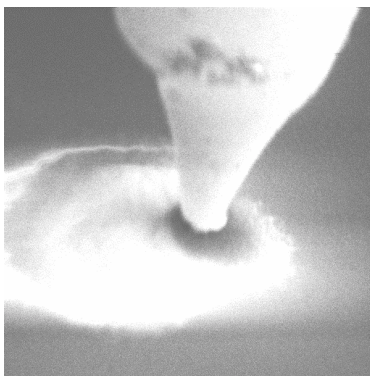


Abb. 4.19 In situ SEM-Aufnahme eines Teils ( $100 \times 150 \mu\text{m}^2$ ) der Probe A40. Nach einem Stromfluß von 50  $\mu\text{A}$  ist ein heller Bereich von ca.  $\varnothing 100 \mu\text{m}$  erkennbar, der elektrisch isolierende Eigenschaften aufweist

- Die unbehandelten Filme Si3, Si5 sowie A40 bis A41 zeigten  $\text{mm}^2$ -große Gebiete unterschiedlicher Sekundärelektroneneffizienz, die im *in situ* SEM hell bzw. dunkel zu erkennen waren. Die hellen Gebiete zeigten elektrisch isolierenden und die dunklen dagegen halbleitenden Charakter. Dies wurde durch Messung von  $U_{\text{Auf}}$  im Kontakt sowie im SEM aufgrund der beobachtbaren Auf- und Entladungen ermittelt. CVD-herstellungsbedingte, lokal stark variierende Bulkeigenschaften sind aber

unwahrscheinlich. Wahrscheinlich ist deshalb eine Korrelation zwischen erhöhter Leitfähigkeit und der Oberfläche.

- Sowohl im Kontakt- als auch im Nichtkontaktmodus erwies sich die oben festgestellte erhöhte Leitfähigkeit als instabil gegenüber Strombelastungen zwischen 10 und 50  $\mu\text{A}$ . Diese führten in der Regel zu einem isolierenden Charakter auf Flächen von der Größe des Anodenradius bis zu einigen 100  $\mu\text{m}$ . Dies wurde durch ein Verändern der Probenposition und anschließendem Elektrodenkontakt nachgewiesen. Im SEM zeichneten sich diese isolierenden Stellen ebenfalls durch eine erhöhte Helligkeit aus (s. Abb. 4.19).

Kreisflächen von  $\text{mm}^2$ -Größe, die um Überschlüge lokalisiert waren, zeigten oftmals isolierenden Charakter auf Si2, Si3 und Si4, obwohl sie vorher halbleitend waren. Eine Veränderung der gesamten Bulkleitfähigkeit bzw. eines möglichen Schottky-Kontakts am Substrat-Diamant-Interface über die gesamte Fläche aufgrund des Überschlags ist sehr unwahrscheinlich. Das wird auch durch die Ramananalysen in einem Überschlagsgebiet (s. Kap. 4.5.2) belegt, die zeigten, daß strukturelle Modifikationen nur im  $\mu\text{m}$ -großen Zentrum vorlagen.

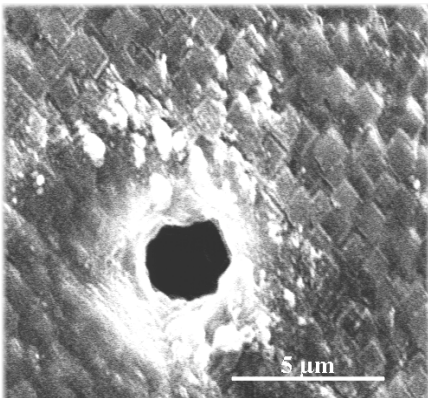


Abb. 4.20 SEM-Aufnahme eines zerstörten Filmbereichs ( #26) auf der Probe A40 nach einer Strombelastung von 10  $\mu\text{A}$ .

#### 4.5.2 Überschläge

Überschläge treten bei höheren Stromstärken im  $\mu\text{A}$ -Bereich und bei den Proben Si3 und Si5 an insgesamt vier von 23 Stellen auch für  $I < 100 \text{ nA}$  auf (s. Kap. 4.5.1, Abb. 4.17). Sie führen i. all. auf einer Kreisfläche der Größe des Anodendurchmessers zu einer starken Zerstörung der Schicht von der Diamant-Vakuum bis zur Substrat-Diamant-Grenzfläche bzw. in das Substrat hinein. Dies wurde bei allen Proben an insgesamt 23 Überschlagen mittels *in situ* oder auch *ex situ* SEM nachgewiesen. Abb. 4.20 zeigt eine repräsentative, hochauflösende *ex situ* SEM-Aufnahme eines Überschlagsbereichs auf der Probe A40.

Inwieweit sich die FEE-Eigenschaften durch einen Überschlag verändern, wurde auf der Probe A40 an fünf Stellen untersucht. Deren durchschnittliches  $E_{\text{on}}$  betrug vor einem Überschlag 295  $\text{V}/\mu\text{m}$  und nachher 118.1  $\text{V}/\mu\text{m}$ . Auch die  $I(U)$ -Kennlinien, die vorher exponentiellen Charakter zeigten, wiesen nachher eine Fowler-Nordheim-Abhängigkeit auf. Dies wird exemplarisch in Abb. 4.21 anhand des Emitters #26 (s. auch Abb. 4.20) verdeutlicht.  $U_{\text{Auf}}(0.5 \text{ nA})$  änderte sich ebenfalls auf Werte unter 1 V,

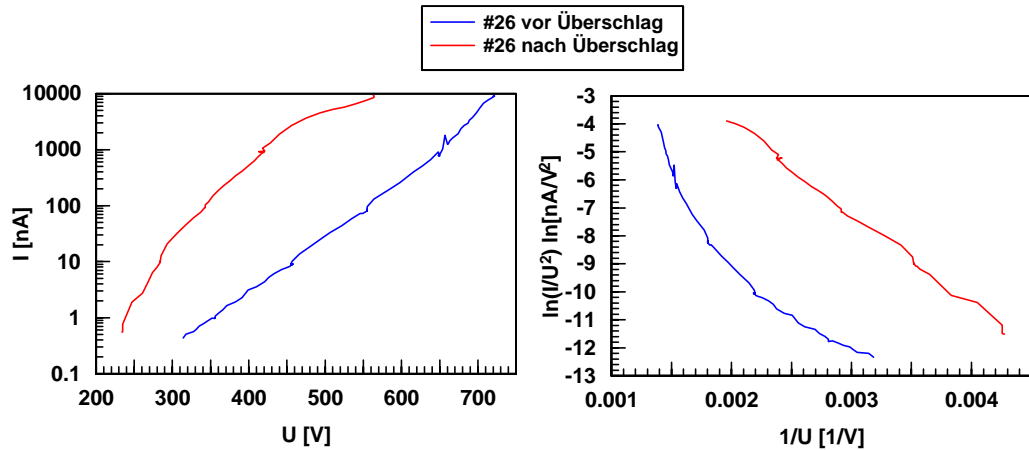


Abb. 4.21 Die  $I(U)$ -Kennlinien von Emitter #26 (Probe A40) vor und nach einem Überschlag in halblogarithmischen (links)- bzw. Fowler-Nordheim (rechts) Auftrag. Der Elektrodenabstand betrug ca.  $1 \mu\text{m}$ .

d.h. durch den Überschlag traten im  $\mu\text{m}$ -großen Zentrum keine isolierenden Eigenschaften mehr auf. War die Oberfläche außerhalb des eigentlichen Zentrums vorher elektrisch halbleitend, dann führte der Überschlag zu isolierenden Eigenschaften auf einer Kreisscheibe mit Radius  $r$  von einigen  $\mu\text{m}$  bis maximal einigen mm (siehe dazu auch Abb. 4.22).

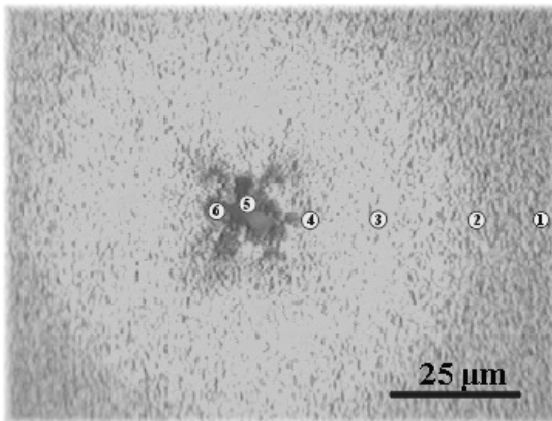


Abb. 4.22 Lichtmikroskopische Aufnahme eines Überschlagsbereichs auf der Probe A40. Zusätzlich sind die Positionen 1-6 der Ramanmessungen (s. Abb. 4.23) angegeben.

Neben den durch Überschläge verursachten morphologischen Veränderungen wurden auch die strukturellen Modifikationen analysiert. Dazu wurden in einem Überschlagsbereich, der nach einem Stromfluß von  $30 \mu\text{A}$  bei Verwendung einer  $\varnothing 10 \mu\text{m}$  Wolframanode entstand, an sechs Stellen auf der Probe A40 die Ramanspektren aufgenommen. Abb. 4.22 zeigt die lichtmikroskopische Abbildung des Gebiets. Der dunkle ( $\varnothing$  ca.  $10 \mu\text{m}$ ) Bereich in der Bildmitte stellt das Überschlagszentrum dar. Auf einer Kreisscheibe mit Radius von ca.  $5 \mu\text{m}$  bis ca.  $30 \mu\text{m}$  ist außerdem ein Oberflächenbereich, der im Vergleich zur umgebenden Referenzfläche deutlich heller ist. Die Ramanspektren wurden im Wellenlängenbereich von  $400 \text{ nm}$  bis  $2200 \text{ nm}$  an den Positionen 1 bis 6 aufgenommen, die ebenfalls in Abb. 4.22 angegeben und in Abb. 4.23 aufgetragen wurden. Position 1 ist als Referenzstelle anzusehen. Zwischen  $1100 \text{ nm}$  und  $1700 \text{ nm}$  gleicht das Ramanspektrum dem Spektrum der Probe A40 (s. Kap. 4.2.3) mit den Fremdphasen nanokristalliner Diamant ( $1147/\text{cm}$ ), Diamant-Precursor ( $1475/\text{cm}$ ) und Graphit ( $1560/\text{cm}$ ) sowie dem kristallinen Diamant bei  $1332/\text{cm}$ . Von der Referenzstelle bis zum Rand



des Überschlags (Position 4) sind die Kohlenstofffremdphasenanteile identisch. Im Lichtmikroskop erkennbare helle Veränderungen um das Zentrum (s. Abb. 4.22), die auch im SEM sichtbar waren, werden offenbar nicht durch eine veränderte Struktur verursacht. Im Zentrum des Überschlags wurde eine Messung an einer Stelle durchgeführt, an der der Film offensichtlich bis zum Substrat beschädigt wurde (Position 5). Dies läßt sich schon in der lichtmikroskopischen Aufnahme erkennen und wird durch das Ramanspektrum, bei dem lediglich Silizium ( $450 \text{ /cm}$ ) nachgewiesen wurde, belegt. Außerdem existiert ein "Übergangsbereich" (Position 6) am Rand des eigentlichen Zentrums. Hier wurden nur geringe Mengen Silizium nachgewiesen, der Überschlag hat aber eine  $sp^2$ -Phasenumwandlung bewirkt. Während kristalliner Diamant nicht detektiert wurde, wurden sowohl die ungeordnete  $sp^2$ -Phase bei  $1365 \text{ /cm}$  als auch die kristalline  $sp^2$ -Phase (Graphit) bei  $1560 \text{ /cm}$  nachgewiesen.

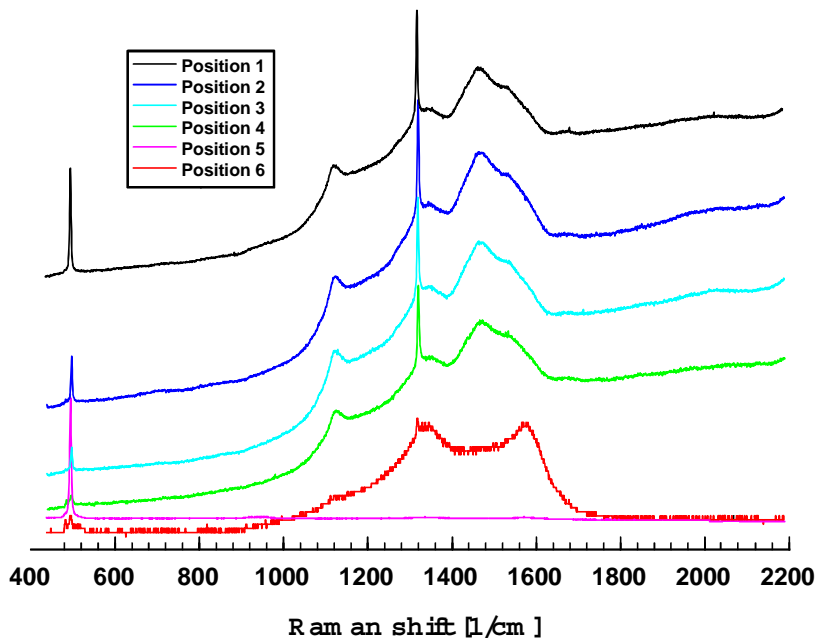


Abb. 4.23 Ramanspektren im Bereich eines Überschlags auf der Probe A40. Die Positionen 1 bis 6 sind aus Abb. 4.22 ersichtlich.

Werden die veränderten FEE-Eigenschaften ( $I(U)$ -Kennlinie,  $E_{on}$ ) nach dem Überschlag sowie die strukturellen Modifikationen in dessen Zentrum berücksichtigt, so ist festzustellen, daß der FEE-Strom eines Überschlagsbereichs nicht mehr von einer Diamantschicht emittiert werden kann. Wahrscheinlich handelt es sich um eine Fowler-Nordheim-ähnliche Emission von leitenden  $sp^2$ -, Si- oder Si/ $sp^2$  Strukturen.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß sich die Oberfläche nach einem Überschlag bzgl. Leitfähigkeit, Sekundärelektroneneffizienz und optischen Eigenschaften in einem Bereich von bis zu  $\text{mm}^2$ -Größe ändern kann. Strukturelle Modifikationen liegen aber nur in einem einige  $\mu\text{m}$ -großen Bereich unter der Anode vor. Dort wird die Schicht entweder vollständig entfernt oder in  $sp^2$ -Phasen umgewandelt.



### 4.5.3 Einfluß von Temperungen

In Kap. 4.5.1 wurde festgestellt, daß eine Oberflächenleitfähigkeit offensichtlich zu einer instabilen FEE führt, die ihrerseits Überschlügen verursacht. Die FEE entspringt dann einem "weichen" Material aus sp<sup>2</sup>-Phasen oder dem Si-Substrat. Beide Materialien weisen nicht mehr die erwünschten harten und inerten Eigenschaften einer Diamantschicht auf. Die Überschlagsbereiche emittieren stärker als die Diamantschicht. Allerdings ist deren Emission mit einem durchschnittlichen  $E_{on}(5 \text{ nA}) = 118.1 \text{ V}/\mu\text{m}$  (s. Kap. 4.5.2) zu schwach und die Herstellung solch uniform emittierender Emitter dürfte aufgrund der schwierigen technischen Kontrolle einzelner Überschlüge kaum möglich sein. Überschlagskrater sind deshalb als Feldemitter unerwünscht. Aus diesem Grund und um stetige Kennlinien zu erhalten, wurden Temperbehandlungen an den Diamantschichten Si1 bis Si5 vorgenommen. Die Filme wurden in der resistiven Heizstation des FERMs 30 Minuten bei 300 °C geheizt. Dadurch sollte eine Oberflächenleitfähigkeit vermieden und eine stabile Emission ermöglicht werden (siehe dazu auch Kap. 1.2.4).

In Abb. 4.24 werden die gemittelten Aufsetzspannungen wieder für Ströme von 0.5, 5, 50 und 500 nA dargestellt, die an jeder Probe an zehn zufällig über die Oberfläche verteilten Punkten gemessen wurden. Alle Stellen wiesen isolierende Eigenschaften mit  $\rho \approx 10^{13}\text{-}10^{16} \Omega\text{cm}$  (für  $I = 1 \text{ nA} - 10 \mu\text{A}$ ) auf. Den logarithmischen  $U_{\text{auf}}(I)$ -Verlauf der ungeheizten Proben Si1 und Si4 (s. Abb. 4.18) zeigen alle Proben, wobei bei Si3 ein geringerer Anstieg und eine leichte Rechtskrümmung für höhere Ströme vorliegt.

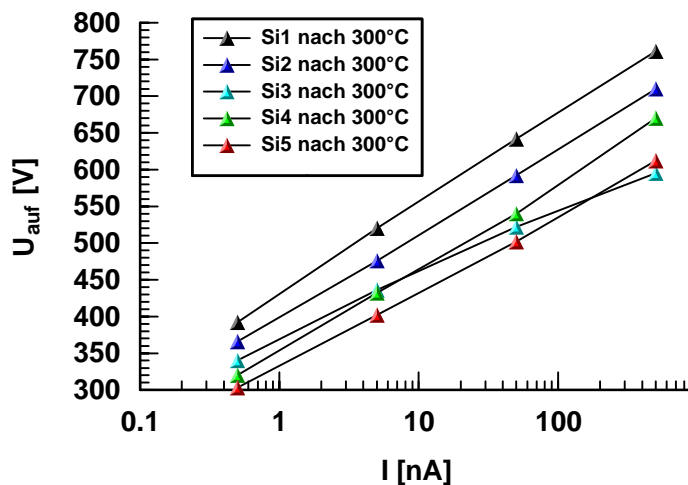


Abb. 4.24 Die Aufsetzspannungen  $U_{\text{Auf}}$  der Proben Si1 bis Si5 für  $I = 0.5 \text{ nA}$ ,  $5 \text{ nA}$ ,  $50 \text{ nA}$  und  $500 \text{ nA}$ .

Somit ist festzustellen, daß die (halb)-leitende Oberfläche durch das Tempern elektrisch isolierend wurde. Interessant erscheinen außerdem die Widerstände der Schichten Si1, Si2, und Si4, deren Dicken zu 6.5, 6.1 und 5.6  $\mu\text{m}$  mittels Weißlichtanalyse (s. Kap. 4.1) bestimmt wurden. Es zeigt sich, daß der Gesamtwiderstand dieser Schichten erwartungsgemäß mit deren Dicke zunimmt (siehe dazu auch Kap. 4.6).

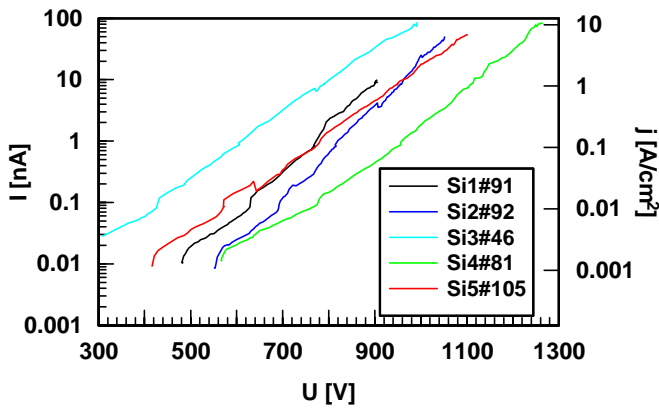


Abb. 4.25 Repräsentative  $I(U)$ -Kennlinien der Proben Si1 bis Si5 nach einem 30-minütigem Tempern bei  $300^{\circ}\text{C}$  und bei Elektrodenabständen von 1 bis  $2\ \mu\text{m}$ . Als Anode wurde eine Wolframspitze mit  $\varnothing$  ca.  $1\ \mu\text{m}$  verwendet.

Außerdem wurden die  $I(U)$ -Kennlinien an jeweils fünf Stellen unter Verwendung einer Anode mit  $\varnothing$  ca.  $1\ \mu\text{m}$  gemessen. Repräsentative Kennlinien der Schichten Si1 bis Si5 sind in Abb. 4.25 aufgetragen. Alle Kennlinien zeigen den für isolierende Stellen typischen exponentiellen Verlauf für Stromdichten zwischen  $0.1$  und  $10\ \text{A}/\text{cm}^2$ . Die sprunghaften, instabilen  $I(U)$ -Verläufe der ungetemperten Proben Si3 und Si5 wurden nicht mehr beobachtet.

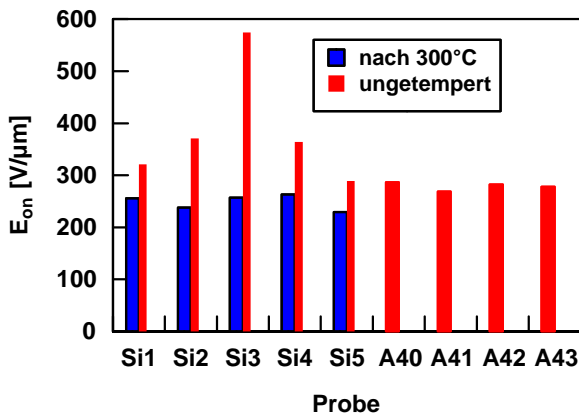


Abb. 4.26 Die Einsatzfeldstärken  $E_{on}$  ( $0.5\ \text{nA}$ ) der Si-Proben nach dem Tempern (blau) sowie der ungetemperten A-Proben (rot). Zum Vergleich sind auch die  $E_{on}$ -Werte vor dem Tempern (s. auch Abb. 4.17) eingetragen.

Die nach dem Tempern gemessenen mittleren Einsatzfeldstärken sind in Abb. 4.26 aufgetragen. Sie wurden an jeweils acht Stellen auf jeder Probe mit einer Anode mit  $\varnothing 10\ \mu\text{m}$  vorgenommen und liegen zwischen  $229$  und  $263\ \text{V}/\mu\text{m}$ . Auch hier beträgt der zu erwartenden Fehler bei einer Messung ca.  $30\ \%$  des durchschnittlichen  $E_{on}$ , so daß die Werte innerhalb der zu erwartenden Mittelwertabweichung von jeweils ca.  $10\ \text{V}/\mu\text{m}$  übereinstimmen. Durch das Tempern wurde die Einsatzfeldstärke aller Proben und insbesondere von Si3 verringert und angeglichen. Die Maximalstromdichten wurden nicht mehr explizit gemessen, da die Oberflächen der Si-Probenreihe mit typischen Größen von  $1\ \text{cm} \times 0.5\ \text{cm}$  schon eine hohe Dichte von durch Überschlüge verursachte Defekte aufwies. Bei Stromdichten bis  $20\ \text{A}/\text{cm}^2$  und Elektrodenabständen bis  $2\ \mu\text{m}$  traten aber grundsätzlich keine Überschlüge mehr auf. Durch die Heizbehandlung wurde die FEE der Proben Si3 und Si5 verstärkt und die jeweiligen Maximalstromdichten wurden erhöht.

In Abb. 4.26 sind außerdem die mittleren  $E_{on}$ -Werte der Proben A40-A43 aufgetragen. Diese Proben zeigten grundsätzlich isolierende Eigenschaften und wurden deshalb nicht getempert. Die

Einsatzfeldstärken liegen zwischen  $268 \text{ V}/\mu\text{m}$  und  $287 \text{ V}/\mu\text{m}$  und sind sowohl untereinander als auch mit der Si-Probenreihe vergleichbar.

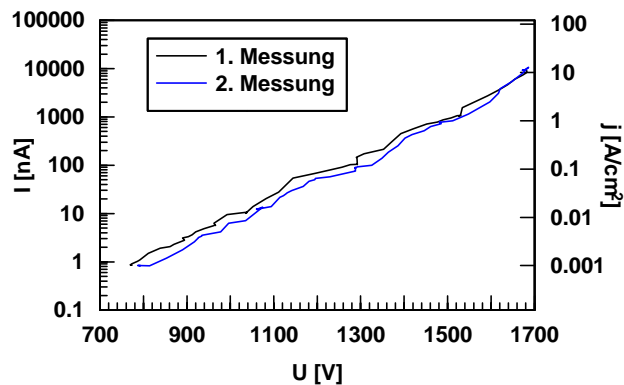


Abb. 4.27  $I(U)$ -Aufnahmen an einer elektrisch isolierenden Stelle auf der Probe A41.

Hohe Stromdichten führten auf allen Proben (Si1 bis Si5 und A40 bis A43) zu einer zeitlich begrenzten Abschwächung der FEE. In Abb. 4.27 sind die entsprechenden  $I(U)$ -Kurven für den ersten "jungfräulichen" Stromanstieg (schwarz) und die direkt im Anschluß danach durchgeführte Messung bei einer Stromverringering aufgetragen. Ein  $j > 5 \text{ A}/\text{cm}^2$  führte generell zu einer Verringerung des FEE-Stroms um 20 bis 50 % (bzgl. des 1. Stromanstiegs) bei gleicher Spannung, oder: Um den gleichen Strom wie beim 1. Anstieg zu erreichen, werden nun um etwa 5-20 V höhere Spannungen benötigt. Dieser Effekt verringerte sich in Abhängigkeit der Zeit und wurde nach etwa 30 min nicht mehr nachgewiesen. Die  $I(U)$ -Kennlinie zeigte danach wieder ihr ursprüngliches "jungfräuliches" Verhalten, d.h. der oben beschriebene Prozeß ist reversibel.

Die Emissionsabschwächung wirkt sich auch auf die Einsatzfeldstärke aus. Dazu wurde diese an zehn Stellen auf der Probe A40 vor und nach einer Strombelastung gemessen. Vorher betrug der Mittelwert  $E_{\text{on}}(0.5 \text{ nA}) \approx 287.1 \text{ V}/\mu\text{m}$ , direkt nach  $I = 10 \mu\text{A}$  ( $\approx 100 \text{ A}/\text{cm}^2$ ) war er auf  $358.1 \text{ V}/\mu\text{m}$  angestiegen. Dies kann mit dem Aufbau von Raumladungen (s. Kap. 4.7 + 4.8) erklärt werden.

#### 4.5.4 Abstandsabhängigkeit der $I(U)$ -Kennlinie

In den Unterkapiteln 4.5.1 bis 4.5.3 wurde festgestellt, daß die FEE von Diamantschichten mit geringer Oberflächenleitfähigkeit stabiler und stärker ist. Die im folgenden in Kap. 4 präsentierten Meßergebnisse beschränken sich deshalb entweder auf die getemperten Si-Proben oder auf die A-Proben. Diese zeigten, wie schon in Kap. 4.5.3 erwähnt, auch unpräpariert elektrisch isolierende Eigenschaften. Der Vergleich der  $I(U)$ -Kennlinien bei aufgesetzter Anode und im Nichtkontakt stellt in dieser Dissertation eines der Schlüsselexperimente dar, da hierdurch eine eventuelle Limitierung der FEE durch eine Potentialbarriere am Interface Diamant/Vakuum (s. auch Kap. 4.4) aufgedeckt werden soll.

Messungen im Kontaktmodus wurden an allen Proben durchgeführt (siehe auch Kapitel 4.6). Allerdings wurden an jeweils fünf Stellen auf den Proben A40, A41 und A43 die  $I(U)$ -Kennlinien sowohl im Kontakt als auch im Nichtkontakt bei unterschiedlichen Elektrodenabständen aufgenommen.

Jeweils eine repräsentative  $I(U)$ -Kennlinie für A40, A41 und A43 wird in Abb. 4.28, Abb. 4.29 und Abb. 4.30 gezeigt.

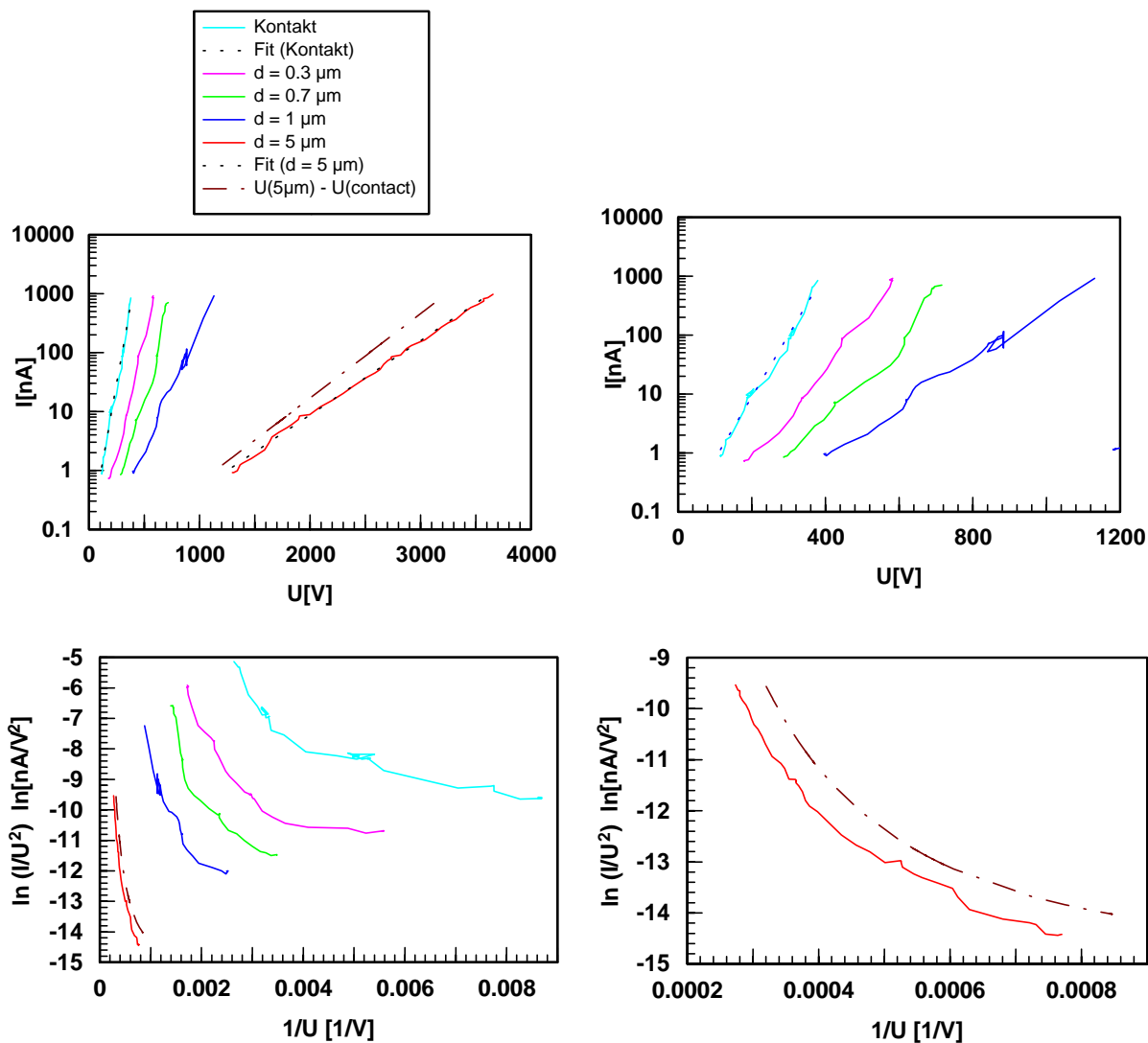


Abb. 4.28. Die  $I(U)$ -Kennlinien von Emittter #91 auf Probe A40 in halblogarithmischer (oben) und in Fowler-Nordheim-Darstellung (unten) für unterschiedliche Elektrodenabstände  $d = 0 \mu\text{m} - 5 \mu\text{m}$  (linke Spalte). In der rechten Spalte sind die  $I(U)$ -Kennlinien für  $d \leq 1 \mu\text{m}$  aufgetragen. Außerdem sind die exponentiellen Fits für  $d = 0 \mu\text{m}$  (für  $I = a \cdot \exp(b \cdot U)$  mit  $a = 0.0697$ ,  $b = 0.0242$ ) und  $5 \mu\text{m}$  ( $a = 0.0263$ ,  $b = 0.0029$ ) und der daraus errechnete Spannungsabfall über dem Vakuum ( $U(5 \mu\text{m}) - U(\text{Kontakt})$ ) eingetragen. Als Anode wurde eine  $\varnothing 10 \mu\text{m}$  Wolframspitze verwendet.

In Abb. 4.28 (oben links) werden alle aufgenommenen Kennlinien für Elektrodenabstände von  $0 \mu\text{m}$ ,  $0.3 \mu\text{m}$ ,  $0.7 \mu\text{m}$ ,  $1.0 \mu\text{m}$  und  $5 \mu\text{m}$  an einer Stelle (#91) auf Probe A40 im halblogarithmischen Auftrag dargestellt. Die für einen bestimmten Strom erforderliche Spannung nimmt erwartungsgemäß mit dem Abstand zu. Die (exponentiellen) Fits für die Kennlinien im Kontakt und bei  $d = 5 \mu\text{m}$  sind ebenfalls in Abb. 4.28 dargestellt. Außerdem wurde aus diesen beiden Fits der Spannungsabfall über dem Vakuum berechnet, der sich aus der Differenz der für einen bestimmten Strom erforderlichen Spannung bei  $d = 5 \mu\text{m}$  und bei Kontakt, also  $U(I, d=5 \mu\text{m}) - U(I, \text{Kontakt})$ , ergibt. Um die  $I(U)$ -Abhängigkeiten bei niedrigen Abständen besser zu erkennen, sind diese Charakteristiken nochmals in entsprechenden

Diagrammen aufgetragen (oben rechts). Die gemessenen Kennlinien und der berechnete Spannungsabfall im Vakuum sind außerdem in Fowler-Nordheim Auftrag (unten) dargestellt. Bei allen Abständen bis zum Kontakt wurde eine exponentielle Abhängigkeit  $I = a \cdot \exp(U \cdot b)$  gemessen, wobei für  $d = 0 \mu\text{m}$  und  $d = 5 \mu\text{m}$  die Parameter  $a$  und  $b$  (siehe Abbildungstext) analytisch bestimmt wurden. Es ist festzustellen, daß alle  $I(U)$ -Kennlinien sowohl im Kontakt als auch im Nichtkontakt eine exponentielle und keine Fowler-Nordheim Abhängigkeit zeigen. Im F-N-Auftrag ist grundsätzlich eine Linkskrümmung zu erkennen.

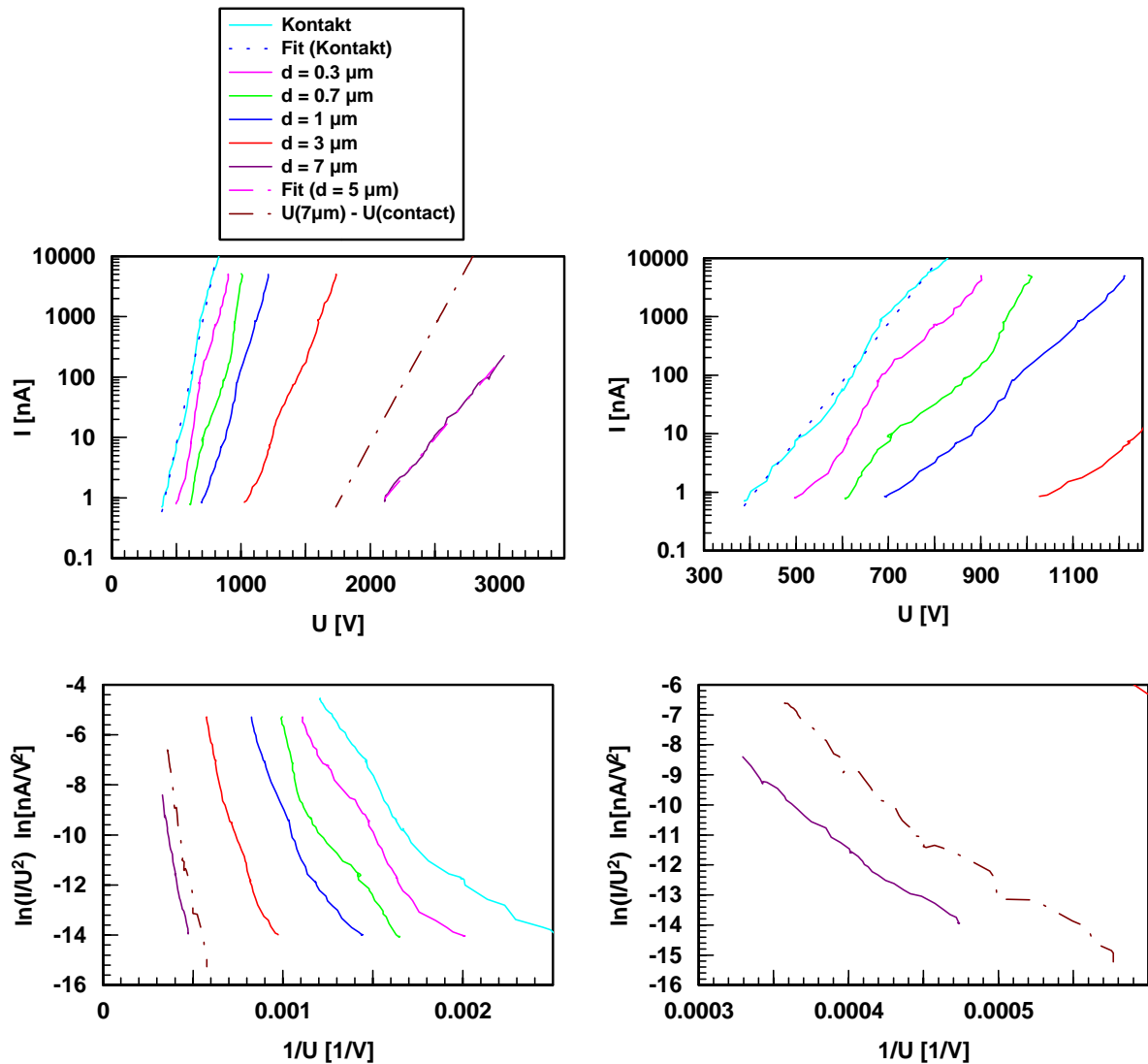


Abb. 4.29. Die  $I(U)$ -Kennlinien von Emitter #80 auf Probe A41 in halblogarithmischer (oben) und in Fowler-Nordheim-Darstellung (unten) für unterschiedliche Elektrodenabstände  $d$  von 0 bis  $7 \mu\text{m}$  (linke Spalte). In der rechten Spalte sind die  $I(U)$ -Kennlinien für  $d \leq 1 \mu\text{m}$  aufgetragen. Außerdem sind die exponentiellen Fits für  $d = 0 \mu\text{m}$  ( $a = 7.7962E-5$ ,  $b = 0.0230$ ) und  $7 \mu\text{m}$  ( $a = 3.7211E-6$ ,  $b = 0.0059$ ) sowie der daraus errechnete Spannungsabfall über dem Vakuum ( $U(5 \mu\text{m}) - U(\text{Kontakt})$ ) eingetragen. Als Anode wurde eine  $\varnothing 10 \mu\text{m}$  Wolframspitze verwendet.

Die bei unterschiedlichen Abständen gemessenen repräsentativen  $I(U)$ -Kennlinien für je eine Stelle auf Probe A41 und A43 sind in Abb. 4.29 und Abb. 4.30 dargestellt. Auch an diesen Emissionsbereichen wurden mit Emitter #91 auf A40 vergleichbare Resultate bzgl. erhalten, d.h. eine

exponentielle  $I(U)$ - und keine F-N-Abhängigkeit im Kontakt, im Nichtkontakt sowie für den errechneten Spannungsabfall im Vakuum.

Letztlich wurden obige Ergebnisse an allen 15 Stellen der drei untersuchten Proben nachgewiesen. Sie sollten auch für die Proben Si1 bis Si5 gültig sein, da hier ebenfalls nur exponentielle Abhängigkeiten jeweils im Kontakt (s. Abb. 4.21 und Kap. 4.6) und, an im Vergleich zur Kontaktmessung verschiedenen Stellen im Nichtkontakt (Abb. 4.25), gemessen wurden.

Es ist festzustellen, daß, aufgrund des unveränderten exponentiellen Verlaufs der  $I(U)$ -Kennlinien für verschiedene Elektrodenabstände, eine FEE-limitierende Oberflächenpotentialbarriere am Diamant-Vakuum-Interface ausgeschlossen werden kann.

Abschließend soll in diesem Unterkapitel noch diskutiert werden, ob das von den spitzen Anoden verursachte inhomogene elektrische Feld in  $z$ -Richtung,  $E_z(z)$ , die Meßergebnisse (z.B. exponentieller  $I(U)$ -Charakter der Kennlinie) beeinflussen könnte.

Bei der Analyse wird vorausgesetzt, daß Diamant dielektrische und ideale, elektrisch isolierende Eigenschaften aufweist. Dann ist aufgrund unserer Meßanordnung das vertikale elektrische Feldes  $E_z(z)$  senkrecht unterhalb der Anode sowohl im Vakuum als auch in der Diamantschicht inhomogen.  $E_z(z)$  nimmt in Richtung des Substrats ab.

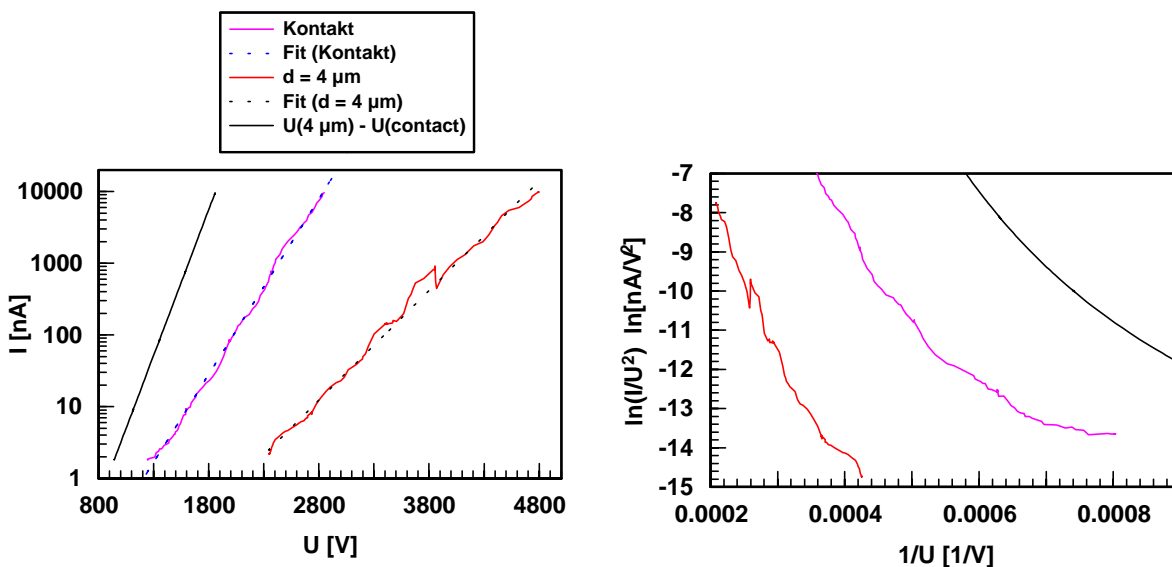


Abb. 4.30. Die  $I(U)$ -Kennlinien von Emitter #8 auf Probe A43 in halblogarithmischer (links) und in Fowler-Nordheim-Darstellung (rechts) für unterschiedliche Elektrodenabstände  $d = 0$  und  $4 \mu\text{m}$ . Außerdem sind die exponentiellen Fits ( $a = 0.001110$ ,  $b = 0.005635$ ) bzw. ( $a = 0.0006494$ ,  $b = 0.003518$ ) sowie der daraus errechnete Spannungsabfall über dem Vakuum ( $U(4 \mu\text{m}) - U(\text{Kontakt})$ ) eingetragen. Als Anode wurde eine  $\varnothing 10 \mu\text{m}$  Wolframspitze verwendet.

Der vertikale Feldverlauf ist vom Anodendurchmesser, der Schichtdicke und dem Elektrodenabstand abhängig und wurde für die Diamantschichten A40 und A42 mit Hilfe des Simulationsprogramms MAFIA berechnet. In Abb. 4.31 sind die Ergebnisse für  $E(z)$  im Diamant für eine Anode mit  $\varnothing 20 \mu\text{m}$  bei Elektrodenabständen  $d$  von  $0 \mu\text{m}$ ,  $1 \mu\text{m}$  und  $5 \mu\text{m}$  dargestellt. Es zeigt sich, daß das elektrische Feld der Probe A42 mit einer Schichtdicke von  $15.3 \mu\text{m}$  für  $d = 0 \mu\text{m}$  an der Grenzschicht Substrat-Diamant

auf ca. 7.5% seines Maximalwertes, der an der Grenzschicht Diamant-Vakuum vorliegt, abfällt. Mit größerem Abstand sinkt die Feldabnahme. Bei der 3.2  $\mu\text{m}$  Schicht zeigt sich, daß das Feld für  $d = 0 \mu\text{m}$  auf 40 % seines Maximums absinkt. Für  $d = 5 \mu\text{m}$  beträgt die Abnahme nur noch 10 % und das Feld ist innerhalb der Schicht nahezu homogen.

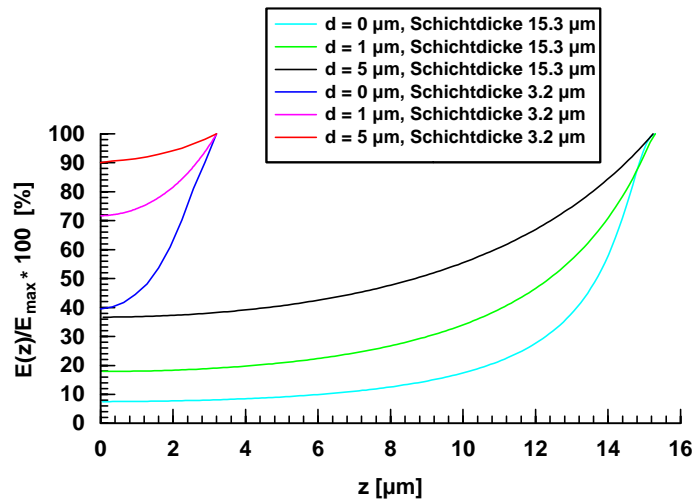


Abb. 4.31 Mit MAFIA berechneter prozentualer Wert der  $z$ -Komponente  $E_z(z)$  des elektrischen Feldes im Diamant für eine Schichtdicke von 15.3  $\mu\text{m}$  bzw. 3.2  $\mu\text{m}$  und für einen Abstand  $d$  zwischen Anode und Diamantoberfläche von 0  $\mu\text{m}$ , 1  $\mu\text{m}$  und 5  $\mu\text{m}$ . Die relative Angabe von  $E_z(z)$  bezieht sich seinen Maximalwert am Interface Diamant-Vakuum bei  $z = 15.3 \mu\text{m}$  bzw. bei  $z = 3.2 \mu\text{m}$ . Als Substrat wurde ein Metall und als Anode eine  $\varnothing 20 \mu\text{m}$  Wolframspitze angenommen.

Es läßt sich feststellen, daß in ideal isolierenden Diamantschichten bei der Verwendung von  $\varnothing 20 \mu\text{m}$ -Anoden "fast" homogene vertikale Felder  $E_z(z)$  für geringe Elektrodenabstände  $\leq 1 \mu\text{m}$  sowie für geringe Schichtdicken  $\leq 3.2 \mu\text{m}$  und sehr inhomogene Felder für größere Elektrodenabstände  $\geq 5 \mu\text{m}$  sowie für größere Schichtdicken  $\geq 15.3 \mu\text{m}$  verursacht werden. Grundsätzlich werden jedoch exponentielle  $I(U)$ -Abhängigkeiten für alle Elektrodenabstände zwischen 0 und 5  $\mu\text{m}$  und alle Schichtdicken beobachtet. Dies läßt den Schluß zu, daß die bisher erzielten Meßresultate nicht durch den inhomogenen Feldverlauf  $E_z(z)$  beeinflusst wurden.

#### 4.5.5 Emitterdichte im sub- $\mu\text{m}$ -Bereich

Wie in Kap. 3.2 beschrieben wird, können FEE-Eigenschaften mit Hilfe des  $z^+$ -Adaption bis in den sub- $\mu\text{m}$  Bereich hinein untersucht werden. Solche hochauflösenden Untersuchungen wurden mit Hilfe von Mikrosplitzenanoden mit  $\varnothing$  ca. 40 nm Anoden (s. Kap. 3.2.2) an elektrisch isolierenden Oberflächenbereichen der Proben Si4 und A40 vorgenommen.

Abb. 4.32 zeigt den  $z^+$ -Map über eine  $8 \times 10 \mu\text{m}^2$  Oberfläche der Probe Si4 bei fester Spannung von 700 V und konstantem Strom von 5 nA. Die bei dieser Messung erreichte Ortsauflösung beträgt lokal bis zu 100 nm. In Abb. 4.33 wird die hochauflösende SEM-Aufnahme der mittels  $z^+$ -Adaption untersuchten Stelle gezeigt. Auffallend ist die gute Übereinstimmung zwischen der Topographie der SEM-Aufnahme und des  $z^+$ -Maps. Über die laterale Verteilung der Einsatzfeldstärke  $E_{on}$  kann keine Aussage gemacht werden, da das Feld  $E_z(z)$  im Vakuum an der Diamantoberfläche aufgrund der spitzen Anode mit  $\varnothing 40$  nm sehr groß sein sollte. Deshalb sollten Veränderungen von  $E_{on}$  zu mit dieser Apparatur nicht meßbaren  $z$ -Adaptionen führen.



Allerdings kann festgestellt werden, daß

- 1) Spots im Maximalabstand der lateralen Auflösung von 100 nm über die Oberfläche emittieren. Dies entspricht einer Emitterdichte von mindestens  $10^8/\text{mm}^2$ .
- 2) die Uniformität von  $U_{\text{Auf}}$  auf etwa  $\pm 20\%$  abgeschätzt werden kann.

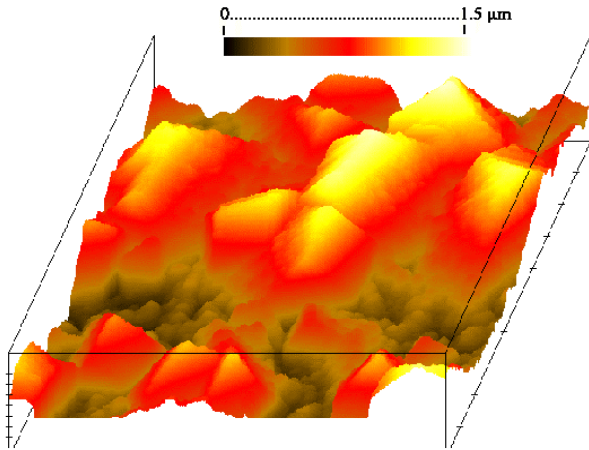


Abb. 4.32  $z^+$ -Map über einen  $8 \times 10 \mu\text{m}^2$  Bereich der Probe Si4 bei  $U = 700 \text{ V}$ ,  $I = 5 \text{ nA}$  und bei Verwendung einer Wolframspitze mit  $\varnothing$  ca. 40 nm [227].

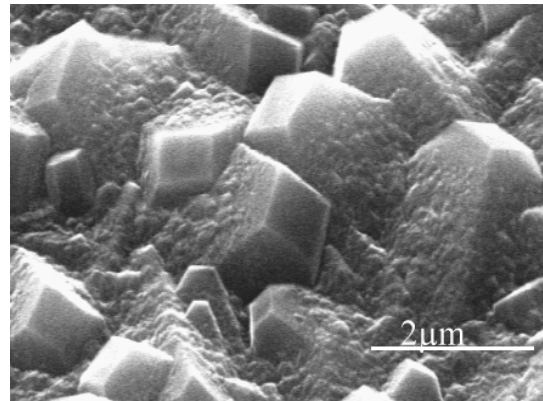


Abb. 4.33 SEM-Bild des mit  $z^+$ -Adaption (s. Abb. 4.32) untersuchten Oberflächenbereichs auf der Probe Si4.

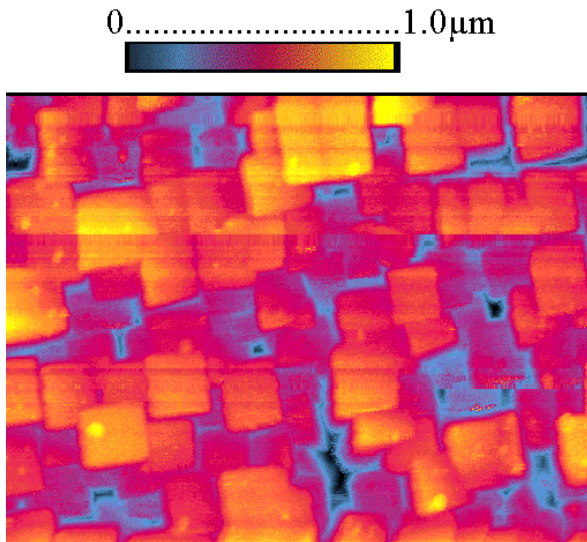


Abb. 4.34  $z^+$ -Map über einen  $8 \times 10 \mu\text{m}^2$  Bereich der Probe A40 bei  $I = 5 \text{ nA}$ ,  $U = 350 \text{ V}$  unter Verwendung einer  $\varnothing$  ca. 40 nm Wolframspitze.

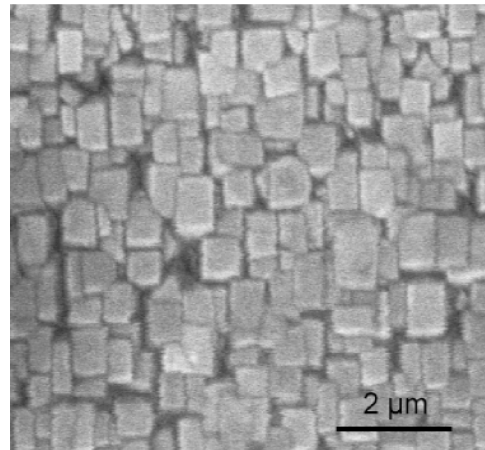


Abb. 4.35 SEM-Bild eines Oberflächenbereichs der Probe A40.

Die Abschätzung von  $U_{\text{Auf}}$  wird im folgenden erläutert: Die für die FEE erforderliche Spannung ist lokal niemals höher als 600 V (ein vergleichbarer  $z^+$ -Map wurde außerdem auch mit  $U = 600 \text{ V}$  erreicht), da die Spitze ansonsten während des Maps aufsetzen und dadurch abstumpfen würde. Die Ortsauflösung würde sich dann drastisch verschlechtern. Zudem ist zu beachten, daß auf der Probe Si4 die mittlere



Aufsetzspannung  $U_{\text{Auf}}(5 \text{ nA}) = 435 \text{ V}$  bei Verwendung einer  $\varnothing 10 \mu\text{m}$  Anode ist (s. Kap. 4.5.1). Somit kann abgeschätzt werden:

$U_{\text{Auf}}(5 \text{ nA}, \varnothing 10 \mu\text{m}) < U_{\text{Auf}}(5 \text{ nA}, \varnothing 40 \text{ nm}) < 600 \text{ V} = U_{\text{Auf}}(5 \text{ nA}, \varnothing 10 \mu\text{m}) \cdot 1.38$ . Die Abschätzung nach unten beruht darauf, daß das mit einer  $\varnothing 10 \mu\text{m}$  Anode gemessene  $U_{\text{Auf}} (\varnothing 10 \mu\text{m})$  auch den niedrigsten Wert auf einer  $\varnothing 10 \mu\text{m}$  Fläche darstellt, wenn mit höherer Ortsauflösung (z.B. 100 nm) gemessen wird. Messungen auf der Probe A40 ergaben vergleichbare Ergebnisse. Abb. 4.34 zeigt einen  $z^+$ -Map über einen  $8 \times 10 \mu\text{m}^2$  großen Bereich der Oberfläche bei  $I = 5 \text{ nA}$  und  $U = 350 \text{ V}$ . Bei einem Vergleich der mit AFM gemessenen Topographien (s. Kap. 4.2.2) und dem SEM-Bild (s. Abb. 4.35) mit dem  $z^+$ -Map zeigt sich auch hier eine gute Übereinstimmung. Die einzelnen Kristallite von etwa  $\mu\text{m}^2$ -Größe sind deutlich sichtbar und die Auflösung beträgt ca. 100 nm.

Es ist festzustellen, daß die gesamte Oberfläche auf einer Skala von 100 nm oder kleiner eine FEE aufweist. Insbesondere emittieren sowohl Korngrenzen als auch die Bereiche zwischen den Korngrenzen.

#### 4.5.6 Diskussion

In diesem Kapitel sollen die wichtigsten Ergebnisse der Unterkapitel 4.5.1 bis 4.5.5 diskutiert werden. Während die Proben A40 bis A43 grundsätzlich isolierende Eigenschaften aufwiesen mit  $\rho > 10^{13} \Omega\text{cm}$ , wurden auf den Proben Si2 und Si3 sowohl Stellen mit isolierendem als auch mit halbleitendem ( $\rho \approx 10^4 \Omega\text{cm}$ ) Charakter detektiert. Außerdem erwiesen sich alle Stellen auf der Probe Si5 als halbleitend.

Es kann angenommen werden, daß die lokal erhöhte Leitfähigkeit auf den Schichten Si1 bis Si5 durch die Oberfläche verursacht wird (s. Kap. 1.2.4). Bei einem Vergleich von gemessenen FEE-Eigenschaften wie  $E_{\text{on}}$  (Abb. 4.15), der  $I(U)$ -Kennlinie (Abb. 4.16) und der Maximalstromstärke (Abb. 4.17) mit  $U_{\text{Auf}}$  (Abb. 4.18) kann folgendes festgestellt werden:

Eine erhöhte Oberflächenleitfähigkeit führt zu einer instabilen und zu Überschlügen tendierenden Emission und limitiert die lokale Maximalstromstärke von  $\mu\text{m}$ -großen Spots auf wenige  $\mu\text{A}$  bzw. wenige  $\text{A}/\text{cm}^2$ . Dies kann damit erklärt werden, daß Ionen, die von den feldemittierten Elektronen aus der Wolframanode herausgelöst werden, ihrerseits wiederum eine hohe Zahl von Elektronen aus der halbleitenden Diamantoberfläche herauslösen, so daß es letztlich zu einem Kaskadenprozeß kommt. Isolierende Schichten weisen wegen der fehlenden Oberflächenleitfähigkeit eine geringere Dichte herauslösbarer Elektronen im Diamant auf, so daß obiger Prozeß nicht möglich ist. Durch die Oberflächenleitfähigkeit wird offensichtlich auch die Emission verringert, da die Probe Si3, auf der die Oberfläche halbleitend war auch die höchste Einsatzfeldstärke von  $574 \text{ V}/\mu\text{m}$  aufweist. Dagegen weisen elektrisch isolierende Stellen niedrigere Einsatzfeldstärken von etwa  $250 \text{ V}/\mu\text{m}$  bis  $300 \text{ V}/\mu\text{m}$  und stabile Emission mit Maximalstromdichten  $> 30 \mu\text{A}$  ( $> 100 \text{ A}/\text{cm}^2$ ) auf..

Überschläge treten an einzelnen,  $\mu\text{m}$ -großen Stellen mit halbleitenden Oberflächeneigenschaften sogar schon im  $\text{mA}/\text{cm}^2$ -Bereich auf. Die Oberfläche im Bereich eines Überschlages ist auf einer bis zu  $\text{mm}^2$ -großen Fläche isolierend und erscheint sowohl im SEM als auch im Lichtmikroskop heller. Der Übergang von halbleitender zu isolierender Oberfläche könnte durch die hohe Temperatur erklärt

werden, die aufgrund des Überschlags und des damit verbundenen hohen Stroms über die Oberfläche zu erwarten ist. Das Aufheizen könnte, wie auch von anderen Autoren [96, 106, 107] und in Kap. 1.2.4 beschrieben wird, zu einer Verringerung der Wasserstoffkonzentration in der Oberfläche und dadurch zu einer Erhöhung des spezifischen Widerstands führen. In Überschlagsbereichen treten strukturelle Veränderungen, z.B. eine Entfernung der Schicht und/oder eine Umwandlung des Diamants in sp<sup>2</sup>-Phasen, nur auf einer Fläche in Anodengröße von ca. Ø 10 bis 20 µm auf. Eine Vermeidung von Überschlagen kann durch Temperungen bei 300°C erreicht werden. Dann werden die Schichten auch an der Oberfläche elektrisch isolierend und die FEE zeigt eine stabile Eigenschaften.

Wegen der geringeren Einsatzfeldstärke, der deutlich höheren Maximalstromdichten und der geringeren Überschlagsrisiken sollten für Anwendungen elektrisch isolierende Diamantschichten verwendet werden.

Aus den Ergebnissen der I(U)-Kennlinien bei unterschiedlichen Abständen (Kap. 4.5.4) kann eine Emissionslimitierung aufgrund einer Oberflächenpotentialbarriere am Diamant-Vakuum Interface ausgeschlossen werden, da keine Fowler-Nordheim Abhängigkeit, sondern grundsätzlich eine exponentielle I(U)-Abhängigkeit vorliegt. Zudem müßten die Aufsetzspannungen in diesem Fall ca. 0 V betragen in Analogie zur Emission von Metallen. Tatsächlich liegt  $U_{\text{Auf}}$  bei typischerweise einigen 100 V (s. Abb. 4.14).

Eine FEE-Limitierung durch die Diamantoberfläche am Vakuum in Kombination mit dem Bulk oder der Injektion vom Substrat in den Diamant erscheint ausgeschlossen, weil die Kennlinien im Kontakt und Nichtkontakt identisch sind. Bei einer solchen Kombination sollten sich die I(U)-Charakteristiken unterscheiden, da der weitaus größte Spannungsabfall bei Abständen von einigen µm über dem Vakuum vorliegen sollte (vergl. beispielsweise in Abb. 4.28 die I(U)-Kennlinien für  $d = 0 \mu\text{m}$  und  $d = 5 \mu\text{m}$ ). Dies läßt sich folgendermaßen erklären: Die Gesamtspannung  $U_{\text{Ges}}$  (I) ist die Summe des Spannungsabfalls über der Schicht und über dem Vakuum mit  $U_{\text{Ges}}(I) = U_{\text{Bulk}}(I) + U_{\text{Vak}}(I)$ . Da  $U_{\text{Vak}}(I)$  per Voraussetzung durch den Emissionsmechanismus an der Oberfläche zum Vakuum hin bestimmt werden soll, da andernfalls diese nicht limitierend wäre, dominiert  $U_{\text{Vak}}(I)$  auch die Kennlinie  $I(U_{\text{Ges}})$  für größere Abstände (unter der Voraussetzung, daß der Spannungsabfall über der Schicht ( $U_{\text{Bulk}}(I)$ ) nicht elektrodenabstandsabhängig ist für  $d \geq 0 \mu\text{m}$ ).

Außerdem zeigt der aus Fits berechnete und in den Abb. 4.28 bis Abb. 4.30 eingetragene Spannungsabfall über dem Vakuum  $U_{\text{Vak}}(I)$ , also  $U_{\text{Ges}}(d > 0) - U_{\text{Bulk}}(\text{contact})$ , eine logarithmische und die  $I(U_{\text{Vak}})$ -Kennlinie entsprechend eine exponentielle und keine F-N-Abhängigkeit. Sowohl der abstandsunabhängige, exponentielle I(U)-Charakter als auch der exponentielle  $I(U_{\text{Vak}})$ -Charakter können nur so erklärt werden,

- a) daß entweder *keine limitierende Barriere an der Oberfläche zum Vakuum existiert* oder
- b) daß ein limitierender Mechanismus an der Oberfläche mit einer zufälligerweise ebenfalls exponentiellen I(U)-Abhängigkeit existiert. Sowohl die dafür in Frage kommende F-N- als auch die Schottky-Emission mit  $\ln(I) \propto (U)^{1/2}$  bzw.  $\ln(I/U^2) \propto 1/U$  stimmen mit der experimentell gemessenen Kennlinienabhängigkeit nicht überein.

Außerdem kann bei einer hypothetischen FEE-Limitierung durch eine Oberflächenpotentialbarriere erwarten werden, daß sich Ladungsträger an der Grenzschicht Diamant-Vakuum ansammeln und das Feld in der Schicht abschirmen würden. Voraussetzung dafür ist, daß dort genügend unbesetzte Zustände vorhanden sind. Dies würde eine gleiche Stromstärke in vertikaler Richtung in der Schicht und im Vakuum garantieren. Folglich müßte das Verhältnis  $E_{\text{Vak}}/E_{\text{Bulk}}$ , das ursprünglich der dielektrischen Konstante  $\epsilon = 5.6$  von CVD-Diamant entsprechen sollte, erhöht werden.

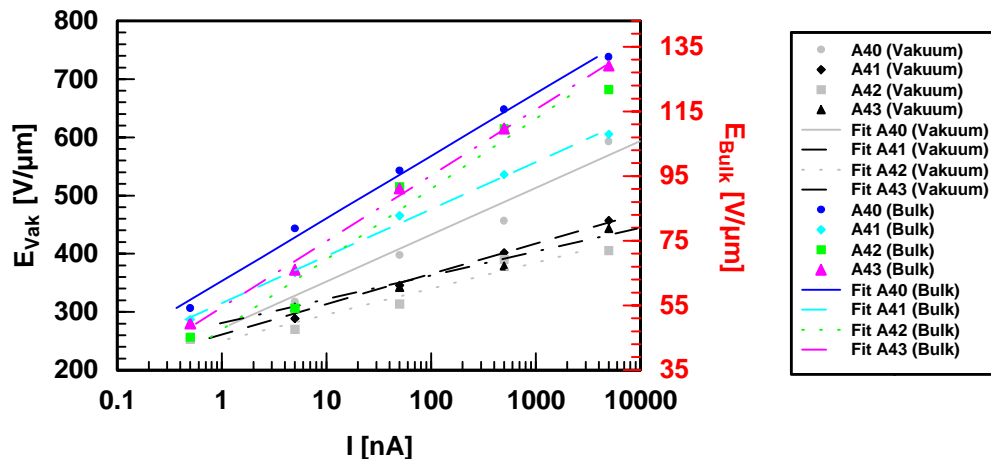


Abb. 4.36 An fünf Stellen jeweils auf A40 bis A43 gemittelte Einsatzvakuumsfeldstärken  $E_{\text{Vak}}(I)$  (linke Ordinate) und Einsatzbulkfeldstärken  $E_{\text{Bulk}}(I)$  als Quotient aus  $U_{\text{Auf}}(I)$  und der jeweiligen Schichtdicke (rechte Ordinate). Das Verhältnis der beiden Ordinaten entspricht mit 5.6 der dielektrischen Konstanten von CVD-Diamant. Von den Si-Schichten wurden keine  $E_{\text{Vak}}(I)$  für  $I > 5$  nA gemessen.

In Abb. 4.36 sind die experimentell gemessenen Vakuumsfeldstärken  $E_{\text{Vak}}(I)$  aus  $U(z)$ -Plots sowie die berechneten Bulkfeldstärken  $E_{\text{Bulk}}(I)$  als Quotient aus den experimentellen  $U_{\text{Auf}}(I)$  und den Schichtdicken für die Proben A40 bis A43 aufgetragen (in Kap. 4.7 wird gezeigt, daß die der Zusammenhang  $E_{\text{Bulk}}(I) = U_{\text{Auf}}/d$  realistisch ist). Dabei handelt es sich um an mindestens fünf Stellen auf jeder Probe gemittelte Werte. Sowohl  $E_{\text{Vak}}(I)$  als auch  $E_{\text{Bulk}}(I)$  können durch exponentielle Fits approximiert werden. Die höchsten  $E_{\text{Vak}}(I)$  und  $E_{\text{Bulk}}(I)$  zeigt die Probe A40 mit Werten zwischen 300  $\text{V}/\mu\text{m}$  für  $I = 5$  nA und  $\approx 450$   $\text{V}/\mu\text{m}$  für  $I = 500$  nA bzw. 55  $\text{V}/\mu\text{m}$  sowie 130  $\text{V}/\mu\text{m}$ . Alle anderen Proben zeigen geringere Einsatzfeldstärken. Überraschend sind die  $E_{\text{Vak}}(I)$  sogar geringer als (für  $\epsilon = 5.6$ ) erwartet. Dies stimmt tendenziös mit Ergebnissen von stickstoffdotiertem Diamant [131, 183] überein, bei denen sogar Bulkfeldstärken von ca. 2.5  $\text{V}/\mu\text{m}$  bei Vakuumsfeldern von lediglich 0.2  $\text{V}/\mu\text{m}$  gemessen wurden. Ein reiner Fowler-Nordheim Emissionsmechanismus kann auch durch den Vergleich von  $E_{\text{Vak}}(I)$  (s. Abb. 4.26) und deren Topographie (s. Abb. 4.1, Abb. 4.2 und Abb. 4.5, Abb. 4.6) ausgeschlossen werden, da die rauhere Schicht der Probe A40 deutlich schwächer emittiert als die "glatteren" Schichten der Proben A41 bis A43.

In Abb. 4.37 ist der Quotient  $\epsilon_{\text{exp}} = E_{\text{Vak}}(I) / E_{\text{Bulk}}(I)$  aufgetragen, auch im Vergleich zum theoretisch erwarteten Wert von 5.6 (rechte Ordinate). Bei niedrigen Strömen stimmt der errechnete Mittelwert von  $\epsilon_{\text{exp}}$  über alle Proben mit 5.3, entsprechend  $0.95 \cdot \epsilon$ , gut mit dem theoretischen Wert überein. Insbesondere die  $\epsilon_{\text{exp}}$  der dickeren Proben A42 und A43 liegen mit 5.5 bzw. 5.6 exakt bei  $\epsilon$ , während für A40 und A41

mit 5.1 und 5.0 eine rund 10 %-ige Abweichung ermittelt wurde. Bei allen A-Proben nimmt  $\epsilon_{\text{exp}}$  überraschend mit zunehmenden Strom ab. Der Mittelwert von  $\epsilon_{\text{exp}}$  nimmt von 0.95· $\epsilon$  bei  $I = 0.5$  nA auf 4.5 ( $I = 5$  nA), 3.9 ( $I = 50$  nA) und somit auf etwa 70 % des theoretischen bzw. 75% des ursprünglichen Wertes ab und bleibt dann in etwa konstant. Auffallend ist zudem, daß die relative Abnahme von  $\epsilon_{\text{exp}}$  mit zunehmender Schichtdicke zunimmt, d.h. um ca. 12 % bzw. 15 % für A40 bzw. A41 und um ca. 40 % für A42 bzw. A43.

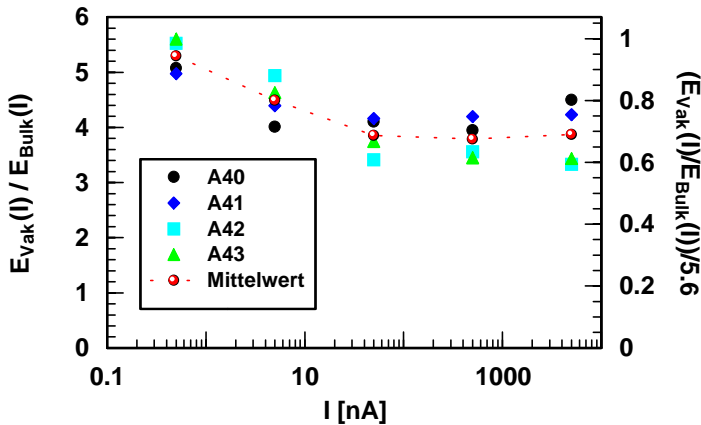


Abb. 4.37 Der Quotient aus Vakuumfeldstärke  $E_{\text{Vak}}(I)$  und Bulkfeldstärke  $E_{\text{Bulk}}(I)$  (linke Ordinate) sowie der Vergleich zum theoretisch erwarteten Wert von 5.6 (rechte Ordinate) für die Proben A40- A43.

Es kann festgestellt werden, daß eine *eindeutige Korrelation zwischen Vakuumfeldstärke und Bulkfeldstärke* mit  $E_{\text{Vak}}(I) = \epsilon_{\text{exp}} \cdot E_{\text{Bulk}}(I)$  nachgewiesen wurde, wobei  $\epsilon_{\text{exp}}$  insbesondere bei den dickeren Schichten A42 und A43 für niedrige Ströme von 0.5 nA dem theoretischen Wert von 5.6 für Diamant entspricht. Dies entspricht den Erwartungen, da die strukturelle Qualität der Schichten mit deren Dicke deutlich zunimmt, wie aus den Ramanspektren (s. Abb. 4.7) ersichtlich ist. Andererseits zeigt sich, daß  $\epsilon_{\text{exp}}$  für die dickeren Schichten bei Strömen  $> 0.5$  nA stärker abnimmt. Offensichtlich verursachen die Ströme eine Raumladung, die das äußere Feld im Diamant verstärkt. Zur Erklärung des Aufbaus von Raumladungen durch Aufladung von Traps wird auf Kap. 4.7.2 verwiesen.

Dieses Ergebnis widerspricht den Erwartungen eines sich erhöhenden  $\epsilon_{\text{exp}}$  im Falle einer limitierenden Oberflächenpotentialbarriere, die auch aufgrund der exponentiellen und abstandsunabhängigen Kennlinienform ausgeschlossen scheint. Deshalb muß die FEE der isolierenden Diamantschichten Si1 bis Si5 und A40 bis A43 entweder durch die Injektion Substrat-Diamant oder durch das Bulk limitiert werden. Die hier zugrundeliegenden Mechanismen können deshalb mit aufgesetzter Anode analysiert werden.

#### 4.6 Messergebnisse im Elektrodenkontakt

In diesem Kapitel soll im Elektrodenkontakt, insbesondere mit den in Kap. 4.4 beschriebenen Methodik des Polaritätswechsels und der Temperaturabhängigkeit, der limitierende Mechanismus der FEE lokalisiert und identifiziert werden. Als Sonden wurden Wolframspitzen mit Spitzendurchmessern von ca.  $\varnothing 10 \mu\text{m}$  verwendet, soweit nicht ausdrücklich anders beschrieben. Es sei darauf hingewiesen,

daß erst in der Diskussion (Kap. 4.7) die in den folgenden drei Kapiteln vorgestellten Ergebnisse physikalisch interpretiert werden und auf einen Poole-Frenkel-limitierten Elektronentransport geschlossen wird.

#### 4.6.1 Einfluß der Schichtdicke

In diesem Unterkapitel werden die Ergebnisse der Messungen der I(U)-Kennlinien im Elektrodenkontakt bei positiv gepolter Wolframspitze vorgestellt. Auf die Angabe von I(E)-Kennlinien wird verzichtet, weil aufgrund der mikroskopischen Anoden zunächst nicht von einem homogenen Feld  $E_z(z) = U/\text{Schichtdicke}$  auszugehen ist. An jeder Probe wurden mindestens 5 Kennlinien aufgenommen.

Grundsätzlich wurden, wie in Abb. 4.38 dargestellt, zwei Arten von Kennlinien im semilogarithmischen Auftrag beobachtet, eine gerade Form und eine bei niedrigen Strömen ( $< 10 \text{ nA}$ ) rechts- sowie bei höheren Strömen ( $> 100 \text{ nA}$ ) linksgekrümmte Form. Während bei den getemperten Proben Si1 bis Si5 und A41 lediglich exponentielle Abhängigkeiten auftraten, zeigten die ungetemperten Proben beide Kennlinienformen. Dabei nahm die Anzahl der Kennlinien mit gekrümmter Form tendenziös mit der Dicke der Filme zu. Aufgrund der Ergebnisse der Temperbehandlungen (s. Kap. 4.5.3) kann man davon ausgehen, daß die Abweichung von der exponentiellen Abhängigkeit durch eine Oberflächenleitung verursacht wird. Diese führt offenbar bei niedrigen Strömen zu einer höheren Leitfähigkeit und bei Strömen ab einigen nA zu einer verringerten Leitfähigkeit. Im Rahmen der später nachgewiesenen Poole-Frenkel-Leitung kann die geringere Leitfähigkeit durch die Abschirmung des elektrischen Feldes im Bulk aufgrund entsprechender Oberflächenladungen erklärt werden.

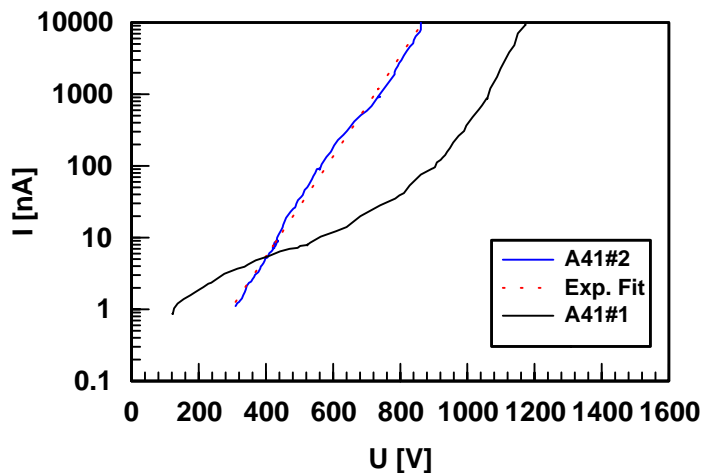


Abb. 4.38 Exemplarische Kennlinienformen für die Probe A41 (ungetempert).

Wie bei der FEE (Messungen bei Elektroden-Nichtkontakt, s. Kap. 4.5.3) waren die I(U)-Kennlinien davon abhängig, ob die Stellen vorher einer Strombelastung  $> 10000 \text{ nA}$  unterzogen worden waren. Hohe Ströme führten auch bei Elektrodenkontakt zu einer Abschwächung des Stroms um 20 % bis 50 %. Dies verdeutlicht Abb. 4.39, in der repräsentative I(U)-Kennlinien einer Stelle auf der Probe A40 vor und nach einer Strombelastung von ca. 20000 nA dargestellt sind. Charakteristisch dabei ist, daß die Steigung im semilogarithmischen Auftrag durch die Strombelastung praktisch unverändert bleibt und sich die

Kennlinie lediglich nach rechts verschiebt. Die Verschiebung nach  $I > 20000$  nA ist von der Dicke abhängig und beträgt bis zu 50 V für A40 ( $d = 3.2 \mu\text{m}$ ), bis 100 V für A41 ( $d = 6.7 \mu\text{m}$ ), bis 200 V für A42 ( $d = 15.3 \mu\text{m}$ ) und bis zu 400 V für A43 ( $d = 27.5 \mu\text{m}$ ). Nähert man die Kennlinien mit  $I(U) = a \cdot \exp(c \cdot U)$  an, dann ändert sich also lediglich der Vorfaktor  $a$  um 20%-50 %, während  $c$  unverändert bleibt.

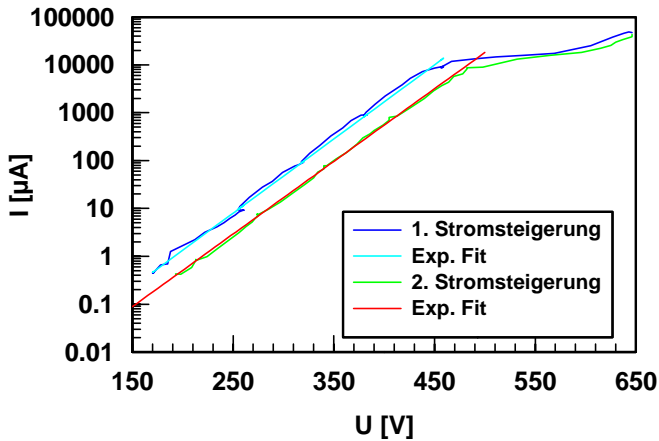


Abb. 4.39 Repräsentative  $I(U)$ -Kennlinien und exponentielle Fits  $I(U) = a \cdot \exp(c \cdot U)$  an einer Stelle der Probe A40 vor (mit  $a = 0.00099$ ,  $c = 35.9$ ) und nach (mit  $a = 0.000469$  und  $c = 0.00047$ ) einer Strombelastung von ca. 20000 nA.

In Abb. 4.40 sind die für jede Probe gemittelten  $I(U)$ -Fits, die sich jeweils aus den exponentiell gefitteten (mit  $I(U) = a \cdot \exp(c \cdot U/d)$ , mit  $a$  und  $c$  als Fitparameter) Einzelmessungen zusammensetzen, aufgetragen. Es zeigt sich, daß die  $I(U)$ -Kennlinien von der Schichtdicke  $d$  abhängig sind, d.h. der Parameter  $c$  nimmt mit zunehmender Schichtdicke ab. Die typischen erforderlichen Spannungen für einen Strom zwischen 0.5 nA und 10000 nA betragen 200 V bis 470 V ( $d = 3.2 \mu\text{m}$ ), 335 V bis 970 V ( $\approx 6 \mu\text{m}$ ), 600 V bis 2250 V ( $15.3 \mu\text{m}$ ) bzw. 1100 V-3800 V ( $27.5 \mu\text{m}$ ). Die  $I(U)$ -Kennlinien für die etwa  $6 \mu\text{m}$  dicken Proben Si1 bis Si5 und A41 sind miteinander vergleichbar.

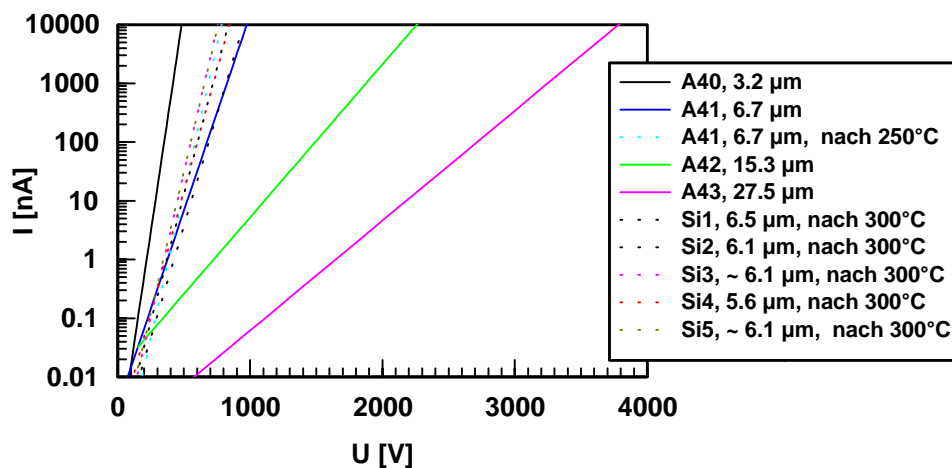


Abb. 4.40 Gemittelte  $I(U)$ -Kennlinien für die Proben A40 bis A43 und Si1 bis Si5. Die Mittelung erfolgte für jede Probe aus den exponentiellen Fits (mit  $I(E) = a \cdot \exp(b \cdot E)$ ) der  $I(E)$ -Einzelmessungen (mit  $E = U/\text{Schichtdicke}$ ).

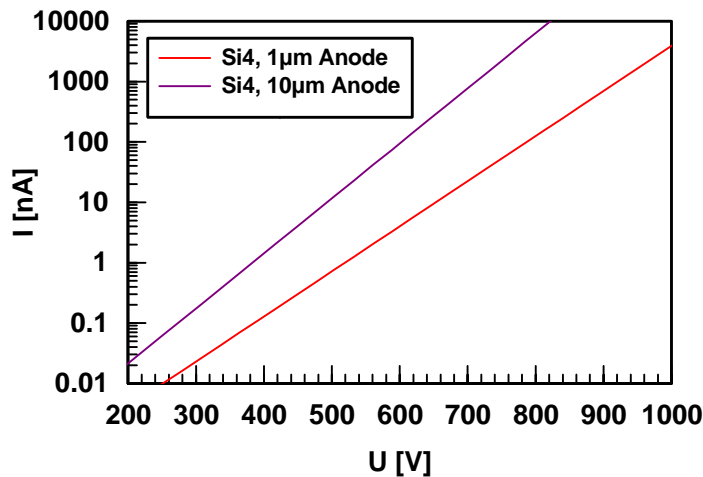


Abb. 4.41. Mit einer  $\varnothing 1 \mu\text{m}$  Anode und einer  $\varnothing 10 \mu\text{m}$  Anode gemessene mittlere  $I(U)$ -Kennlinien der Probe Si4.

An der Probe Si4 wurde außerdem der Einfluß der Anodengeometrie auf die  $I(U)$ -Kennlinie untersucht. Eine  $\varnothing 1 \mu\text{m}$  Anode führte im Vergleich zu einer  $\varnothing 10 \mu\text{m}$  Anode zu einer deutlichen Abschwächung des Stroms. Die exponentielle Abhängigkeit wird weiterhin beobachtet. Aus dem Vergleich der Kennlinien ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen den für einen bestimmten Strom erforderliche Spannung:  $U_{\varnothing 1 \mu\text{m}}(I) \approx 1.3(\pm 0.2) \cdot U_{\varnothing 10 \mu\text{m}}(I)$ .

Dieses Ergebnis ist nicht konsistent mit dem Injektionsmodell (s. Kap. 2.4.1), bei dem die elektronenlimitierende Potentialbarriere an der Grenzschicht Substrat/Diamant vorausgesetzt und der Diamant als Dielektrikum angenommen werden. Dies wird im folgenden erläutert.

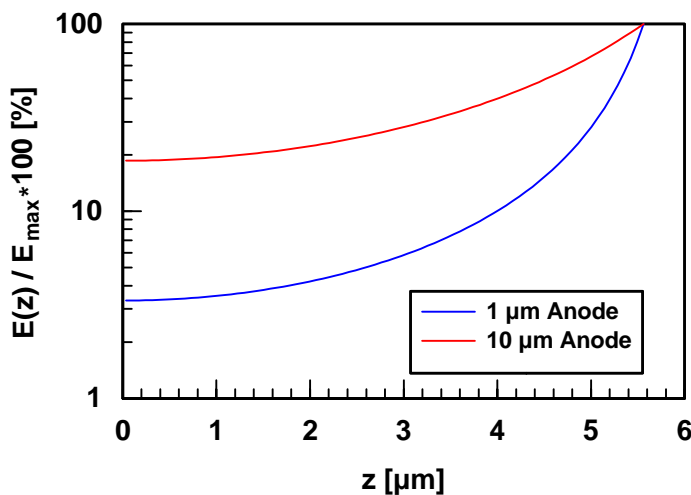


Abb. 4.42 Theoretisch mit MAFIA errechneter relativer vertikaler Feldverlauf  $E(z)/E_{\text{max}}$  für die Probe Si4 (Schichtdicke:  $5.6 \mu\text{m}$ ) mit aufgesetzter  $\varnothing 1 \mu\text{m}$ - und  $\varnothing 10 \mu\text{m}$ -Anode. Die Grenzschicht Substrat-Diamant befindet sich bei  $z = 0$ , die Grenzschicht Diamant-Vakuum bei  $z = 5.6 \mu\text{m}$ .

Dazu wurde mit Hilfe von MAFIA der vertikale Feldverlauf  $E(z)$  in der Schicht Si4 direkt unterhalb der Anode für die unterschiedlichen Anodengeometrien errechnet (s. Abb. 4.42). An der Grenzschicht Substrat-Diamant ist das Feld der  $\varnothing 1 \mu\text{m}$  Anode auf ca. 3.3 % seines Maximalwertes an der Grenzfläche Diamant-Vakuum abgesunken im Vergleich zu ca. 18.5 % für die  $\varnothing 10 \mu\text{m}$  Anode. Dies entspricht einem Verhältnis von 5.6, so daß  $E_{\varnothing 1 \mu\text{m}, \text{Interface}}(U) / E_{\varnothing 10 \mu\text{m}, \text{Interface}}(U) = 1/5.6$ . Dieser theoretisch berechnete Wert muß mit dem experimentellen (s.o.) ermittelten Verhältnis  $U_{\varnothing 1 \mu\text{m}}(I) \approx 1.3 \cdot U_{\varnothing 10 \mu\text{m}}(I)$

verglichen werden. Die experimentell beobachtete Spannung  $U_{\varnothing 1\mu\text{m}}(I)$  ist somit im Vergleich zur theoretisch erforderlichen Spannung um den Faktor  $5.6/1.3 \approx 4.3$  zu gering. Im Rahmen der Diskussion (Kap. 4.7) wird erklärt, wie sich dieses Resultat mit dem dort vorgeschlagenen Poole-Frenkel-Leitungsmechanismus vereinbaren läßt.

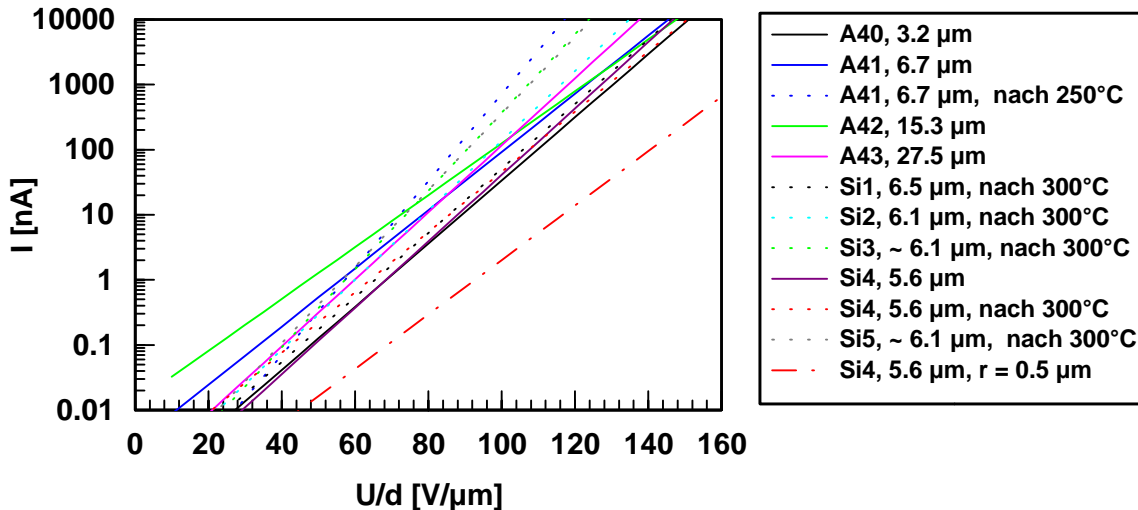


Abb. 4.43 Gemittelte  $I(E)$ -Kennlinien für die Proben A40 bis A43 und Si1 bis Si5. Die Mittelung erfolgte für jede Probe aus den exponentiellen Fits (mit  $I(U/d) = a \cdot \exp(b \cdot E)$  und  $d = \text{Schichtdicke}$ ) der  $I(U/d)$ -Einzelmessungen). Die Messungen wurden mit einer  $\varnothing 10 \mu\text{m}$  Anode und bei der Probe Si4 zusätzlich mit einer  $\varnothing 1 \mu\text{m}$  Anode vorgenommen.

Wie schon in Abb. 4.40 dargestellt, sind die  $I(U)$ -Kennlinien der Schichten insbesondere von der Schichtdicke abhängig, d.h.  $I$  ist als Funktion von  $U$  und der Schichtdicke  $d$  anzusehen. Um diese Abhängigkeit zu bestimmen, wurden für jede Probe die jeweils gemittelten  $I(U/d)$ -Fits aufgetragen, die sich jeweils aus den exponentiell (mit  $I(U/d) = a \cdot \exp(b \cdot U/d)$ , mit  $a$  und  $b$  als Fitparameter) gefitteten Einzelmessungen zusammensetzen.

Parameter	A40	A41	A41, 250°C	A42	A43	Si1, 300°C
a [nA]	0.000472 $\pm (0.90)^*$	0.00310 $\pm (0.22)^*$	0.000149 $\pm (0.17)^*$	0.01290 $\pm (0.31)^*$	0.000828 $\pm (0.6)^*$	0.000574 $\pm (0.41)^*$
b. Dicke [nm/V]	111.7 $\pm$ 3.7	102.9 $\pm$ 7.7	153.8 $\pm$ 2.7	91.8 $\pm$ 9.2	118.5 $\pm$ 13.8	114.0 $\pm$ 0.7

Parameter	Si2, 300°C	Si3, 300°C	Si4( $\varnothing 1\mu\text{m}$ )	Si4	Si4, 300°C	Si5, 300°C
a [nA]	0.000617 $\pm (0.83)^*$	0.000359 $\pm ((0.12)^*$	0.000132 $\pm (0.66)^*$	0.000322 $\pm (0.31)^*$	0.00108 $\pm (0.51)^*$	0.000475 $\pm (0.27)^*$
b. Dicke [nm/V]	123.1 $\pm$ 3.7	138.5 $\pm$ 5.5	96.3 $\pm$ 1.6	119.7 $\pm$ 9.6	106.5 $\pm$ 4.5	135.3 $\pm$ 5.5

Tabelle 4.3 Die aus den exponentiellen Fits der Einzelmessungen gemittelten Parameter  $a$  und  $b$ .

\* Mittelwert- und Fehlerrechnung mit  $\ln(a) = 1/n \sum (\ln(a_i) \pm \ln \Delta) \Rightarrow a = \exp\{1/n \sum (\ln(a_i))\} \cdot \exp\{\pm \ln \Delta\}$ .

Es zeigt sich, daß die  $I(U/d)$ -Kennlinien überraschend für alle A- und Si-Proben vergleichbar sind und die typischen Werte von  $U/d$  für Ströme zwischen 0.1 nA und 10000 nA zwischen 40 V/ $\mu\text{m}$  und 140 V/ $\mu\text{m}$  liegen. Die getemperten Filme Si1 bis Si5 und A41 weisen im semilogarithmischen Auftrag tendenziös eine größere Steigung (also Parameter  $b$ ) auf. Dies kann ebenfalls mit der auf den



ungetemperten Filmen teilweise vorhandenen Oberflächenleitfähigkeit erklärt werden, die zu einem Abflachen der Kennlinien führt (s. Abb. 4.38). Es ist festzustellen, daß der Strom exponentiell vom Quotienten  $U/d$  abhängt und keine Korrelation zu den p- bzw. n-Dotierungen der Substrate vorliegt.

Die Parameter  $a$  und  $b$  sind in Tabelle 4.3 aufgelistet. Der Parameter  $b$  variiert für die einzelnen Schichten relativ gering, sein Minimalwert beträgt  $91.8 \text{ nm/V}$  (A42) und sein Maximalwert  $153.8 \text{ nm/V}$  (A41, getempert). Der Mittelwert (bezogen auf die 12 Mittelwerte der einzelnen Schichten) liegt bei  $117.6 \text{ nm/V} \pm 4.0 \text{ nm/V}$ . Der Parameter  $a$  variiert deutlich stärker und liegt zwischen  $0.000132 \text{ nA}$  (Si4) und  $0.0129 \text{ nA}$  (A42). Letzteres ist zu erwarten, da  $a$  von einer vorherigen Strombelastung abhängig ist (s. Abb. 4.39).

In der Diskussion zum Elektronentransport im Diamant (Kap. 4.7) wird eine Poole-Frenkel-Leitung durch Traps nachgewiesen. In diesem Modell, das eine Strom-Feld-Abhängigkeit der Art  $I \propto a \cdot \exp(b \cdot E)$  aufweist, ist der Parameter  $b$  direkt proportional zur Anzahldichte der Traps und der Parameter  $a$  direkt proportional zu der Fläche, durch die der Strom fließt.

#### 4.6.2 Einfluß der Polarität

In diesem Unterkapitel werden die Ergebnisse der Messungen der  $I(U)$ -Kennlinien im Elektrodenkontakt bei positiv und negativ gepolter Wolframsonde vorgestellt. An jeder Probe wurden mindestens fünf Kennlinien aufgenommen.

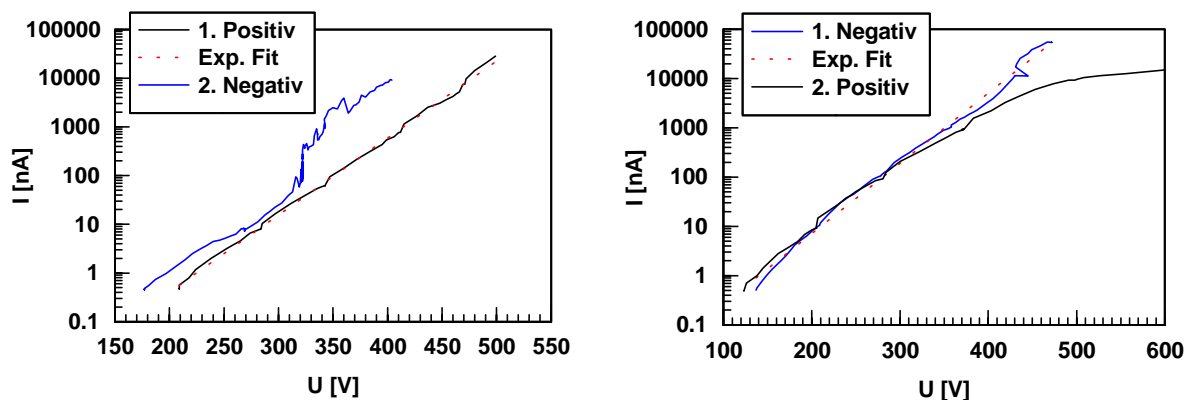


Abb. 4.44 Typische  $I(U)$ -Kennlinien an zwei Stellen (linkes und rechtes Diagramm) auf der ungeheizten Probe A40 für positive und negative Polung (Sonde:  $\varnothing 10 \mu\text{m}$  Wolframspitze).

Die Meßergebnisse von ungeheizten und getemperten Proben unterschieden sich deutlich. Auf den nicht getemperten Proben A41 bis A43 und Si1 bis Si5 führte eine negative Polung schon im nA-Bereich zu Überschlügen. Zudem traten so große Stromschwankungen auf, daß die Ergebnisse aus apparativen Gründen nicht aufgezeichnet werden konnten. Eine Ausnahme bei den ungetemperten Proben stellte die  $3.2 \mu\text{m}$ -dicke Probe A40 dar. Von den fünf untersuchten Stellen zeigten dabei drei bei negativer Polung deutliche Abweichungen von der Kennlinie in Vorwärtspolung. Repräsentative  $I(U)$ -Messungen sind in Abb. 4.44 (links) im Strombereich zwischen ca.  $0.5 \text{ nA}$  und  $20000 \text{ nA}$  dargestellt. Die bei Rückwärtspolung aufgenommen  $I(U)$ -Linien wiesen ab Strömen von  $10$  bis  $100 \text{ nA}$  ein instabiles

Verhalten in Form von "Stromsprüngen" auf. Dagegen zeigten zwei Stellen lediglich eine geringe Polungsabhängigkeit bis zu Strömen von ca. 1000 nA. Für  $I > 1000$  nA lagen starke Abweichungen vor. Während sich die Kennlinie in Vorwärtsrichtung abflachte, zeigte die Rückwärtsrichtung weiterhin eine exponentielle Abhängigkeit (s. Fit in Abb. 4.44 (rechts)).

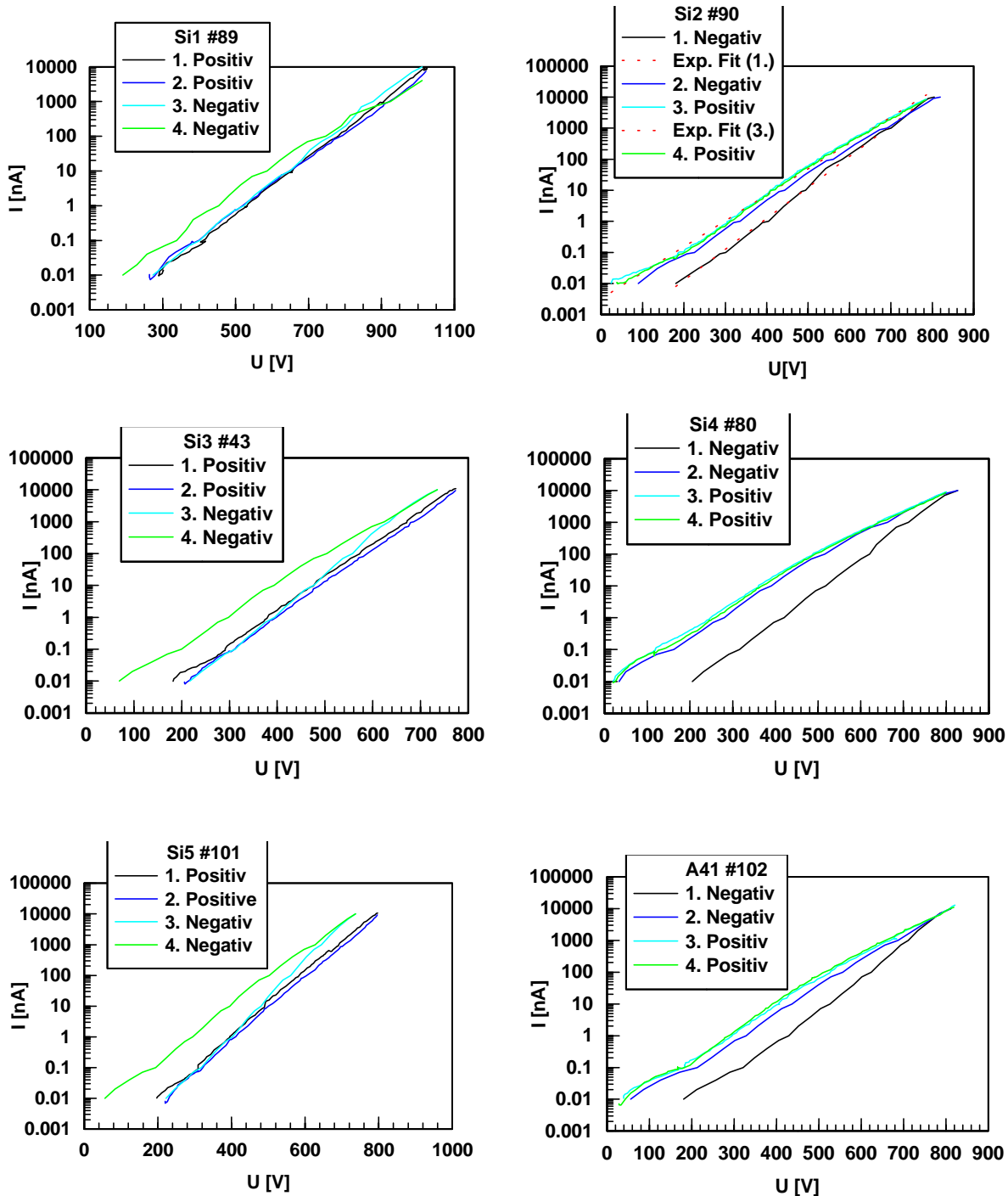


Abb. 4.45 Repräsentative  $I(U)$ -Kennlinien auf den getemperten Proben Si1-Si5 (300 °C, 30 min) bzw. A41 (250°C, 30 min) in Abhängigkeit der Polung. Als Sonde wurde eine  $\varnothing 10 \mu\text{m}$  Wolframanode benutzt.

Repräsentative Ergebnisse für die getemperten Proben Si1 bis Si5 und A41 sind in Abb. 4.45 aufgetragen. Im Gegensatz zu den ungetemperten Proben zeigten alle  $I(U)$ -Kennlinien für beide

Polungen eine exponentielle Abhängigkeit für Ströme zwischen 0.01 nA und 10000 nA (s. beispielsweise Abb. 4.45, rechts oben). Polung in Rückwärtsrichtung führten bei Strömen zwischen 10 und 100 nA grundsätzlich zu einer Erhöhung des Stroms. Dieser Effekt ist bei niedrigen Strömen stärker ausgeprägt als bei hohen Strömen. Dies ist sowohl aus der rechten Spalte der Abb. 4.45 zu erkennen (Proben Si2, Si4 und A41), bei denen die vier Einzelmessungen mit negativer Polung begonnen wurden, als auch aus der linken Spalte (Proben Si1, Si3, Si5), bei denen mit jeweils positiver Polung begonnen wurde. Alle Kennlinien, die vor einer Belastung mit einem Strom von 10-100 nA in Rückwärtsrichtung aufgenommen wurden, überdecken sich und sind polungsunabhängig ebenso wie die Kennlinien, die nach einer Belastung mit einem negativen Strom aufgenommen wurden. Die Stromverstärkung ist, wie auch die Abschwächung aufgrund hoher Ströme (s. Kap. 4.6.1, Abb. 4.39), auf einige Minuten beschränkt und somit ein (reversibler) Hystereseeffekt.

Wie in der Diskussion zum Elektronentransport im Diamant in Kap. 4.7 weiter ausgeführt wird, kann, aufgrund der annähernden Übereinstimmung der Kennlinien für beide Polaritäten, auf einen bulklimitierten Leitungsprozeß geschlossen werden. Außerdem wird in der Diskussion eine Poole-Frenkel-Leitung durch Traps nachgewiesen. Für diesen Fall lassen sich die geringen Abweichungen der Kennlinien für beide Polaritäten mit dem zeitlich begrenzten Aufbau von "getrappten" Raumladungen erklären und unter Berücksichtigung der  $I(E)$ -Abhängigkeit für die Poole-Frenkel-Leitung von  $I \propto a \cdot \exp(b \cdot E)$  sollten die Raumladungsfelder lediglich den Parameter  $a$  modifizieren. Dies stimmt mit den Werten der aus den Messungen gefitteten Parameter  $a$  und  $b$  überein. Durch die Polung in Rückwärtsrichtung erhöhte sich das mittlere  $a$  um das durchschnittlich 37-fache von 0.00046 nA auf 0.017 nA, während sich das mittlere  $b$  nur um 16 % seines ursprünglichen Wertes von 128.5 nm/V auf 108.0 nm/V verringerte.

#### 4.6.3 Einfluß der Temperatur

Der Abhängigkeit der  $I(U)$ -Kennlinie von der Temperatur wurde an zwei Stellen (#1, #2) auf der getemperten (250°C, 30 min) Probe A41 untersucht. Die entsprechenden Diagramme sind in Abb. 4.46 im semilogarithmischen Auftrag aufgelistet.

An beiden Meßpunkten zeigte sich, daß sich der Strom bei  $U/d$  zwischen ca. 40 V/ $\mu$ m und 180 V/ $\mu$ m deutlich mit steigender Temperatur erhöhte.

An Position #1 wurden sechs  $I(U)$ -Kennlinien im Temperaturbereich 300.1 K bis 354.2 K aufgenommen, wobei der Strom bei niedrigen  $U/d = 40$  V/ $\mu$ m um etwa eine Dekade anstieg. Dieser Einfluß verringerte sich mit steigender Temperatur von der Dekade auf etwa das Zweifache. Es zeigte sich nahezu eine exponentielle Abhängigkeit mit leichter Linkskrümmung, die sich mit steigender Temperatur leicht verstärkte.

An Position #2 wurden 5 Kennlinien zwischen 331 K und 370 K aufgenommen. Sie zeigen eine exponentielle Abhängigkeit bis ca. 170 V/ $\mu$ m. In diesem Bereich ist der temperaturbedingte Anstieg des Stroms um das Zweifache unabhängig von  $U/d$ . Ab ca. 170 V/ $\mu$ m gehen alle Kurven in Sättigung, wobei sich der Temperatureinfluß in diesem Bereich halbiert. In der Diskussion in Kap. 4.7 wird gezeigt, daß

aufgrund der hier ermittelten Temperaturabhängigkeit der  $I(U)$ -Kennlinien auf einen Poole-Frenkel-Leitungsmechanismus geschlossen werden kann.

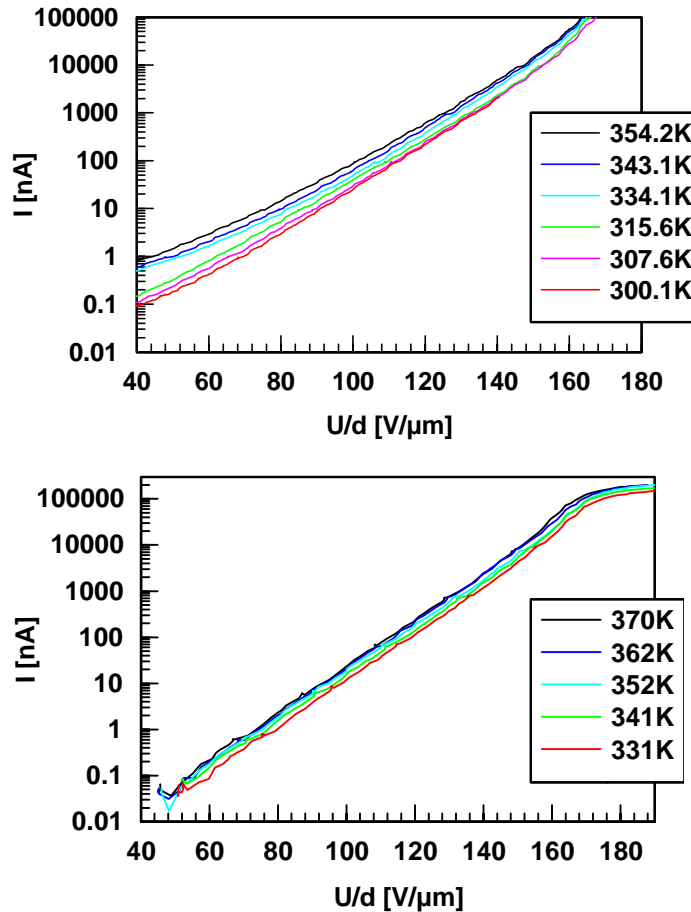


Abb. 4.46  $I(U/d)$ -Kennlinien in Abhängigkeit der Temperatur für die Stellen #1 (oben) und #2 (unten) auf der Probe A41.

## 4.7 Diskussion des Elektronentransports im Bulk

In diesem Kapitel sollen die in Kap. 4.6.1 bis 4.6.3 aufgeführten Meßergebnisse zum Elektronentransport im Bulk diskutiert und mit den für CVD-Diamant bestehenden Modellen verglichen werden. Ziel ist die Identifizierung des Transportmechanismus.

### 4.7.1 Vergleich mit bekannten Modellen

Die in Kap. 4.6.1 präsentierten Ergebnisse zeigen, daß ein Tempern der Schichten zu einer verringerten Oberflächenleitfähigkeit bei niedrigen Spannungen führte. Diese Ergebnisse stimmen mit Beobachtungen von H. Looi [96], S. Schröppel [88] und Y.Muto [228] überein, bei denen ebenfalls durch Temperungen von 60 bis 200 °C diese Oberflächenleitfähigkeit deutlich reduziert wurde. Als Grund für eine Oberflächenleitfähigkeit wurden durch Wasserstoff verursachte Akzeptorzustände bzw. Kohlenstoff in  $sp^2$ -gebundener Form an Korngrenzen angegeben.

Zunächst soll geklärt werden, ob die elektrische Leitung bei getemperten Proben mit aufgesetzter Anode ein bulkbegrenzter oder ein elektrodenbegrenzter Prozeß ist.

Für einen bulkdominierten und gegen einen elektrodenlimitierten Einfluß sprechen dabei die folgenden vier Aspekte:

- 1) Die beobachtete Unabhängigkeit der  $I(U)$ -Kennlinien von der Polung.

Eine Elektrodenlimitierung würde unterschiedliche Kennlinien für die beiden Polungen erwarten lassen (zur Erklärung siehe Kap. 4.4). Vergleichbare Resultate und gleiche Interpretationen wurden von S. Schröppel [88], B. Huang [229] bzw. M.I. Landstrass [230] an auf Si-Wafern deponierten Schichten mit Dicken von 15  $\mu\text{m}$  (400°C getempert), 2 $\mu\text{m}$  bis 5  $\mu\text{m}$  (ungetempert) bzw. 2 $\mu\text{m}$  bis 4  $\mu\text{m}$  (350°C) erzielt.

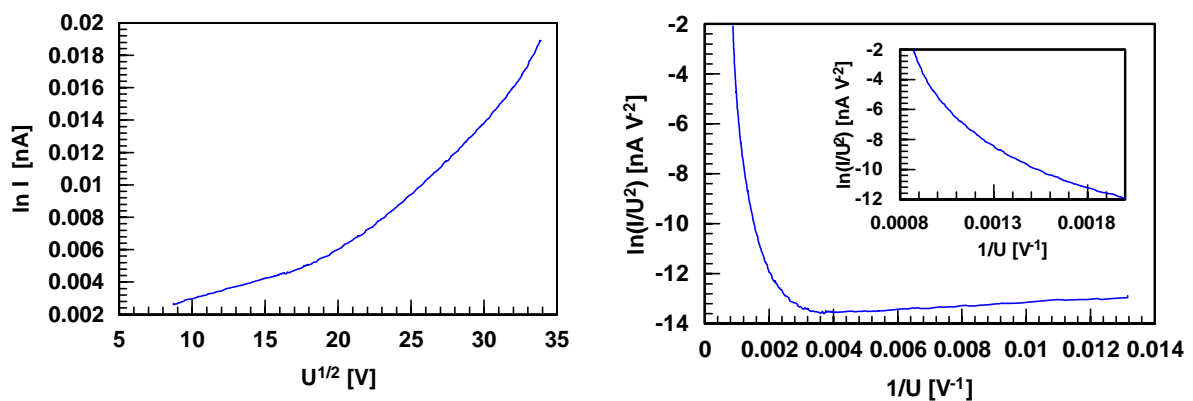


Abb. 4.47  $I(U)$ -Kennlinie einer Stelle (#1) der Probe A41 in Schottky-Auftrag (links) und in Fowler-Nordheim Auftrag (rechts).

- 2) Die beobachtete exponentielle  $I(U)$ -Kennlinie, d.h.  $\ln(I) \propto U/d$ .

Diese Abhängigkeit ist weder mit der elektrodenlimitierten Schottky-Emission mit  $\ln(I) \propto U^{1/2}$  (s. Kap. 4.4) noch für die Fowler-Nordheim-Injektion mit  $\ln(I/U^2) \propto 1/U$  (Kap. 4.4) vereinbar, deren Abhängigkeiten, wie in Abb. 4.47 exemplarisch für alle Messungen gezeigt, nicht beobachtet wurden. Exponentielle abhängige  $I(U)$ -Kennlinien wurden ebenfalls von anderen Autoren an "as-grown" [230] und getempertem [88] Diamant sowie auch an diamantähnlichen Materialien [231, 232] beobachtet.

- 3) Der weiter oben erwähnte gemessene Zusammenhang  $U_{\varnothing 1\mu\text{m}}(I) \approx 1.3 \cdot U_{\varnothing 10\mu\text{m}}(I)$  für Anoden mit Durchmesser von 1  $\mu\text{m}$  bzw. 10  $\mu\text{m}$  (s. Abb. 4.41). Um am Substrat-Diamant Interface für beide Sonden das gleiche Feld zu erreichen, ergibt sich jedoch analytisch (MAFIA, siehe Abb. 4.42)  $U_{\varnothing 1\mu\text{m}}(I) \approx 5.6 \cdot U_{\varnothing 10\mu\text{m}}(I)$ . Die Diskrepanz von  $5.4/1.3 \approx 4.3$  ist mit dem Injektionsmodell nicht vereinbar. Für den bulklimitierten Fall sind die beiden Kennlinien mit  $I_{\varnothing 10\mu\text{m}}(U) \approx 10 \cdot I_{\varnothing 1\mu\text{m}}(U)$  leicht erklärbar. Dazu muß berücksichtigt werden, daß der Strom sich aus dem Produkt Stromdichte  $\cdot$  kontaktierter Fläche ergibt. Außerdem sollte, aufgrund des nicht planen sondern eher kugelförmigen Anodenendes, die mit der Schicht kontaktierte Anodenfläche nicht linear mit der realen Anodenfläche ( $\pi \cdot r^2$ ) um das 100-fache steigen, sondern deutlich weniger (z.B. nur um das 10-fache) zunehmen.

4) Die Tatsache, daß die  $I(U/d)$ -Kennlinien für alle Schichten, d.h. auf allen unterschiedlich dotierten Si-Substraten, vergleichbar sind (s. Abb. 4.43). Bei einer hypothetischen Elektrodenabhängigkeit müßten sich die  $I(U)$ -Kennlinien der Schichten auf den p- und n-dotierten Substraten in Vorwärts- und Rückwärtsrichtung deutlich unterscheiden.

Aufgrund der in 1) bis 4) aufgeführten Argumente kann gefolgert werden, daß es sich bei der Elektronenleitung in den hier untersuchten, getemperten CVD-Diamantfilmen um einen vorwiegend bulkbegrenzten Prozeß handelt.

Aus der starken Temperaturabhängigkeit mit einem Anstieg des Stroms um das Zehnfache für  $\Delta T \approx 54$  K bei niedrigen Feldern (s. Abb. 4.46) kann außerdem geschlossen werden, daß der Elektronentransport nicht auf einem reinen Tunnelprozeß durch eine oder mehrere Potentialbarrieren basieren kann. In diesem Fall würden die Ströme nur um maximal einige Prozent mit der Temperatur variieren (s. Kap. 2.2). Auch die Temperaturabhängigkeit schließt deshalb das Injektionsmodell (s. Kap. 2.4.1), bei dem die Elektronen via Feldemission in das Leitungsband des Isolators vom Substrat aus injiziert werden, aus.

#### 4.7.2 Nachweis eines Poole-Frenkel-Leitungsmechanismus

Die oben unter 1) bis 4) aufgeführten Argumente für eine bulklimitierte Elektronenleitung, die exponentielle  $I(U)$ -Charakteristik sowie deren starke Temperaturabhängigkeit deuten auf einen Poole-Frenkel-Transportmechanismus für kristalline Isolatoren (s. Kap. 4.3.3) hin. Dann ist es außerdem wahrscheinlich, daß sich lokal Raumladungen ausbilden, um das durch die Anodengeometrie gegebene inhomogene vertikale Feld  $E_z(z)$  zu homogenisieren. Dies würde auch die Abhängigkeit der Art  $I \propto \exp(U/d)$  (s. Abb. 4.43) erklären. Vereinfacht kann man sich das folgendermaßen vorstellen: Das Feld im Diamant an der Grenzschicht zum Vakuum ist deutlich größer als am Interface zum Substrat (s. Kap. 4.6.1, Abb. 4.42). Dort würden anfänglich erheblich weniger Elektronen die Traps verlassen als an der Oberfläche zum Vakuum, wo sich deshalb eine positive Raumladung aufgrund nicht wieder besetzter Traps aufbauen würde. Die Potentialdifferenz und dementsprechend das Feld zur Wolframanode wären geringer, während die Potentialdifferenz und dementsprechend das Feld zum geerdeten Substrat hin größer wären. Mikroskopisch könnte dies deshalb zu einer "Homogenisierung" des Feldes in z-Richtung führen und die geringe Abhängigkeit der  $U(I)$ -Kennlinie von der Anodengeometrie mit  $U_{\varnothing 1\mu\text{m}}(I) \approx 1.3 \cdot U_{\varnothing 10\mu\text{m}}(I)$  wäre erklärt.

Die Schlußfolgerung, daß offenbar interne elektrische Felder im Diamant durch hohe Raumladungsdichten aufgebaut werden können, entspricht den Beobachtungen anderer Autoren. C.E. Nebel et al. [89, 233] zeigten, daß Elektronen und Löcher in "tiefen", bulkbedingten Traps eingefangen werden können und dadurch interne Raumladungsfelder erzeugen, die nach einigen Minuten wieder relaxieren. Bisher ist es allerdings nicht geklärt, ob es sich bei diesen teilweise gefüllten Traps um tiefe Akzeptorzustände von 0.75 eV bis 1 eV oberhalb des Valenzbandmaximums [234] oder um tiefe Donatorzustände unterhalb des Leitungsbandminimums [89] handelt. Im ersten Fall werden Löcher und im zweiten Fall Elektronen eingefangen. Außerdem wurden flache Traps von 0.2 eV und, an

Korn Grenzen, energetisch verschmierte Traps von ca. 0.27 bis 0.3 eV unter dem Leitungsband nachgewiesen.

Durch die Ausbildung von Raumladungen durch Traps lassen sich die in den Kap. 4.5.3 und 4.6.1 erwähnten Hystereseeffekte erklären, die z.B. durch eine positive Aufladung des Diamantbulks durch "Einfangen" von Löchern oder durch eine Entleerung von Donatortraps zustande kommen könnten. Unter der Voraussetzung, daß die Relaxation thermisch ins Gleichgewicht kommt, kann nach [233] die Trapenergie  $E_T$  relativ zur Bandkante über  $E_T = kT \cdot \ln(v \cdot t_{rel})$  bestimmt werden. Dabei ist  $v$  die von Phononen induzierte Frequenz der Versuche, das Trap zu verlassen ( $\approx 10^{12} s^{-1}$ ) und  $t_{rel}$  die benötigte Zeit, um das thermodynamische Gleichgewicht herzustellen. Aus den bei uns beobachteten  $t_{rel} \approx$  einige min läßt sich das  $E_T$  der Raumladungen aufbauenden Traps auf ca. 0.80 eV bis 0.85 eV in Übereinstimmung mit [234] berechnen.

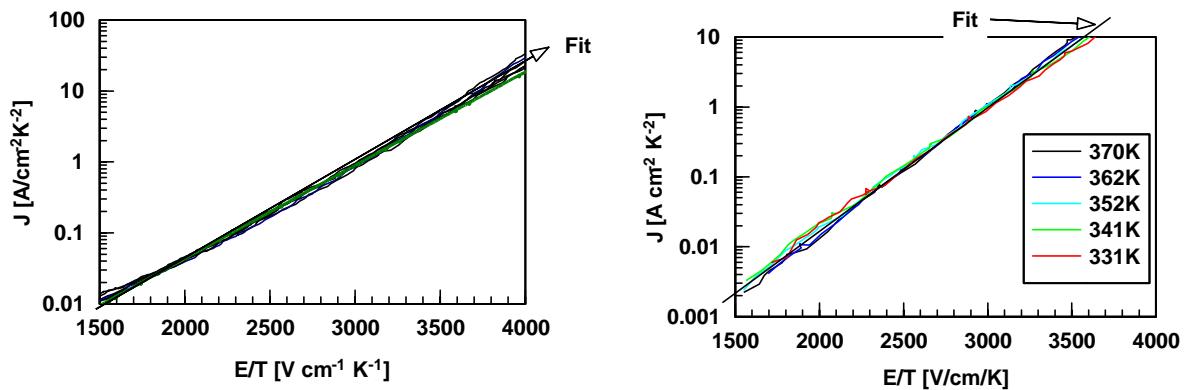


Abb. 4.48  $J$  (wie in Kap. 4.3.3 definiert) vs.  $E/T$  für Stelle #1 (links) mit  $45(53) V/\mu m < E < 120(140) V/\mu m$  bei  $T = 300 K (354 K)$  und Stelle #2 (rechts) mit  $50(56) V/\mu m < E < 132(148) V/\mu m$  bei  $T = 331 K (370 K)$  auf Probe A41. Die Stromdichten liegen in beiden Fällen zwischen  $0.5 mA/cm^2$  und  $500 mA/cm^2$ .

Nachdem im oberen Abschnitt die Bedeutung der Traps hinsichtlich des Aufbaus einer Raumladung diskutiert wurde, sollen im folgenden die temperaturabhängigen  $I(U)$ -Messungen (Kap. 4.6.3) zur Überprüfung einer Poole-Frenkel-Leitung von multiplen Trapzentren in kristallinen Materialien (s. Kap. 4.3.3) ausgewertet werden.

Dazu wurden die normalisierten Plots  $J(E/T)$  gegen  $E/T$  jeweils für die zwei Stellen #1 und #2 bei der Probe A41 in Abb. 4.48 aufgetragen. Die Aktivierungsenergie  $E_a$  und der Abstand  $s$  zwischen zwei benachbarten Trap gehen als Fitparameter ein, wobei  $s$  aus der Steigung der Kennlinien und  $E_a$  aus der Temperaturabhängigkeit folgt. Für beide Stellen werden gute Fits für Stromdichten zwischen  $0.5 mA/cm^2$  und  $500 mA/cm^2$  mit den in Tabelle 4.4 aufgetragenen Parametern  $s = 5.2 nm$  bzw.  $s = 5.9 nm$  und  $E_a = 0.43 eV$  bzw.  $0.45 eV$  ermöglicht. Aus den Fitparametern lassen sich Trapdichten von  $7.1 \cdot 10^{18}/cm^3$  bzw.  $4.9 \cdot 10^{18}/cm^3$  sowie  $E_i$  von jeweils  $0.62 eV \pm 0.18 eV$  herleiten. Dies kann als Nachweis für eine Poole-Frenkel-Leitung durch multiple Trapzentren gewertet werden.

Stelle	Filmdicke [ $\mu\text{m}$ ]	s [nm]	$N_t$ [Anzahl/ $\text{cm}^3$ ]	$E_a$ [eV]	$E_i$ [eV]
A41 #1	6.7	$5.2 \pm 0.6$	$(7.1 \pm 0.8) \cdot 10^{18}$	$0.43 \pm 0.17$	$0.62 \pm 0.18$
A41#2	6.7	$5.9 \pm 0.6$	$(4.9 \pm 0.7) \cdot 10^{18}$	$0.45 \pm 0.17$	$0.62 \pm 0.18$
S. Schröppel et al. [88]	15*	8	$2 \cdot 10^{18}$	1.03	$\approx 1.1$
Y. Muto et al. [228]	1**	/	/	0.93	
P. Gonon et al. [234]	$10^{***}$	24	$\approx 10^{17}$	0.84	0.91
J. Mort et al. [235]	undotiert  stickstoffdotiert			ca. 0.025-1.25 (150 K-400K) ca. 0.75 bei RT  0.25	
E. Borchini et al. [87]	210  280		$4 \cdot 10^{16}$  $2 \cdot 10^{18}$	0.4-1.7 (300 K-600K) $\approx 0.35-0.4$ bei RT  0.075-1.7 (300-600K) ca. 0.15-0.2 bei RT	
E. Boettger et al. [236]	/ *	/	$10^{18}-10^{19}$	1.2	
B. Huang [229]	3.5	4	$1.6 \cdot 10^{19}$		

Tabelle 4.4 Die aus der Normalisierung  $J$  vs.  $E/T$  gefitteten Parameter Trapabstand  $s$ , Trappedichte  $N_t$ , Aktivierungsenergie  $E_a$  und Ionisierungsenergie  $E_i$  für die Stellen #1 und #2 auf der Probe A41. Zum Vergleich sind außerdem Ergebnisse aus  $I(U,T)$ -Messungen anderer Autoren aufgetragen.

\* bis  $500^\circ\text{C}$ , \*\* bis 670 K, \*\*\* bis  $600^\circ\text{C}$  getempert.

Sowohl die nachgewiesene Poole-Frenkel-Leitung als auch die Werte für die Aktivierungsenergien stimmen mit den Beobachtungen anderer Gruppen überein. Die Ergebnisse bekannter Autoren sind zum Vergleich ebenfalls in Tabelle M18 aufgelistet. Die von ihnen gemessenen Aktivierungsenergien für undotierten Diamant liegen zwischen 0.075 eV und 1.7 eV und sind jedoch temperaturabhängig. In dem



Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 100°C, in dem auch in Wuppertal gemessen wurde, stimmt das von E. Borchini et al. bestimmte  $E_a$  von 0.35 eV bis 0.4 eV mit den in dieser Arbeit analysierten Werten überein. Die in Wuppertal an den 6.7  $\mu\text{m}$  dicken Schichten detektierten Trapped-Dichten sind ebenfalls mit den von den meisten anderen Autoren angegebenen Werten von typischerweise  $2 \cdot 10^{18}/\text{cm}^3$  bis  $1.6 \cdot 10^{19}/\text{cm}^3$  bei ähnlichen Filmdicken vergleichbar. Dabei ist zu beachten, daß die Defektdichten mit zunehmender Schichtdicke abnehmen. Dies wurde an der A-Probenreihe mittels Ramanspektroskopie (s. Kap. 4.2.3) nachgewiesen und läßt sich auch tendenziös aus der Tabelle 4.4 erkennen.

Während einige Autoren [234-236] von einer Poole-Frenkel-Löcherleitung und einer Aktivierungsenergie relativ zum Valenzbandmaximum ausgehen, schließen andere [87, 233] auf eine Elektronenleitung. Letzteres verursacht allerdings eine Fermi-Level-Position deutlich oberhalb der Bandlücke. Dies wurde neuerdings von Nebel et al. nachgewiesen [89, 233].

Ob eine Elektronen- oder eine Löcherleitung dominiert, hängt offensichtlich von den Stickstoffverunreinigungen ab. J. Mort et al. [235] gehen von einer Löcherleitung bei undotiertem Diamant aus, wobei die zugrundeliegenden Akzeptorzustände mit steigendem Stickstoffgehalt durch N-Donatorelektronen besetzt und unwirksam werden. Boettger et al. [236] schließt aufgrund seiner Ergebnisse darauf, daß dieser Kompensationseffekt oberhalb einer bestimmten N-Konzentration abgeschlossen ist und daß dann eine dominierende Elektronenleitung zu erwarten ist.

Stickstoffverunreinigungen wurden in allen Wuppertaler Si- und A-Proben mittels Kathodolumineszenz (s. Kap. 4.2.4) nachgewiesen. Es kann deshalb angenommen werden, daß der nachgewiesene Poole-Frenkel-Mechanismus auf einer Elektronenleitung basiert.

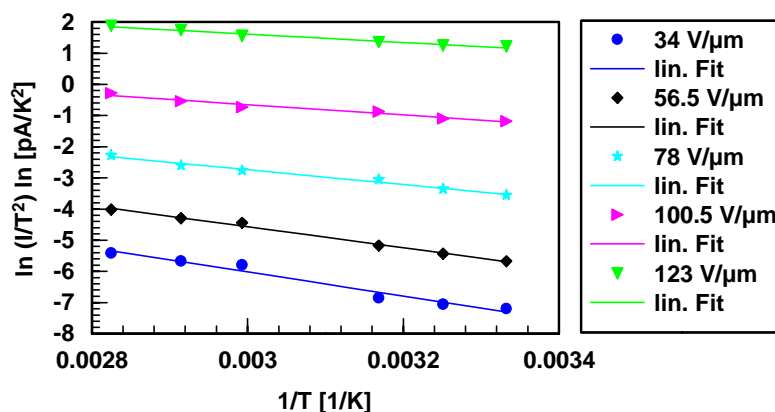


Abb. 4.49 Die aus den  $I(E,T)$ -Kennlinien gefitteten Werte für  $\ln(I/T^2)$  für unterschiedliche Feldstärken in Abhängigkeit der Temperatur. Die Steigung der Graphen entspricht  $\frac{\phi_B(E)}{k \cdot T}$ .

Zuletzt soll der Einfluß des Poole-Frenkel-Effekts auf die Potentialbarrierenhöhe untersucht werden.

Aus der Herleitung der Formel 4.4 (Kap. 4.3.3) ergibt sich, daß  $I(E,T) \propto T^2 \cdot \exp[\phi_B/(kT)]$ , wobei  $\phi_B = E_a - 1/2 \cdot (e \cdot E \cdot s)$  die energetische Höhe der Potentialbarriere darstellt. Aus den  $I(E,T)$ -Kennlinien läßt sich dann  $\phi_B(E)$  bestimmen, wobei  $\phi_B(E = 0) = E_a$ . Die Potentialbarrierenhöhe wurde folgendermaßen errechnet:

Zunächst wurden die  $I(E,T)$ -Kennlinien von Stelle #1 der Probe A41 jeweils bei  $E = 34 \text{ V}/\mu\text{m}$ ,  $56.5 \text{ V}/\mu\text{m}$ ,  $78 \text{ V}/\mu\text{m}$ ,  $100.5 \text{ V}/\mu\text{m}$  und  $123 \text{ V}/\mu\text{m}$  gefittet. Auf der Basis dieser Fits wurde  $\ln(I/T^2)$  berechnet

und gegen  $1/T$  aufgetragen (s. Abb. 4.49). Die Steigung der Graphen entspricht  $\phi_B/(kT)$  und wurde ebenfalls gefittet. Die Ergebnisse dazu sind in Abb. 4.50 aufgetragen.

Es zeigt sich, daß  $\phi_B$  wie erwartet linear von der Feldstärke abhängt und von 0.34 eV bei  $34 \text{ V}/\mu\text{m}$  auf 0.10 eV bei  $123 \text{ V}/\mu\text{m}$  sinkt.  $E_a$  bestimmt sich aus dem Schnittpunkt mit der Ordinate zu 0.42 eV in guter Übereinstimmung mit dem aus der Normalisierung erhaltenen Wert von 0.43 eV.

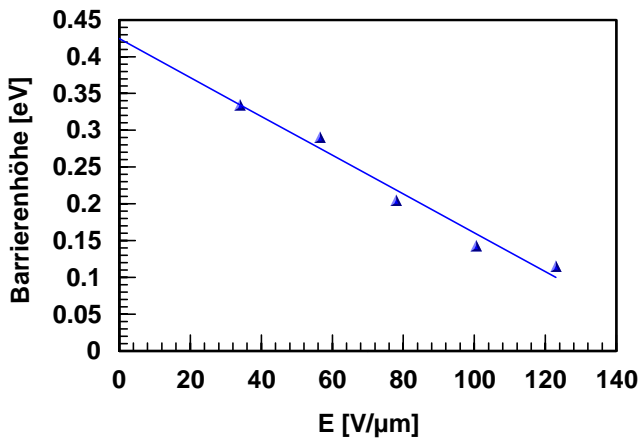


Abb. 4.50 Die Höhe der Potentialbarriere  $\phi_B$  zwischen zwei benachbarten Traps in Abhängigkeit der Feldstärke im Diamantbulk (weitere Erläuterung s. Text).

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß bei der getemperten ( $250^\circ\text{C}$ , 30 min) Probe A41 mit  $6.7 \mu\text{m}$  Schichtdicke durch Messung der  $I(U,T)$ -Kennlinien eine bulklimitierte Poole-Frenkel-Leitung durch Traps mit sich überlappenden Coulombpotentialen für Stromdichten von  $0.5 \text{ mA}/\text{cm}^2$  bis  $500 \text{ mA}/\text{cm}^2$  nachgewiesen wurde. Für höhere Stromdichten treten Abweichungen von der für eine Poole-Frenkel-Limitierung zu erwartenden Kennlinie auf. Es kann vermutet werden, daß dann andere Mechanismen, wie beispielsweise ein Tunneln der Elektronen durch die Barrieren, stromlimitierend werden.

Temperaturabhängige Messungen wurden an den Schichten Si1 bis Si5 nicht durchgeführt. Deren Kennlinien weisen aber nach der Temperung ( $300^\circ\text{C}$ ) ebenso wie die Kennlinien der Probe A40 (ungetempert) den für Poole-Frenkel-Leitung typischen exponentiellen Charakter und die Polaritätsunabhängigkeit auf. Deshalb kann man bei allen hier untersuchten elektrisch isolierenden Proben bis zu Schichtdicken von  $6.7 \mu\text{m}$  von Poole-Frenkel-limitierter Leitung für Stromdichten im  $\text{mA}/\text{cm}^2$ -Bereich ausgehen. Es ist zu vermuten, daß diese Annahme auch für die dickeren Schichten A42 und A43 nach einer Temperung gilt. Hier lassen sich allerdings zusätzliche Limitierungen durch weitere Raumladungseffekte erwarten. Außerdem ist zu beachten, daß deren Trapdichten aufgrund der größeren Schichtdicken abnehmen sollten, so daß auch ein Übergang zur Poole-Frenkel-Leitung durch einzelne Trapzentren ( $\Rightarrow \ln(I/E) \propto (E)^{1/2}$ ) zu erwarten wäre.

#### 4.8 Diskussion des Mechanismus der feldinduzierten Elektronenemission

In diesem Kapitel soll zunächst auf der Basis der in den Kap. 4.5 und 4.6 vorgestellten Ergebnisse ein Modell zur Erklärung der feldinduzierten Elektronenemission von undotiertem, getempertem CVD-Diamant mit Schichtdicken im  $\mu\text{m}$ -Bereich entwickelt werden. Dieses Modell soll dann mit etablierten

Modellen verglichen werden. Abschließend werden Möglichkeiten zur Optimierung von CVD-Diamantschichten für Anwendungen diskutiert.

#### 4.8.1 Entwicklung eines neuen Modells

Das in diesem Kapitel entwickelte Modell basiert auf den Erkenntnissen, die aus der Diskussion der Ergebnisse zur feldinduzierten Elektronenemission (4.5.6) bzw. zum Elektronentransport im Bulk (Kap. 4.7) gewonnen wurden. Die wichtigsten Aussagen werden im folgenden kurz aufgelistet:

- Die feldinduzierte Elektronenemission wird nicht durch eine Oberflächenpotentialbarriere limitiert.
- Der Ladungstransport im Diamantbulk wird durch den Poole-Frenkel-Leitungsmechanismus über Traps mit sich überlappenden Coulombpotentialen bestimmt. Sowohl eine Löcherleitung als auch eine Elektronenleitung mit Anregungsenergien von ca. 0.42 eV erscheint zunächst möglich.

Aufgrund gleicher exponentieller  $I(U)$ -Abhängigkeiten sollten zudem sowohl der begrenzende Mechanismus als auch die Art der Ladungsträger im Nichtkontakt und bei Anodenkontakt identisch sein. Denkbar wäre ansonsten, daß Elektronen am Valenzbandmaximum zwar nicht in das Vakuum emittiert, wohl aber direkt in die aufgesetzte Anode injiziert werden. Dies würde i. all. zu unterschiedlichen Kennlinienabhängigkeiten im Kontakt und im Nichtkontakt führen. Die gemessenen exponentiellen  $I(U)$ -Abhängigkeiten sind aber identisch für alle Elektrodenabstände einschließlich eines Kontakts (s. Kap. 4.5.4, Abb. 4.29).

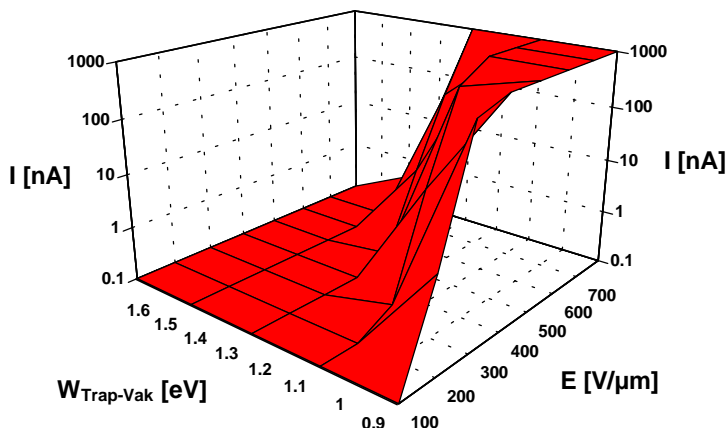


Abb. 4.51 Der  $I(E, W_{\text{Trap-Vak}})$ -Verlauf unter Voraussetzung einer  $\varnothing 10 \mu\text{m}$  Anode für die thermische Emission von Elektronen aus Metallen in das Vakuum nach der Richardson-Schottky-Formel (2.9) aus Kap. 2.2) für  $T = 300 \text{ K}$ .

Unter Beachtung obiger Ergebnisse kann folgendes Modell entwickelt werden:

- 1) Elektronen oder Löcher werden zunächst vom Substrat in Traps der Diamantschicht injiziert.
- 2) Der Ladungstransport erfolgt über ein "Hopping" von Trap zu Trap, das den Emissionsstrom limitiert. So entstehen letztlich Leitungskanäle bis zum Diamant-Vakuum-Interface.
- 3) Von der Diamantoberfläche aus können die Elektronen leicht in das Vakuum gelangen.

Die zur feldinduzierten Elektronenemission erforderliche Feldstärke im Vakuum  $E_{\text{Vak}}(I)$  bestimmt sich näherungsweise aus der für den Bulktransport erforderlichen Feldstärke  $E_{\text{Bulk}}(I)$  über  $E_{\text{Vak}}(I) \approx \epsilon \cdot E_{\text{Bulk}}(I)$  mit  $\epsilon = 5.6$ . Dieser Zusammenhang zwischen  $E_{\text{Bulk}}(I)$  und  $E_{\text{Vak}}(I)$  wird offensichtlich durch

Raumladungen im Diamant verändert, die vermutlich von aus Strömen eingefangenen Ladungsträger gebildet werden.

Die zur FEE erforderlichen äußeren Felder erlauben außerdem eine Abschätzung der Energiedifferenz zwischen Trap- und Vakuumlevel  $W_{\text{Trap-Vak}}$ . Die entsprechende Potentialbarriere läßt sich prinzipiell sowohl thermisch überwinden als auch mittels Feldemission durchtunneln (s. Kap. 2.2). Aus der benötigten Vakuumfeldstärke kann dann für beide Fälle das maximale  $W_{\text{Trap-Vak}}$  bestimmt werden, oberhalb dessen die Potentialbarriere limitieren würde. Um eine simple Abschätzung zu ermöglichen, wurden aus der Richardson-Schottky-Gleichung (Kap. 2.2) für die thermische Emission und der Fowler-Nordheim-Formel (Kap. 2.2) für die Feldemission von Metallen die zu erwartenden Ströme in Abhängigkeit der äußeren Felder und einer Barrierenhöhe  $W_{\text{Trap-Vak}}$  errechnet (s. Abb. 4.51 und Abb. 4.52). Unter der Voraussetzung, daß das äußere elektrische Feld an der Oberfläche des dielektrischen Diamants nicht geometrisch überhöht wird und daß die äußeren Feldstärken  $\approx 400 \text{ V}/\mu\text{m}$  für  $I = 500 \text{ nA}$  (s. Kap. 4.5.6, Abb. 4.36) betragen, erhält man folgende Ergebnisse:

- 1) Für  $W_{\text{Trap-Vak}} > 1.1 \text{ eV}$  ist die thermische Emission vernachlässigbar.
- 2) Für  $W_{\text{Trap-Vak}} > 1.3 \text{ eV}$  bzw.  $> 1.5 \text{ eV}$  bei Berücksichtigung der Bildladung ist die Feldemission vernachlässigbar.

Bei den betrachteten Feldstärken, Temperaturen und  $W_{\text{Trap-Vak}}$  stellt die Feldemission folglich als erheblich größeres "Nadelöhr" den elektronenlimitierende Leitungsmechanismus dar.

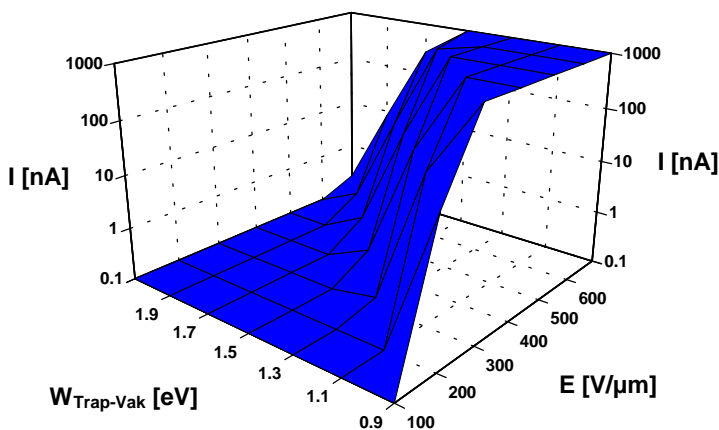


Abb. 4.52 Der  $I(E, W_{\text{Trap-Vak}})$ -Verlauf für die Feldemission von Elektronen aus Metallen in das Vakuum nach der Fowler-Nordheim Formel ((2.7) aus Kap. 2.2) unter Vernachlässigung der Bildladungskorrektur und unter Verwendung einer  $\varnothing 10 \mu\text{m}$  Anode. Die Bildladungskorrektur würde zu einer Verschiebung von  $W_{\text{Trap-Vak}}$  um ca.  $+0.2 \text{ eV}$  führen.

Aus der Abschätzung mit  $W_{\text{Trap-Vak}} < 1.5 \text{ eV}$  kann unter Berücksichtigung der Elektronenaffinität (EA) für Diamant auf die energetische Lage der Traps geschlossen werden:

Bei einer minimalen EA von  $-1.3 \text{ eV}$  (z.B. [103]) sollten sich die Zustände höchstens um  $(1.5 + 1.3) \text{ eV} = 2.8 \text{ eV}$  unterhalb des LBMs bzw. mindestens um  $(5.5 - 2.8) \text{ eV} = 2.7 \text{ eV}$  oberhalb des VBMs befinden. Deshalb läßt sich eine feldinduzierte Elektronenemission aus dem Valenzband, die auf einer Poole-Frenkel-Löcherleitung basiert, ausschließen. Vielmehr erscheint eine Poole-Frenkel-Elektronenleitung wahrscheinlich, bei der die Trapdonator-Niveaus  $0.62 \text{ eV}$  unterhalb des Leitungsbands liegen. Diese Aussage stimmt mit der Aussage von C.E. Nebel [89] überein, daß Elektronen in CVD-Diamant die Majoritätsladungsträger darstellen. Nach dem Transport durch die Diamantschicht werden

die Elektronen aus den oben erwähnten Donatorniveaus entweder thermisch oder mittels Tunneln in das Vakuum emittiert.

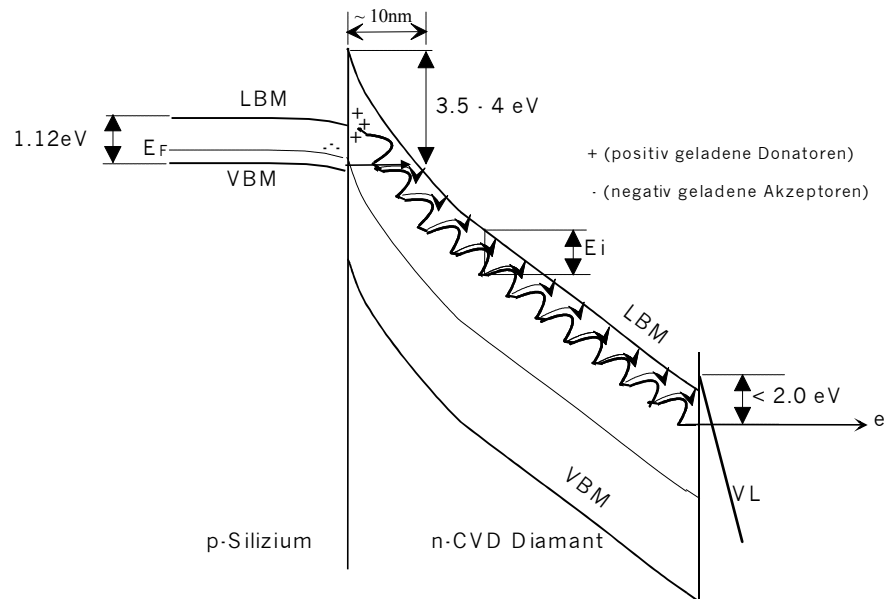


Abb. 4.53 Modell zur Erklärung der FEE von (nominell) undotiertem, isolierendem CVD-Diamant [237]. Im Falle von p- und n-dotiertem Si entsteht an der Grenzschicht Silizium-Diamant eine Raumladungszone, die das ursprüngliche Feld verstärkt. Dadurch können Elektronen vom Valenzbandmaximum (p-Si) bzw. Leitungsbandminimum (n-Si) in die Traps der Diamantschicht tunneln. Über den Poole-Frenkel-Leitungsmechanismus mit sich überlappenden Coulombbarrieren, der für die FEE die limitierende Größe darstellt, gelangen die Elektronen zur Diamant-Vakuum Oberfläche. Dort können sie leicht thermisch oder via Tunneln in das Vakuum injiziert werden.

Abschließend soll noch geklärt werden, wie die Elektronen von den unterschiedlich dotierten Si-Substraten in die Traps des Diamants injiziert werden. Wie ebenfalls von C.E. Nebel [233] beobachtet, bildet CVD-Diamant beim Kontakt mit einem Metall eine Elektronenverarmungszone, d.h. eine Raumladungsschicht an der Oberfläche aus. Demnach muß die Austrittsarbeit des Diamants kleiner sein als die des Metalls (s. beispielsweise [214]). Aus der Raumladungszone resultiert ein elektrisches Feld, das dem ursprünglichen im Diamant gleichgerichtet ist. Wird eine Trapdichte von  $10^{19}/\text{cm}^3$  vorausgesetzt, dann reduziert sich die Breite der Tunnelbarriere wegen der starken Bandverbiegung auf wenige 10 nm [84, 214]. Für Metall-Diamant-Grenzflächen wurde die Barrierenhöhe (bzgl. des LBMs) von M. Geis et al. [84] auf 3.5 bis 4 eV bestimmt. Ähnliche Verhältnisse sollten auch für Silizium-Diamant-Grenzflächen zu erwarten sein. Im Falle von p-dotiertem Si ergibt sich das in Abb. 4.53 gezeigte Energiediagramm. Bei n-dotiertem Si sind ähnliche Bedingungen zu erwarten, lediglich das VBM und das LBM des Si verschieben sich um ca. 1 eV nach unten. Bei der Anordnung p-Silizium-Diamant handelt es sich um einen pn-Übergang in Sperrichtung. Ohne eine äußere Spannung wird an der Grenzschicht ein elektrisches Feld dadurch aufgebaut, daß Elektronen aus dem n-Material Löcher des p-Halbleiters neutralisieren. Für realistische Trapdichten von  $10^{20}/\text{cm}^3$  an der Silizium-Diamant-Grenzschicht und entsprechenden Raumladungszonen von ca. 3 nm Breite sind maximale elektrische Felder von  $1000 \text{ V}/\mu\text{m}$  zu erwarten (siehe z.B. [238]). Unter Berücksichtigung von  $E_i = 0.6 \text{ eV}$  beträgt die Barrierenhöhe zwischen VBM und dem Trapniveau 2.9 bis 3.4 eV. Mit der F-N Formel läßt sich

abschätzen, daß das Feld von  $1000 \text{ V}/\mu\text{m}$  für ein direktes Tunneln von Elektronen aus dem Valenzband des Siliziums in die Traps des Diamants ausreichend ist. Ein direktes Tunneln von Elektronen in die Traps des Isolators wurde auch von A.K. Jonscher [220] vorgeschlagen. Das aus den oben diskutierten Ergebnissen resultierende Modell ist in Abb. 4.53 dargestellt erklärt.

#### 4.8.2 Vergleich mit bekannten Modellen

In diesem Unterkapitel sollen die wichtigsten Ergebnisse der FEE-Messungen (s. Kap. 4.5) und das daraus resultierende Modell mit den Resultaten anderer Autoren verglichen werden.

Aus den Experimenten zur FEE ergeben sich u.a. zwei wichtige Resultate für isolierende Schichten:

- 1) Die Einsatzfeldstärken liegen bei ca.  $250 \text{ V}/\mu\text{m}$ .
- 2) Die  $I(U)$ -Kennlinien zeigen exponentielle Abhängigkeit.

Beide Ergebnisse werden von anderen Gruppen nicht angegeben. Deren gemessene Einsatzfeldstärken sind ca. 1 Größenordnung geringer, z.B. [127, 194]. Die Abweichungen lassen sich, wie in Kap. 2.1 erklärt, auf die in Wuppertal im Gegensatz zu anderen Instituten verwendeten mikroskopischen Anoden zurückführen, durch die "intrinsische" FEE-Eigenschaften gemessen und parasitäre Emitter weitgehend ausgeschlossen werden können.

Bei Betrachtung der in der Literatur angegebenen  $I(U)$ -Abhängigkeiten ist auffällig, daß meistens eine Fowler-Nordheim Abhängigkeit geschlußfolgert wird, obwohl die Kennlinien im Fowler-Nordheim Auftrag geringe oder sogar deutliche Abweichungen zeigen (siehe [239, 240]). Deshalb kann nicht ausgeschlossen werden, daß als F-N-artig bezeichnete Kennlinien tatsächlich eine Poole-Frenkel-Abhängigkeit aufweisen.

Das in Kap. 4.8.1 entwickelte Modell unterscheidet sich deutlich von den meisten in der Literatur vorgeschlagenen Modellen (siehe Übersichtsartikel [46, 177]) wie dem Injektionsmodell (Kap. 2.4.1), bzw. dem Modell der Emission aus dem Valenzband (2.4.3) oder aus Defektbändern (Kap. 2.4.4), die von einer Elektronenbarriere am Substrat-Diamant-Interface bzw. am Diamant-Vakuum-Interface ausgehen. Eine bulklimitierte FEE wurden unter den vielen hundert Veröffentlichungen zur FEE von Diamant (z.B. 126, 188) praktisch nicht berücksichtigt. Lediglich Q.A. Huang et al. [241] erwähnten 1997 eine Poole-Frenkel-limitierte FEE von undotiertem und stickstoffdotiertem Diamant. Deren nicht etabliertes Modell zeigt allerdings nicht, wie die Elektronen vom Substrat in die Traps gelangen, stimmt aber grundsätzlich mit dem hier entwickelten Modell überein.

#### 4.8.3 Vorschläge zur Optimierung

In diesem Unterkapitel sollen, ausgehend von dem in Kap. 4.8.1 entwickelten Modell, Möglichkeiten zur Optimierung der FEE von undotiertem, getempertem CVD-Diamant für Anwendungen diskutiert werden. Dazu zählen insbesondere die Verstärkung der mit einer Einsatzfeldstärke von ca.  $250 \text{ V}/\mu\text{m}$  erheblich zu schwachen FEE und eine Verbesserung der lateralen Uniformität.

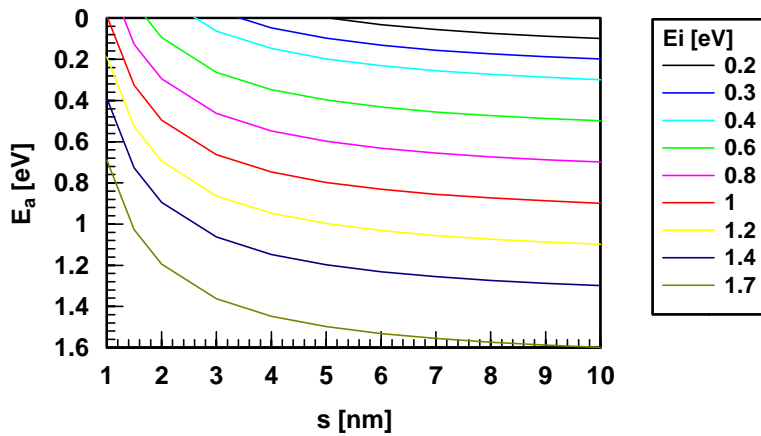


Abb. 4.54 Die Aktivierungsenergie  $E_a$  (= Höhe der Barriere der sich überlappenden Trap-Coulombpotentiale bei  $E = 0$ ) in Abhängigkeit des Trapabstands  $s$  für unterschiedliche Ionisierungsenergien  $E_i$ .

Wie in Kap. 4.5.6 beschrieben, wird die äußere Feldstärke näherungsweise durch  $E_{Vak}(I) \approx \epsilon \cdot E_{Bulk}(I)$  gegeben. Der FEE-limitierende Mechanismus und somit  $E_{Bulk}(I)$  wird durch die Poole-Frenkel-Leitung dargestellt, so daß  $E_{Vak}(I) \propto T^2 \exp(-E_a / kT) \cdot \exp(eEs / 2kT)$ . Eine Verringerung der Vakuumpfeldstärke kann deshalb durch eine Absenkung der Aktivierungsenergie  $E_a = E_i - \beta^2(e \cdot s)^{-1}$  (s. Kap. 4.3.3) durch eine Verringerung des Trap-Energieabstands  $E_i$  zum LBM und/oder mit einer Erhöhung der Trapdichte  $s$  erreicht werden. In Abb. 4.54 ist  $E_a$  als Funktion von  $s$  für verschiedene  $E_i$  von 0.2 eV bis 1.7 eV aufgetragen. Bei unverändertem  $E_i \approx 0.6$  eV würde eine Erhöhung der Trapdichte von  $5 \cdot 10^{18}/\text{cm}^3$  ( $s \approx 5.9$  nm) auf  $3.7 \cdot 10^{19}/\text{cm}^3$  ( $s \approx 3$  nm) beispielsweise zu einer Verringerung von  $E_a$  von ca. 0.43 eV auf 0.23 eV führen. Den gleichen Effekt würde bei unveränderter Dichte von  $5 \cdot 10^{18}/\text{cm}^3$  eine anderer Trapart mit  $E_i = 0.4$  eV anstatt 0.6 eV bewirken.

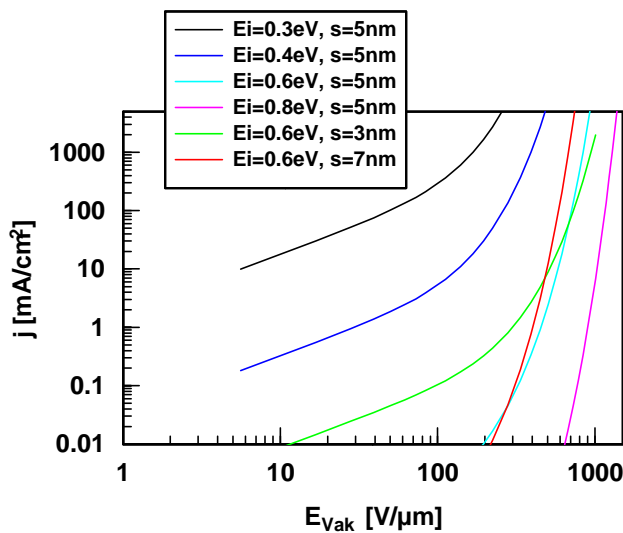


Abb. 4.55 Die zu erwartenden Stromdichten  $j$  in Abhängigkeit der Vakuumpfeldstärke  $E_{Vak}$  für unterschiedliche Ionisierungsenergien  $E_i$  und Trapabstände  $s$  bei  $T = 300$  K. Die Berechnung erfolgte über  $j = c \cdot s \cdot \exp[-(E_a + e \cdot E \cdot s)/kT]$ , wobei  $c$  als Konstante auf die auf die experimentell für Emittor #1 gemessenen Stromdichtewerte normiert wurde.

In Abb. 4.55 sind die für unterschiedliche  $E_i$ - und  $s$ -Werte kalkulierten  $j(E_{Vak})$ -Kennlinien aufgetragen. Es zeigt sich, daß die für Flachbildschirm-Anwendungen benötigten  $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  bei  $E < 10$  V/µm lediglich durch flachere Donatoren mit  $E_i \leq 0.4$  eV, nicht aber durch Trapdichten bis  $3.7 \cdot 10^{19}/\text{cm}^3$  zu erreichen sind. Zur Erhöhung der FEE von Diamant wäre möglicherweise Phosphor, mit einem

gemessenen Energieabstand von 0.2-1.09 eV [85] unterhalb des Leitungsbandes ein geeigneter, flacher Donator. Der Einbau von Phosphor in den Diamant wird gegenwärtig erforscht [85].

Um außerdem eine lateral uniforme FEE zu ermöglichen, sollten die Traps homogen über die Schicht verteilt sein und die Schichtdicke  $d$  nur gering variieren, da ein Teil der Spannung über der Schicht abfällt mit  $U_{\text{Bulk}} \propto d$  (s. Kap. 4.6.1). Letztlich sind deshalb glatte Schichten mit einer homogenen Verteilung von Donatoren mit Energien  $\leq 0.4$  eV unter dem LBM und realistischen Dichten von ca.  $10^{18}/\text{cm}^3 - 10^{19}/\text{cm}^3$  erforderlich.

Ein zweiter Ansatz zur anwendungsbezogenen Optimierung besteht in der Beschichtung von Mikrostrukturen. In diesem Fall sollten die Filme möglichst dünn sein, damit das elektrische Feld über den gesamten Schichtquerschnitt von der Geometrie der Mikrostruktur überhöht wird.

## **5. Eignung ausgewählter Kohlenstoff-Nanostrukturen als kalte Kathoden**

Ein Hauptziel in der Erforschung der feldinduzierten Elektronenemission kohlenstoffbasierter Materialien ist die Herstellung von Feldemissionskathoden. Die Emissionseigenschaften von Diamant wie beispielsweise hohe Einsatzfeldstärke (s. Kap. 4) und vieler anderer Kohlenstoffmaterialien entsprechen bisher nicht den Anforderungen (s. Kap. 2.5.2) an das Kathodenmaterial.

In diesem Kapitel werden drei ausgewählte Materialien, nämlich nanokristalliner Diamant (ND) auf unterschiedlichen Substraten, nanokristalliner Diamant in einer graphitischen Matrix sowie Kohlenstoff-Nanoröhren bezüglich anwendungsbezogener Eigenschaften wie Uniformität der Emission, Einsatzfeldstärke, maximal zu erreichende Stromdichte und Reproduzierbarkeit der  $I(U)$ -Charakteristik getestet. Während elektrophoretisch deponierter nanokristalliner Diamant insbesondere aufgrund seiner einfachen, kalten Beschichtungstechnik als Kathodenmaterial attraktiv erscheint, sind die Messungen an den anderen Nanostrukturen durch deren "scharfe" Morphologie motiviert, die zu einer starken Feldüberhöhung und zu niedrigen Einsatzfeldstärken führen sollten.

### **5.1 Nanokristalliner Diamant auf flachen und Mikrospitzen-Substraten**

#### **5.1.1 Herstellung**

Die FEE-Analysen an nanokristallinem Diamant (ND) wurden im Rahmen einer Kooperation mit dem "Institute of Crystallography" in Moskau durchgeführt. Dort wurden die Substrate und der ND präpariert bzw. deponiert.

Die Präparation des Diamantpuders mit einer Kristallitengröße zwischen 1 nm und 10 nm erfolgte mittels einer vom Hersteller nicht näher erläuterten Detonationstechnik. Drei im folgenden beschriebene p-dotierte Si-Substrattypen wurden verwendet:



- 1) Ein *Spitzen-Array* mit einer Anzahldichte von  $3900/\text{mm}^2$ . Dies entspricht einem Abstand von  $16\ \mu\text{m}$  zwischen zwei benachbarten Spitzen. Die Tips weisen eine Höhe von ca.  $100\ \mu\text{m}$  bzw. einen Spitzenradius von ca.  $25\ \text{nm}$  auf und wurden mit einer "vapor-liquid-solid"-Technik [242] hergestellt. Dabei werden zunächst Golddroplets selektiv auf einen Si-Wafer aufgebracht. Bei einer Temperatur von ca.  $700^\circ\text{C}$  wird dann das Silizium eines  $\text{SiCl}_4$ -Gasgemisches im Gold in der Flüssigphase abgeschieden. Durch die hohe Absorptionsfähigkeit der Flüssigphase ist das Golddroplet übersättigt mit Silizium, welches deshalb an der Grenzschicht "Flüssig-Fest" als Festkörper deponiert wird. Man erhält so letztlich Si-Spitzen mit einer Goldhaube, die noch naßchemisch entfernt wird.

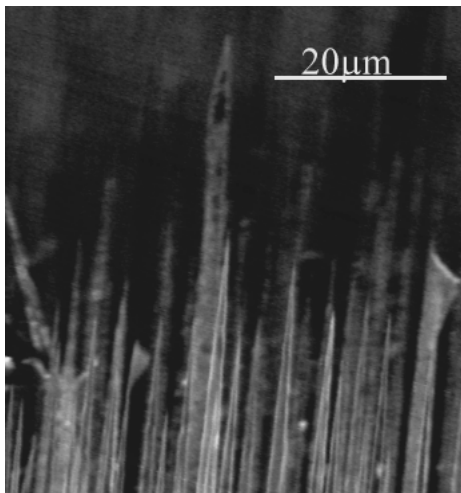


Abb. 5.1 Hochauflösendes SEM-Aufnahme eines Ausschnitts des mit nanokristallinem Diamant beschichteten Si-Spitzen-Arrays (Probe S1, links) bzw. einer beschichteten Si-Spitze (rechts).

- 2) Ein *Si-Stumpen-Array*, das durch Abbrechen der Tips aus einem Spitzen Array (siehe 1) hergestellt wurde.
- 3) Ein *flacher*, standard-polierter *Si-Wafer*.

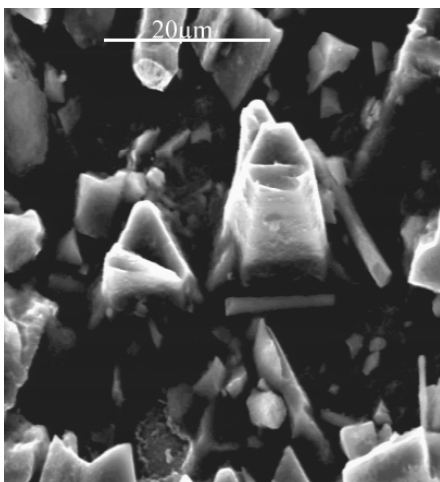


Abb. 5.2 Hochauflösende SEM-Aufnahme eines Ausschnitts des mit nanokristallinem Diamant beschichteten Substrats aus abgebrochenen Si-Spitzen (Probe S2).

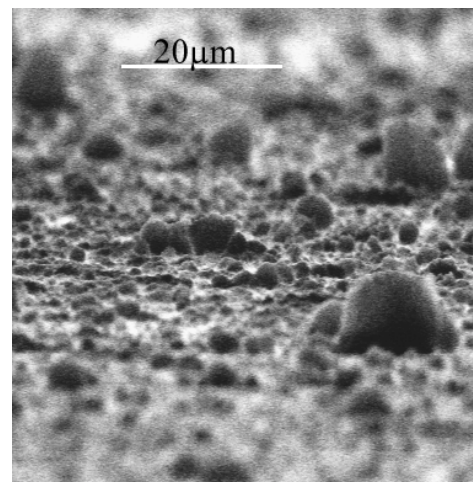


Abb. 5.3 Hochauflösende SEM-Aufnahme eines Ausschnitts des mit nanokristallinem Diamant beschichteten Standard-Si-Wafers (Probe S3).

Die oben beschriebenen Substrate wurden dann dielektrophoretisch mit ND beschichtet [243]. Zur Deposition der Diamantschicht wurde eine Diamantpuder-Suspension durch Mixen von Diamant und Wasser (pH-Wert: 4.5-5.5) im Ultraschallbad hergestellt und in ein Ni-Gefäß gefüllt. Ein inhomogenes elektrisches Feld wurde durch ein Anlegen einer positiven Spannung an die Si-Spitzen und durch ein Erden des Nickel-Gefäßes erreicht. Die neutralen Diamantpartikel erfahren aufgrund einer Polarisation im Feld eine Kraft in Richtung des stärksten Feldes an den Spitzenenden und werden dort deponiert. Diese Beschichtungstechnik wird Dielektrophorese genannt.

Die beschichteten Proben sind in Abb. 5.1 (Spitzen), Abb. 5.2 (Stumpfen) bzw. Abb. 5.3 (Flacher Wafer) durch SEM-Aufnahmen dargestellt und werden im folgenden auch als Probe S1, S2 bzw. S3 bezeichnet.

### 5.1.2 Meßergebnisse

Die Proben wurden zunächst mittels U- bzw. I-Adaption charakterisiert. Da die Spannung bei Hochfrequenzanwendungen einige kV nicht überschreiten sollte [15], wurde der Elektrodenabstand so gewählt, daß bei maximal 1.5 kV eine FEE auf der jeweiligen Probe meßbar war.

	S3 ("flach")			S2("Stumpfen")			S1("Spitzen")		
Anode: D=	10 $\mu$ m	100 $\mu$ m	1mm	10 $\mu$ m	100 $\mu$ m	1mm	1 Tip	100 $\mu$ m	1mm
$E_{on}$ [V/ $\mu$ m]	203	190	109	67.4	43.6	20.1	6.94	6.67	4.49
$E(0.1\mu A)/E_{on}$	$\approx 1.3$						$\approx 1.2$		
$E(10\mu A)/E_{on}$	$\approx 2.4$						2.8	3.1	2.3
$E(1mA)/E_{on}$	/						/	/	4.8
$\beta$	23.4	21.3	53.2	49.1	157.0	244.8	705.2	505.0	1019.5
$S$ [cm <sup>2</sup> ]	2.77e-10	2.91e-10	1.91e-11	7.06e-9	1.91e-13	3,13e-12	2.86e-13	1.02e-11	1,08e-11
$I_{Rep}$ [ $\mu$ A]	13	9	7	15	21	8	1	32	1500
$I_{Zer}$ [ $\mu$ A]	15	11	8.5	19	25	8.5	10	210	15000
$j_{Rep}$ [A]/cm <sup>2</sup>	16.5	0.115	8.9e-4	19.0	0.267	10.2e-4	0.39	0.41	0.19
$j_{Zer}$ [A]/cm <sup>2</sup>	19.1	0.140	10.8e-4	24.2	0.317	10.8e-4	3.9	2.68	1.9

Tabelle 5.1 Mittelwerte von  $E(I)$ ,  $\beta$ ,  $S$ ,  $I_{Rep}$ ,  $I_{Zer}$ ,  $j_{Rep}$  und  $j_{Zer}$  für unterschiedliche Anodendurchmesser  $\varnothing = 10 \mu\text{m}$ ,  $100 \mu\text{m}$  und  $1 \text{mm}$  für die Proben S1, S2 und S3. Zur weiteren Erläuterung s. Text.

Außerdem wurden die für die Ströme  $I = 0.5 \text{ nA}$ ,  $100 \text{ nA}$ ,  $10 \mu\text{A}$  und  $1 \text{ mA}$  erforderlichen Feldstärken  $E(I)$ , die  $I(U)$ -Kennlinien sowie die maximal reproduzierbaren Stromdichten  $j_{Rep}$  und die Stromdichten  $j_{Zer}$  gemessen, bei denen erste irreparable Zerstörungen auftraten. Dazu wurden drei unterschiedliche Anoden mit Durchmessern von  $\varnothing = 10 \mu\text{m}$  (entspricht 1 Tip),  $\varnothing = 100 \mu\text{m}$  (ca. 39 Tips) und  $\varnothing = 1 \text{mm}$  (ca. 3900 Tips) benutzt. Mit den  $\varnothing = 10 \mu\text{m}$  /  $100 \mu\text{m}$ -Anoden bzw. mit der  $\varnothing = 1 \text{mm}$ -Anode wurden alle Messungen an mindestens 15 bzw. 5 zufällig über der Probe verteilten Stellen vorgenommen. Die aus den Einzelmessungen errechneten Mittelwerte  $E(I)$ ,  $I_{Rep}$ ,  $I_{Zer}$ ,  $j_{Rep}$  und  $j_{Zer}$  sind in Tabelle 5.1

aufgelistet. Grundsätzlich wurde spätestens nach einem ersten "Konditionieren" mit typischerweise 100 nA bei allen Proben eine reproduzierbare Fowler-Nordheim Abhängigkeit, d.h.  $\ln(I/E^2) \propto 1/E$ , gemessen. Abweichungen traten erst bei höheren Stromdichten auf. Die Fowler-Nordheim Parameter  $\beta$  und  $S$  wurden aus den Kennlinien gefittet und sind ebenfalls in Tabelle 5.1 angegeben.

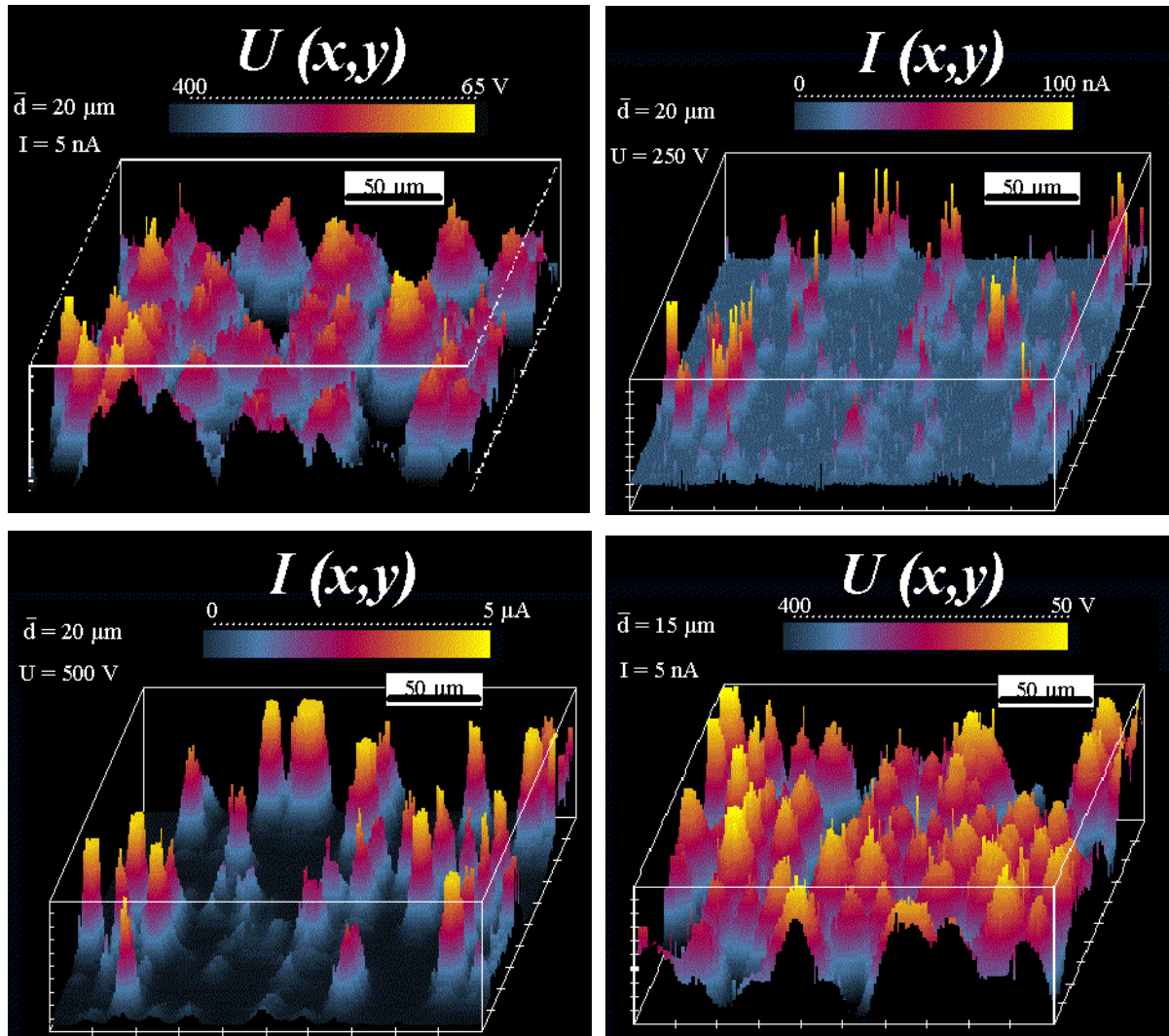


Abb. 5.4 U-Map (oben links) über einen "jungfräulichen" Bereich ( $210 \times 140 \mu\text{m}^2$ ) der Probe S1. Anschließender I-Map bei  $U = 250 \text{ V}$  (oben rechts) und  $500 \text{ V}$  (unten links) sowie abschließender U-Map (unten rechts) jeweils über den identischen Bereich [244]. Als Anode wurde eine Wolframmikrospitze mit  $\varnothing = 10 \mu\text{m}$  verwendet. Der mittlere Elektrodenabstand  $d$ , die Spannung  $U$  bzw. der Strom  $I$  sind in den jeweiligen Abbildungen eingetragen.

Als erstes sollen die Meßergebnisse an Probe S1 vorgestellt werden. Zur Charakterisierung der Uniformität der FEE wurde ein  $210 \times 140 \mu\text{m}^2$ -Bereich zunächst mittels U-Adaption, danach mit I-Adaption bei Spannungen von 250 V und 500 V und abschließend wieder mit U-Adaption charakterisiert (siehe Abb. 5.4). Dazu wurde eine  $\varnothing 10 \mu\text{m}$ -Anode bei Elektrodenabständen von 15  $\mu\text{m}$  oder 20  $\mu\text{m}$  verwendet.

Die Maps zeigen, daß die Spitzen hinsichtlich ihrer FEE i. allg. einzeln aufgelöst werden können. Die im ersten U-Map als starke Emittoren abgebildeten Spots werden auch bei den I-Maps als Orte starker Emission identifiziert. Dies zeigt u.a., daß die Ergebnisse der beiden Scanmodi miteinander vergleichbar

sind und daß das U-Adaption als zerstörungsfreie Charakterisierungsmethode alternativ zum I-Adaption verwendet werden kann. Durch Ströme im  $\mu\text{A}$ -Bereich traten deutliche Veränderungen der FEE-Eigenschaften auf (vgl. ersten und letzten U-Map). Solche Strombelastungen führten offensichtlich zu einer Abschwächung der Emission von einzelnen Spitzen. Die I-Maps zeigen, daß ca. 40 % der Spitzen signifikant zum Gesamtstrom in einer Diodenkonfiguration beitragen würden.

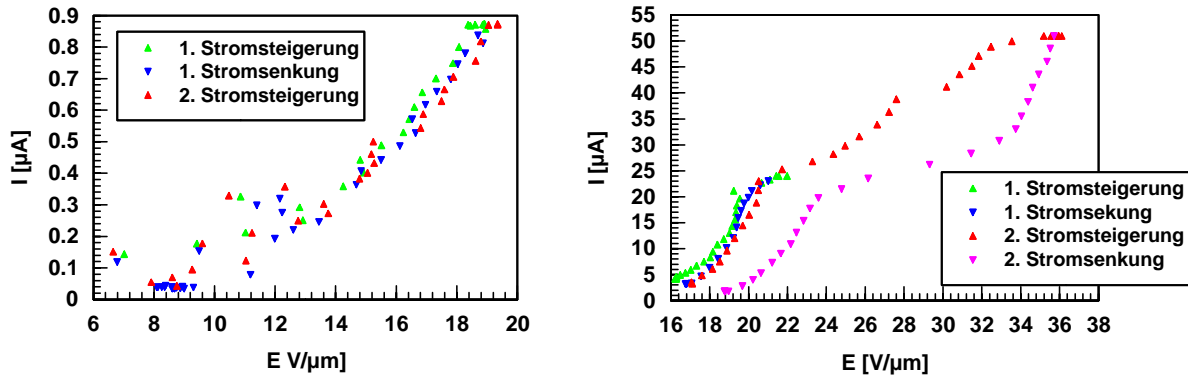


Abb. 5.5  $I(E)$ -Kennlinien der Probe S1 unter Verwendung einer  $\varnothing = 10 \mu\text{m}$  (links) und einer  $\varnothing = 100 \mu\text{m}$  Anode (rechts).

Die aus den Einzelmessungen gemittelten Vakuumfeldstärken der Spitzenprobe S1 (s. Tabelle 5.1) variieren mit dem Anodendurchmesser und liegen beispielsweise für  $I = 0.5 \text{ nA}$  zwischen ca.  $4.5 \text{ V}/\mu\text{m}$  und  $7 \text{ V}/\mu\text{m}$ . Dies läßt sich dadurch erklären, daß mit zunehmender Anodenfläche die Wahrscheinlichkeit zunimmt, stärkere Emittoren zu detektieren. Auffallend ist, daß sowohl  $j_{\text{Rep}}$  als auch  $j_{\text{Zer}}$  fast linear von der Anzahl der Spitzen unter der Anodenfläche abhängen (vergl.  $j_{\text{Rep}}$  und  $j_{\text{Zer}}$  für  $\varnothing = 10 \mu\text{m}$ ,  $\varnothing = 100 \mu\text{m}$  und  $\varnothing = 1 \text{ mm}$ ). Die reproduzierbar erreichbare Stromdichte über  $\text{mm}^2$ -große Kathodenflächen beträgt  $1.9 \text{ mA}/\text{mm}^2$ .

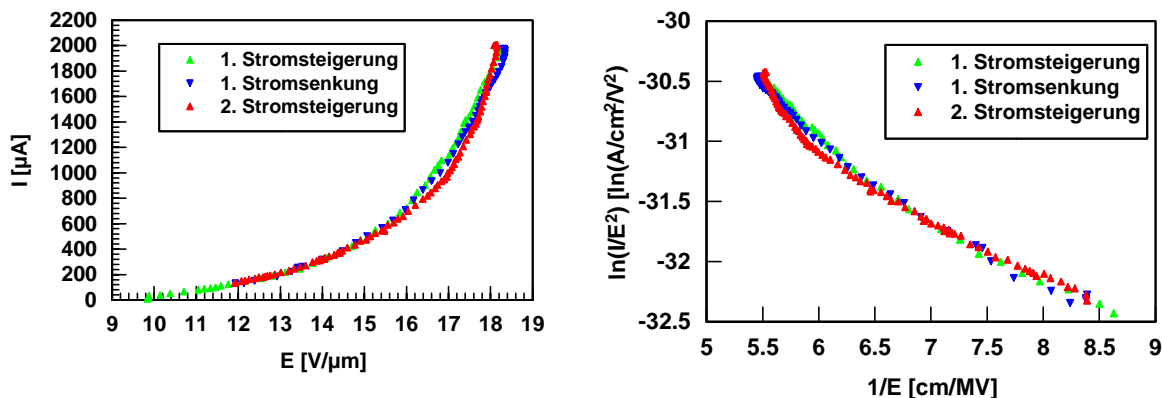


Abb. 5.6 Repräsentative  $I(E)$ -Kennlinie der Probe S1 im linearen Auftrag (links) und im Fowler-Nordheim-Auftrag (rechts) unter Verwendung einer  $\varnothing = 1 \text{ mm}$  Anode.

Repräsentative  $I(E)$ -Charakteristiken sind für die mit nanokristallinem Diamant beschichteten Spitzenprobe S1 in den Abb. 5.5 (für die  $\varnothing = 10 \mu\text{m}$  und  $\varnothing = 100 \mu\text{m}$ -Anoden) sowie in Abb. 5.6 (für die  $\varnothing = 1 \text{ mm}$  Anode) aufgetragen. Diese Darstellungen zeigen auch das Meßprinzip zur Ermittlung von  $j_{\text{Rep}}$  und  $j_{\text{Zer}}$ : Bei der Probe S1 verursachte beispielsweise eine Belastung von  $25 \mu\text{A}$  bei Verwendung der





Abb. 5.7 Hochauflösende SEM-Aufnahme einer aufgrund einer Hochstrombelastung abgestumpften ND-beschichteten Si-Spitze.

$\varnothing = 100 \mu\text{m}$  Anode nur geringe Veränderungen, während ein Strom von etwa  $50 \mu\text{A}$  zu einer irreversiblen, deutlichen Abschwächung der Emission führte (Abb. 5.5, rechts). In den mit solch hohen Strömen belasteten Bereichen wurde die Geometrie aller Spitzen deutlich verändert. Abb. 5.7 zeigt die repräsentative, hochauflösende SEM-Aufnahme einer veränderten Si-Struktur, deren geschmolzenes Spitzenende zu einer Vergrößerung des Spitzenradius auf ca.  $200 \text{ nm}$  bis  $300 \text{ nm}$  führte und somit letztlich ein Abstumpfen der Struktur verursachte.

Im folgenden werden die Meßergebnisse zur Probe S3 vorgestellt. Ein U-Map und der danach aufgenommene I-Map über den gleichen  $250 \times 250 \mu\text{m}^2$ -großen Bereich sind in Abb. 5.8 dargestellt. Es zeigt sich, daß beim U-Map zwar eine hohe Anzahl von ca. 100 Emittern bei  $U_{\text{Max}} = 1500 \text{ V}$  und einem mittleren Elektrodenabstand von  $10 \mu\text{m}$  gemessen wurden. Jedoch würde in einer Diodenkonfiguration nur der stärkste Emitter bei ca.  $400 \text{ V}$  signifikant emittieren, wie aus dem I-Map über den identischen Bereich erkennbar ist.

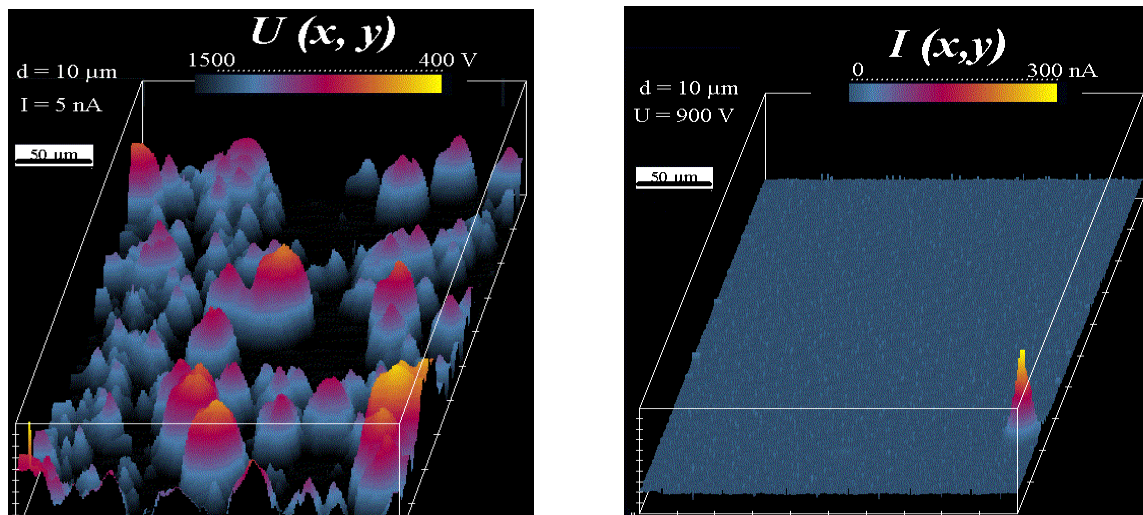


Abb. 5.8 U-Map (links) bei  $5 \text{ nA}$  und  $1500 \text{ V}$  sowie I-Map (rechts) bei  $U = 900 \text{ V}$  über eine Fläche von  $250 \times 250 \mu\text{m}^2$  der Probe S3 [244]. Es wurde eine  $\varnothing = 10 \mu\text{m}$  Anode bei einem Elektrodenabstand von ca.  $10 \mu\text{m}$  benutzt.

Im Vergleich zu den Spitzen sind die Einsatzfeldstärken der flachen Probe und der "Stumpfenprobe" mit  $109 \text{ V}/\mu\text{m}$  bis  $203 \text{ V}/\mu\text{m}$  bzw.  $20.1$  bis  $67.4 \text{ V}/\mu\text{m}$  deutlich höher. Beide ermöglichen hohe  $j_{\text{Rep}} > 15 \text{ A}/\text{cm}^2$ , allerdings an lokalen, lediglich  $\varnothing 10 \mu\text{m}$ -großen Spots. Die  $I_{\text{Rep}}$  bzw.  $I_{\text{Zer}}$  fallen sogar mit steigendem Anodendurchmesser, so daß die entsprechenden  $j_{\text{Rep}}$  und  $j_{\text{Zer}}$  für  $\text{mm}^2$ -große Flächen bei  $\approx 10 \mu\text{A}/\text{mm}^2$  liegen.

Die  $I(E)$ -Kennlinien für die "Flach-" bzw. die "Stumpfenprobe" sind für alle drei Anodendurchmesser vergleichbar. Repräsentative Charakteristiken sind in Abb. 5.9 dargestellt. Durch Ströme  $j > j_{\text{zer}}$  wurden bei 15 Einzelmessungen zwölfmal etwa  $\mu\text{m}$ -große Teile der Beschichtung vom Substrat abgelöst, wie in einer exemplarischen, hochauflösenden SEM-Aufnahme in Abb. 5.10 (links) zu erkennen ist. Fünfmal führte ein Überschlag auch zu einer geschmolzenen Oberfläche in Größe der Anodenfläche. Dann verursachten ca.  $10 \mu\text{m}$  hohe Strukturen, die auf dieser nun stark veränderten "Kraterlandschaft" entstanden, einen Kurzschluß zwischen Probe und Anode (Abb. 5.10, rechts).

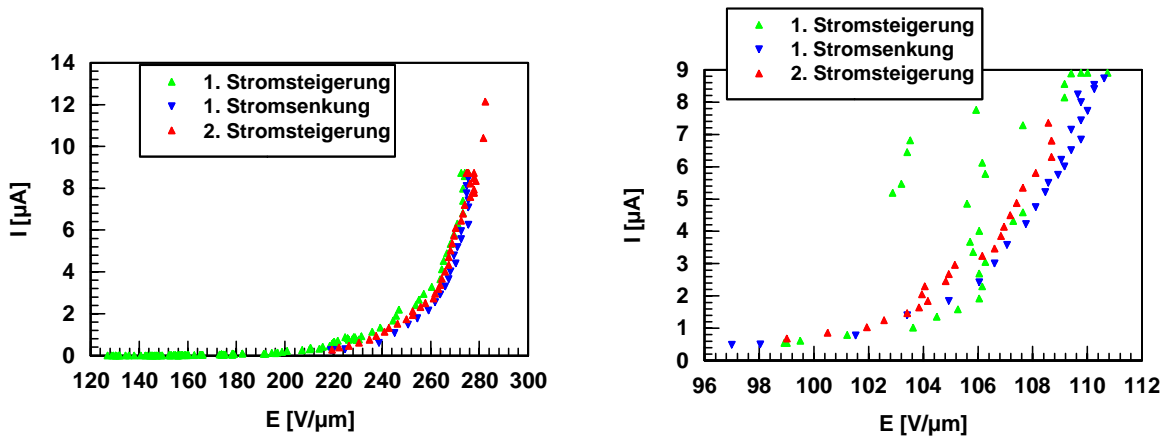


Abb. 5.9 Typische  $I(E)$ -Kennlinien für die mit ND beschichtete Flach- (links) und die Stumpfenprobe (rechts). Es wurde eine Mikroanode ( $\varnothing = 10 \mu\text{m}$ ) verwendet.

Bei allen Proben skaliert die erforderliche Feldstärke mit  $E(0.5 \text{ nA})$  für höhere Ströme. Beispielsweise gilt  $E(10 \mu\text{A}) \approx 2.4 E_{\text{on}}$  für alle Proben und alle drei Anodentypen, d.h. bei Verwendung der  $\varnothing 10 \mu\text{m}$  Anode wird ein Strom von  $10 \mu\text{A}$  bei ca.  $20 \text{ V}/\mu\text{m}$  von den Spitzen und bei ca.  $485 \text{ V}/\mu\text{m}$  von der Flachprobe im Mittel erreicht.

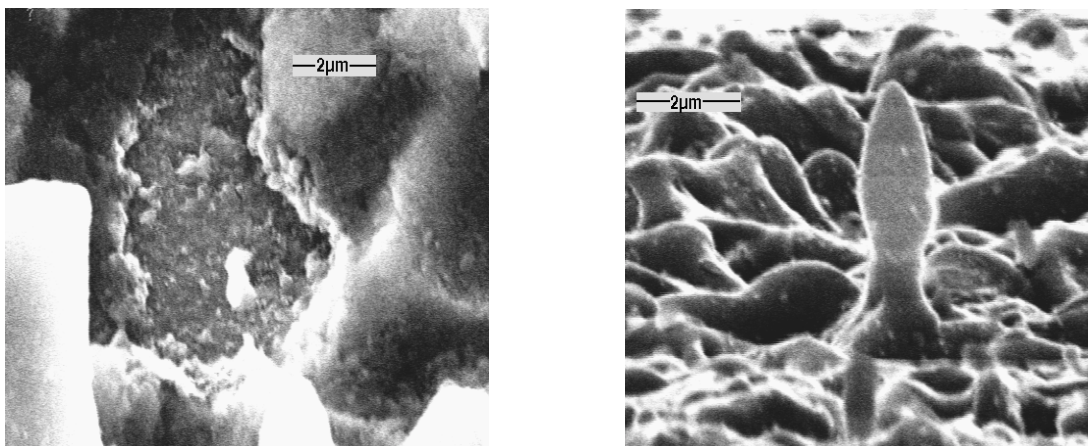


Abb. 5.10 Hochauflösende SEM-Aufnahmen von Stellen nach hohen Strombelastungen, die zu einem Entfernen des Films auf der "Stumpfenprobe" S2 (links) bzw. zu einer aufgrund eines Überschlag geschmolzenen Oberfläche der "Flachprobe" S3 (rechts) führten.

### 5.1.3 Diskussion

In diesem Kapitel werden die in Kap. 5.1.2 vorgestellten Meßergebnisse diskutiert.

Zunächst kann festgestellt werden, daß die hohen Einsatzfeldstärken (109 bis 203 V/ $\mu\text{m}$ ) der Flachprobe aufgrund der geometrischen Feldüberhöhung der Stumpen bzw. der Tips auf 20.1 bis 67.4 V/ $\mu\text{m}$  bzw. 4.49 bis 6.94 V/ $\mu\text{m}$  verringert werden. Als geometrische Feldüberhöhung bezeichnet man die Erhöhung des elektrischen Feldes an der Spitze einer Struktur aufgrund der dort vorliegenden Verdichtung der Äquipotentiallinien (siehe z.B. [29]).

Es läßt sich feststellen, daß die geringe integrale Maximalstromdichte des ND-Films auf flachem Si-Wafer nicht durch die mikroskopische Stromtragfähigkeit des Materials bedingt ist, das sogar sehr hohe Stromdichten  $> 15 \text{ A/cm}^2$  von  $\mu\text{m}$ -großen Spots zuläßt, sondern durch eine mangelhafte Emissionsuniformität. Dies wird durch den I-Map (s. Abb. 5.8, rechts) gezeigt, der auf einer  $250 \times 250 \mu\text{m}^2$ -Fläche nur eine stark emittierende Stelle aufweist. Man kann deshalb davon ausgehen, daß auf  $\text{mm}^2$ - bzw.  $\text{cm}^2$ -großen Flächen letztlich nur ein Emittierer oder eine geringe Anzahl von  $n$  Emittierern signifikant zum Gesamtstrom beitragen und daß der Maximalstrom durch das Produkt  $n \cdot I_{\text{Max}}(\mu\text{m-Spot})$  begrenzt ist. Da sich  $I_{\text{Max}}$  bei der Verwendung der  $\varnothing 1 \text{ mm}$ -Anode im Vergleich zur  $\varnothing 10 \mu\text{m}$ -Anode nicht erhöht, ist außerdem zu vermuten, daß von  $\text{mm}^2$ -Flächen nur  $n = 1$  Emittierer signifikant emittiert. Als Ursache der mangelhaften Uniformität ist die  $\mu\text{m}$ -Rauhigkeit der Probe (s. Abb. 5.3) anzuführen. Diese bedingt, daß bei typischen Elektrodenabständen von ca.  $10 \mu\text{m}$  nur die Spots emittieren, die auf den höchsten Stellen des Films lokalisiert sind, da dort, im Vergleich zu anderen Spots, der Abstand zur Anode am geringsten und das elektrische Feld deshalb am stärksten ist. Zur Erklärung der schlechten Uniformität sind außerdem auf einer mikroskopischen Skala variierende FEE-Eigenschaften nicht auszuschließen. Da sich bei der "Stumpenprobe" die mit der  $\varnothing = 1 \text{ mm}$ -Anode erhaltenen Maximalströme von  $8.5 \mu\text{A}$  (s. Tabelle 5.1) nur unwesentlich von denen mit der  $\varnothing = 10 \mu\text{m}$ -Anode erhaltenen Maximalströme von  $19 \mu\text{A}$  unterscheiden, kann davon ausgegangen werden, daß hier ebenfalls eine mangelhafte Uniformität vorliegt.

Die Ergebnisse an der "Spitzenprobe" unterscheiden sich im Vergleich zur "Flach-" bzw. "Stumpenprobe" deutlich. Die nahezu gleichen  $j_{\text{Rep}}$  bzw.  $j_{\text{Zer}}$ -Werte für alle drei verwendeten Anodentypen lassen auf eine gute Uniformität schließen, wie letztlich durch die U- und I-Maps (Abb. 5.4) gezeigt wird, in denen ca. 40 % der Spitzen signifikant emittieren. Dies läßt sich damit erklären, daß die Spitzenformen nur relativ wenig variieren und daß die stärksten, d.h. längsten und / oder spitzesten Emittierer, in einer integralen Diodenkonfiguration offensichtlich zuerst durch ein Schmelzen der Spitze abgestumpft bzw. abgeschwächt werden (s. Abb. 5.7). Auf diese Weise sollte es zu einer Angleichung der Emissionseigenschaften der stärkeren Spitzen an die schwächeren Spitzen kommen. Folglich ist die über eine  $\text{mm}^2$ -große Fläche zu erreichende Stromdichte weniger durch die Uniformität als vielmehr durch den Maximalstrom einer einzelnen Spitze begrenzt.

Die Wuppertaler Ergebnisse sind mit Ergebnissen, die in Fribourg an ebenfalls in Moskau präparierten ND-beschichteten Si-Spitzen analysiert wurden [245], vergleichbar. Dort wurden mit einer  $\varnothing$  4 mm Kugelanode Einsatzfeldstärken von 3 V/ $\mu\text{m}$ ,  $j_{\text{Rep}} \approx 0.3 \text{ mA/mm}^2$  bei 11 V/ $\mu\text{m}$  gemessen (in Wuppertal: 4.5 V/ $\mu\text{m}$ , 1.9 mA/mm<sup>2</sup> bei 21.6 V/ $\mu\text{m}$ ). Allerdings ermöglichte die in Wuppertal untersuchte Probe deutlich höhere integrale Stromdichten. Möglicherweise konnten hier Überschlüge durch das übliche "Konditionieren", d.h. eine vorsichtige Erhöhung des FEE-Stroms, vermieden werden. In Fribourg wurde außerdem gezeigt, daß sowohl die reproduzierbare Stromdichte als auch die Maximalstromdichten der beschichteten Spitzen im Vergleich zu unbeschichteten deutlich verbessert werden.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die für Hochfrequenzanwendungen erforderlichen Stromdichten von  $> 100 \text{ mA/mm}^2$  weder mit der "Spitzen-" noch mit der "Flach-" bzw. der "Stumpfenprobe" erreicht werden. "Die Spitzenprobe" erscheint aufgrund ihrer guten Uniformität und ihrer moderaten Stromdichten als Kathodenmaterial insbesondere für FEDs (Anforderungen: ca. 1  $\mu\text{A/mm}^2$ ) interessant.

## 5.2 Nanokristalliner Diamant in einer graphitischen Matrix

### 5.2.1 Herstellung

Im Rahmen einer Kooperation innerhalb des Schwerpunktprogramm der Deutschen Forschungsgemeinschaft zur "Synthese superharter Materialien" wurde am Institut für Technische Physik der Universität Nürnberg-Erlangen eine etwa  $\text{cm}^2$ -große Probe "nanokristalliner Diamant in einer graphitischen Matrix (NDGM)" hergestellt. Das Material wurde in einer CVD-Mikrowellen-Plasmaanlage [246] bei einer Leistung von 500 W, einer Substrattemperatur von ca. 900°C, einer Gasflußrate von 100 sccm, einem Druck von 50 mbar und einem Gasgemisch von 3% Methan in  $\text{H}_2$  abgeschieden. Während der Deposition wurde eine Biasspannung von +250 V an einen sich im Plasma befindlichen Wolframdraht relativ zum geerdeten Substrats angelegt. Dies führte, im Vergleich zum biasfreien Fall, während des Wachstums zu einem Ionenbombardement der Probenoberfläche und letztlich zu veränderten Wachstumsbedingungen.

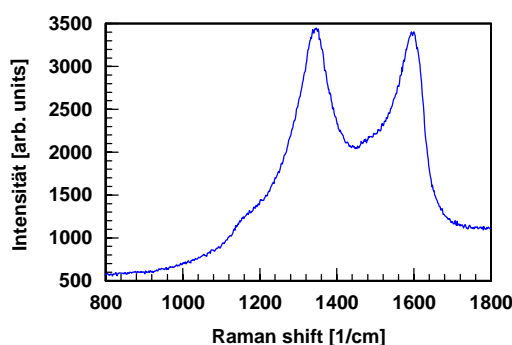


Abb. 5.11 Ramanspektrum der Probe "nanokristalliner Diamant in einer graphitischen Matrix".



Die Probe wurde mit Ramanspektroskopie und XPS (Gammastrahlen-Photoelektronen-Spektroskopie) untersucht.

Das Ramanspektrum (s. Abb. 5.11) wurde mit einer Anregungswellenlänge von 514.5 nm aufgenommen und zeigt zwei für mikrokristallinen Graphit charakteristische Peaks bei  $1345\text{ cm}^{-1}$  und bei  $1600\text{ cm}^{-1}$ . Die schmale Schulter bei  $1165\text{ cm}^{-1}$  wird dem nanokristallinen Diamant zugeordnet. XPS wird u.a. zur chemischen Identifizierung der Atome an der Oberfläche (Eindringtiefe: einige nm) benutzt. Dabei werden Elektronen aus den inneren Schalen des Atoms durch die einstrahlenden Photonen herausgelöst. Beim XP-Spektrum wird die Intensität der emittierten Elektronen gegen ihren Energieverlust relativ zum eingestrahlichten Photon aufgetragen. In Abb. 5.12 ist die Kohlenstoff 1s Linie des XP-Spektrums von der NDGM-Probe dargestellt. Die scharfe Linie bei 284.4eV ist typisch für die elementare 1s Bindungsenergie für Kohlenstoff [246]. Die für Diamant charakteristischen Merkmale des Verlustspektrums sind durch die breiten Peaks bei 34 eV bzw. 24 eV gegeben, die vom Bulk-Plasmon bzw. dem Oberflächen-Plasmon des Diamants erzeugt werden. Als Plasmon wird die Schwingungsbewegung eines Elektronen-Kollektivs im Festkörper relativ zum Gitter der Atomrümpfe bezeichnet (s. beispielsweise [247]).

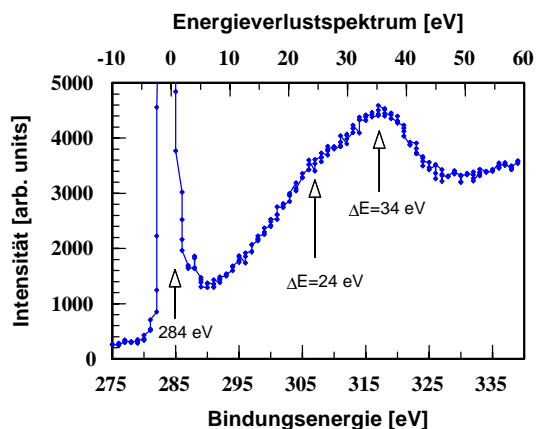


Abb. 5.12 XP-Spektrum der Probe "nanokristalliner Diamant in einer graphitischen Matrix". Aufgetragen ist die Intensität der detektierten Elektronen gegen ihren Energieverlust a) relativ zur eingestrahlichten Energie (untere Skala) bzw. b) relativ zur 1s Bindungsenergie des C-Atoms (obere Skala)

Beim Vergleich der XPS- mit den Ramanspektroskopie-Ergebnissen müssen sowohl die unterschiedlichen Informationstiefen der Analysemethoden von einigen nm bzw. einigen 100 nm als auch der 50-mal höhere Raman-Streuquerschnitt des Graphits im Vergleich zum Diamant berücksichtigt werden. Deshalb kann davon ausgegangen werden, daß es sich bei der Probe um nanokristallinen Diamant in einer graphitischen Matrix handelt. An der Oberfläche sollte das Graphit aufgrund des intensiven Wasserstoffplasmas während der Deposition weggeätzt worden sein, so daß sich dort reine Diamant-Facetten zeigen.

### 5.2.2 Meßergebnisse

Zunächst wurde ein  $3 \times 3\text{ mm}^2$  Bereich der Probe mittels eines U-Maps charakterisiert. Wie aus der entsprechenden Abb. 5.13 ersichtlich ist, wurde eine schwach emittierende Region (w) in der unteren

linken Ecke, eine stärker emittierende "Gürtel"-Region (s) und eine normal emittierende Region (n), die den Hauptteil des Bereichs abdeckt, nachgewiesen [248, 249].

Um FEE-Parameter in der n- und s-Region zu bestimmen, wurde nach folgendem Meßablauf vorgegangen. Für jede untersuchte Probenregion wurden an mindestens 15 zufällig verteilten Stellen zweimal nacheinander als erstes die Einsatzfeldstärke  $E_{on}(5nA)$  und anschließend die  $I(E)$ -Kennlinie bis  $10 \mu A$  aufgenommen. Die Messungen wurden mit einer  $\varnothing 40 \mu m$  Wolframanode durchgeführt. Zusätzlich wurde die kritische Stromdichte  $I_{krit}$  bestimmt, ab der die  $I(E)$ -Kennlinie von einem Fowler-Nordheim-ähnlichen Verhalten abweicht.

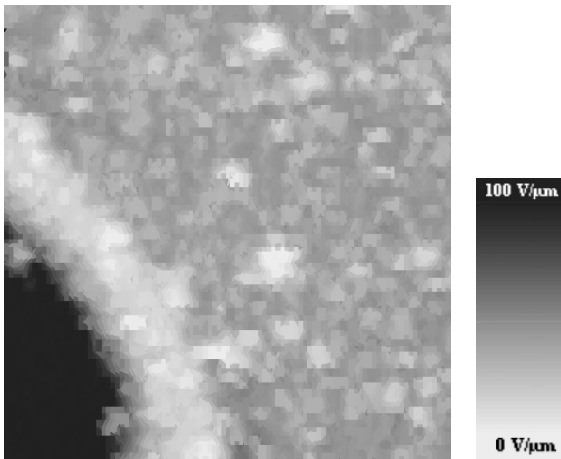


Abb. 5.13 U-Map über ein  $3 \times 3 \text{ mm}^2$ -großen Bereich der NDGM-Probe. Als Anode wurde eine  $\varnothing = 135 \mu m$  Wolframspitze bei einem Elektrodenabstand von  $100 \mu m$  benutzt. Der Scan zeigt die für einen FEE-Strom von  $20 \text{ nA}$  erforderliche Feldstärke.

Generell traten bei der Aufnahme der  $I(E)$ -Kennlinie bis etwa  $100 \text{ nA}$  keine Überschlüge auf. Ein repräsentativer  $I(E)$ -Kennlinienverlauf wird in Abb. 5.14 gezeigt. Die "jungfräuliche"  $I(E)$ -Abhängigkeit ist durch ein instabiles Verhalten gekennzeichnet. Ein Konditionieren mit einem Strom von  $10 \mu A$  verursachte üblicherweise eine deutliche Stabilisierung und eine Verstärkung der FEE bei hohen Strömen  $\geq 1 \mu A$ . Über den größten Strombereich zeigte sich i.allg. keine logarithmische (Abb. 5.14, links), sondern eine Fowler-Nordheim (Abb. 5.14, rechts) Abhängigkeit.

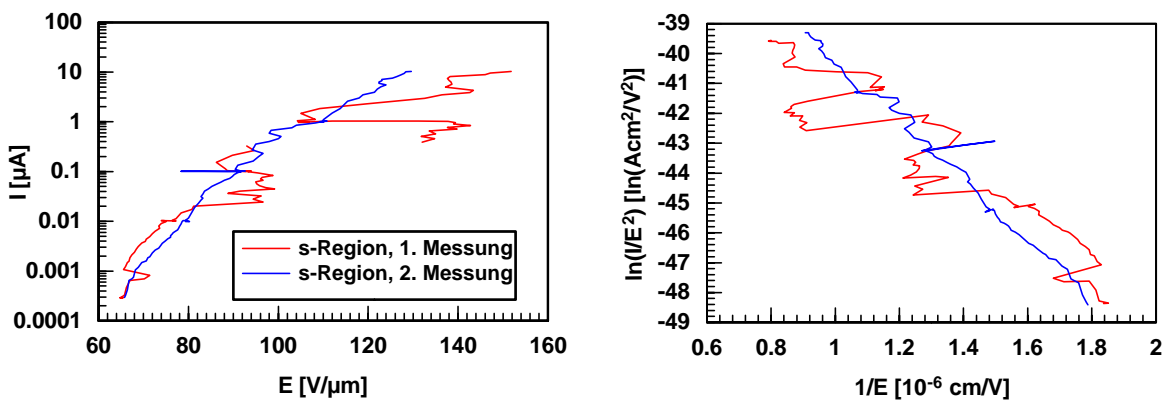


Abb. 5.14  $I(U)$ -Kennlinien eines Emitters in der stark emittierenden Region im semilogarithmischen (links) und im Fowler-Nordheim (rechts) Auftrag. Die 1.Messung mit  $E_{on} = 55.3 \text{ V}/\mu m$  und den F-N Parametern  $\beta = 82.7$  und  $S = 2.53 \cdot 10^{-11}$  wurde an der bisher nicht mit einem Strom belasteten Stelle aufgenommen. Die 2. Messung mit  $E_{on} = 53.3 \text{ V}/\mu m$ ,  $\beta = 71.7$  und  $S = 4.51 \cdot 10^{-13}$  erfolgte direkt im Anschluß.

Die Mittelwerte der FEE-Parameter sind in Tabelle 5.2 aufgetragen. Vor einer Strombelastung betragen die Einsatzfeldstärken der Regionen w, n bzw. s 121 V/ $\mu\text{m}$ , 79 V/ $\mu\text{m}$  bzw. 55 V/ $\mu\text{m}$ . Die  $\beta$ -Werte, die aus den Fowler-Nordheim Plots für eine vorausgesetzte Austrittsarbeit von 4 eV gefittet wurden, unterschieden sich mit 59 (n) und 69 (s) ebenfalls signifikant. Durch die Konditionierung mit einem Strom von 10  $\mu\text{A}$  wurde sowohl  $E_{\text{on}}$  als auch  $\beta$  in beiden Regionen von ihren ursprünglichen Werten auf  $E_{\text{on}} = 61$  V/ $\mu\text{m}$  bzw.  $\beta = 53$  angeglichen. Gleichzeitig wurde  $I_{\text{Krit}}$  von ca. 1.2  $\mu\text{A}$  auf 5.52  $\mu\text{A}$  (s) bzw. 8.72  $\mu\text{A}$  (n) deutlich erhöht. In Abb. 5.15 wird das aus den gemittelten  $\beta$ - und S-Parametern berechnete I(E)-Verhalten einschließlich des kritischen bzw. des maximal angelegten Stroms gezeigt. Es ist ersichtlich, daß die Strombelastung von 10  $\mu\text{A}$  sowohl in der s- als auch in der n-Region zu einer Verstärkung der FEE ab ca. 100 nA führte.

Region	1. Messung				2. Messung			
	$E_{\text{on}}$ [V/ $\mu\text{m}$ ]	$\beta$	S [ $\text{cm}^2$ ]	$I_{\text{Krit}}$ [ $\mu\text{A}$ ]	$E_{\text{on}}$ [V/ $\mu\text{m}$ ]	$\beta$	S [ $\text{cm}^2$ ]	$I_{\text{Krit}}$ [ $\mu\text{A}$ ]
"schwach"	121	/	/	/	/	/	/	/
"normal"	79	59	$1 \cdot 10^{-13}$	1.2	61	55	$4 \cdot 10^{-11}$	$\geq 8.72$
"stark"	55	69	$1 \cdot 10^{-11}$	1.2	62	51	$1 \cdot 10^{-8}$	$\geq 5.52$

Tabelle 5.2 Gemittelte FEE-Parameter des "schwach", "normal" und "stark" emittierenden Probenbereichs vor (1.Messung) und nach (2. Messung) einer Strombelastung von 10  $\mu\text{A}$ . Als Anode wurde eine  $\varnothing$  40  $\mu\text{m}$  Wolframnadel verwendet. In jedem Bereich wurden mindestens 15 Einzelmessungen durchgeführt.

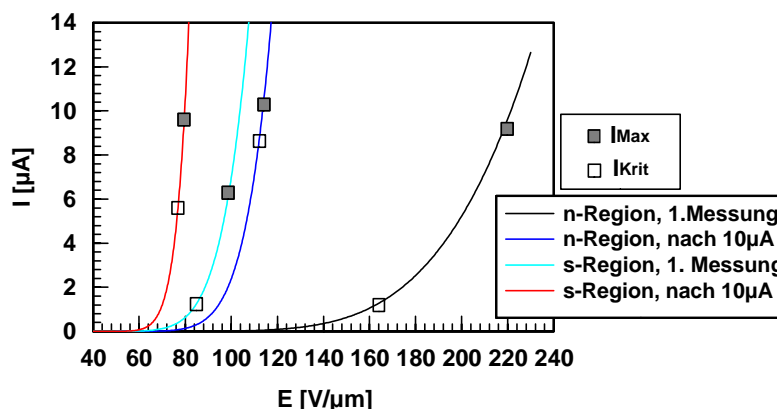


Abb. 5.15 I(E)-Kurven, die aus den gemittelten lokalen Fowler-Nordheim Parametern  $\beta$  und S berechnet wurden, für die normal und stark emittierende Region. Stabiles Fowler-Nordheim Verhalten wurde bis zu  $I_{\text{Krit}}$  gemessen,  $I_{\text{Max}}$  bezeichnet den maximal angelegten Strom.

Die Morphologie der Probe wurde mit einem hochauflösenden SEM untersucht. In Abb. 5.16 sind die SEM-Aufnahmen der drei unterschiedlich emittierenden Bereiche w, n und s dargestellt. Die Morphologie des s-Bereichs erscheint deutlich rauer als die des n-Bereichs, während die w-Region eine im Vergleich noch glattere Morphologie aufweist. Offensichtlich emittiert das Material um so besser, je rauer bzw. spitzer die Strukturen auf einer mikroskopischen Skala sind.

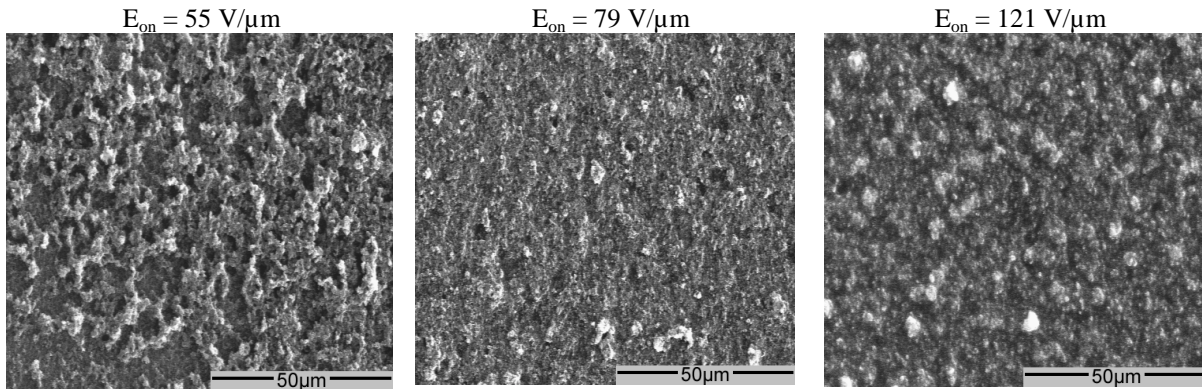


Abb. 5.16 SEM-Aufnahmen des stark (links), des normal (Mitte) und des schwach (rechts) emittierenden Bereichs.

An sieben von 53 mit I(E)-Kennlinien untersuchten Stellen traten Überschlüge zwischen  $1 \mu\text{A}$  und  $10 \mu\text{A}$  auf. Beobachtet wurde einmal ein großflächig zerstörter Bereich, der in Abb. 5.17 links anhand einer SEM-Aufnahme dargestellt ist. Er entstand an einem Spot mit  $E_{\text{on}} = 70.7 \text{ V}/\mu\text{m}$  durch einen Strom von  $5 \mu\text{A}$ . In einem  $\varnothing 100$  bis  $200 \mu\text{m}$  Bereich wurde die Schicht zerstört. Im Zentrum eines ca.  $\varnothing \approx 50 \mu\text{m}$ -Bereiches ist eine Struktur zu erkennen, die offensichtlich durch ein Schmelzen des Substrats erzeugt wurde. Die Einsatzfeldstärke stieg durch den Überschlag auf  $193.6 \text{ V}/\mu\text{m}$  an. An den anderen sechs Stellen waren deutlich geringere Beschädigungen von etwa  $\varnothing 10$ - $20 \mu\text{m}$  erkennbar. Ein repräsentatives Beispiel dazu wird in Abb. 5.17 rechts gezeigt. An dieser Stelle mit  $E_{\text{on}} = 75.8 \text{ V}/\mu\text{m}$  führte ein FEE-Strom von  $1 \mu\text{A}$  zu einer  $\varnothing 20 \mu\text{m}$  Zerstörung der Schicht und zu einer Verstärkung der Emission auf  $E_{\text{on}} = 69.2 \text{ V}/\mu\text{m}$ .

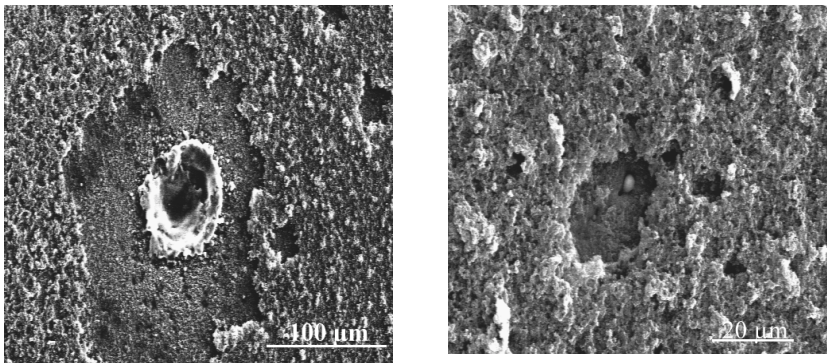


Abb. 5.17 Hochauflösende SEM-Aufnahmen von Spots nach einem FEE-Strom von  $5 \mu\text{A}$  (links) und nach  $1 \mu\text{A}$  (rechts) im stark emittierenden Bereich (zur weiteren Beschreibung s. Text).

Um die laterale hypothetische Verteilung des FEE-Stroms in einer Diodenkonfiguration wie beispielsweise in einem FED zu bestimmen, wurde eine Probenfläche von  $2 \times 2 \text{ mm}^2$  in der n-Region mittels I-Adaption charakterisiert. In Abb. 5.18 links ist der I-Map dargestellt, der bei einer Feldstärke von  $60 \text{ V}/\mu\text{m}$  mit einer  $\varnothing 135 \mu\text{m}$ -Anode durchgeführt wurde. Über den gesamten Bereich emittierten deutlich über 100 Stellen, von denen jedoch nur etwa 20 Spots mit Strömen  $> 1 \mu\text{A}$  signifikant zum Gesamtstrom beitragen. Durch die Messung wurde praktisch an jeder emittierenden Stelle  $I > 100 \text{ nA}$  ein Überschlag verursacht, der i. all. eine Zerstörung der Schicht bis zum Substrat auf einem  $\varnothing 10 \mu\text{m}$  bis  $20$



$\mu\text{m}$  Gebiet führte. Eine SEM-Aufnahme eines Teilbereichs des gescannten Gebiets mit mehreren, durch Überschlüge beschädigten Spots ist in Abb. 5.18 rechts dargestellt.

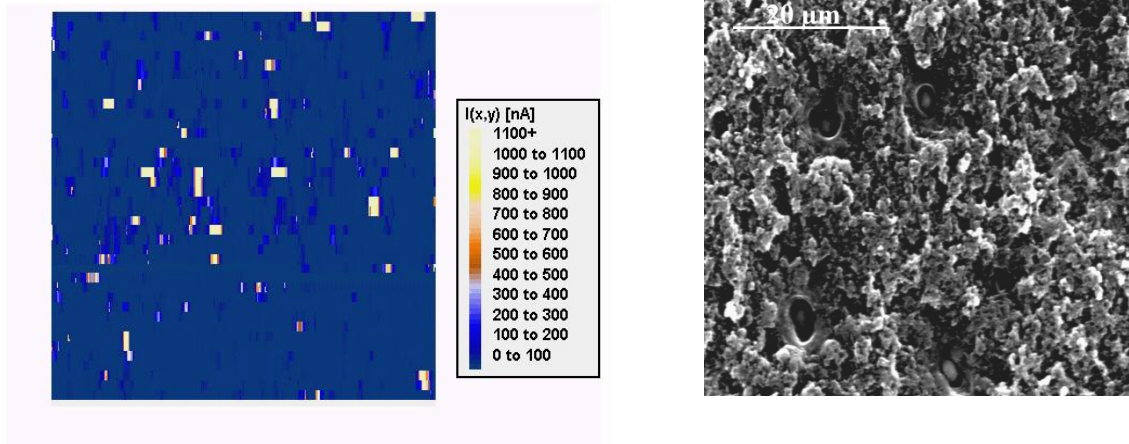


Abb. 5.18 I-Map (links) bei  $E = 60 \text{ V}/\mu\text{m}$  mit  $U = 0.6 \text{ kV}$  und einem Elektrodenabstand von  $10 \mu\text{m}$  über einen  $2 \times 2 \text{ mm}^2$  großen Bereich der "normal" emittierenden n-Region. Es wurde eine  $\text{AE } 135 \mu\text{m}$  Wolframanode verwendet. Die SEM-Aufnahme (rechts) eines ca.  $60 \times 60 \mu\text{m}^2$  großen Bereichs mit mehreren Spots, an denen Überschlüge auftraten, wurde in dem gescannten Gebiet aufgenommen.

Um die integralen FEE-Eigenschaften beurteilen zu können wurde neben dem Scan auch die  $I(E)$ -Kennlinie eines  $1 \text{ mm}$  "normal" emittierenden Bereichs aufgenommen (s. Abb. 5.19). Nach erster instabiler Emission (1. Messung) bis  $100 \text{ nA}$  erfolgte bei ca.  $500 \text{ nA}$  eine geringe Verstärkung der Emission. Ein Strom zwischen  $1 \mu\text{A}$  und  $10 \mu\text{A}$  (2. Messung) führte dann zu einer leichten Abschwächung, während bei ca.  $10 \mu\text{A}$  ein Überschlag auftrat, der die FEE stark abschwächte. Dies läßt sich mit den aus dem U-Map (Abb. 5.18, links) erhaltenen Ergebnissen erklären. Offenbar führt die mangelhafte Uniformität dazu, daß über einen integralen Oberflächenbereich nur ein Emitter oder wenige Emitter zum Gesamtstrom signifikant beitragen und daß sich der maximale Strom wenig von dem eines einzelnen  $\mu\text{m}$ -großen Spots unterscheidet. Während also lokal von  $40 \mu\text{m}$  Bereichen relativ hohe Stromdichten  $8 \text{ mA}/\text{mm}^2$  erreicht werden können, bleibt der von einem  $1 \text{ mm}$  Bereich maximal zu erreichende Strom praktisch konstant und die Stromdichte beträgt lediglich  $12 \mu\text{A}/\text{mm}^2$ . Dieses Resultat ist voraussichtlich auch auf  $\text{cm}^2$ -großen Flächen übertragbar, von denen deshalb für praktische Anwendungen uninteressante Maximalstromdichten  $< 1 \mu\text{A}/\text{mm}^2$  zu erwarten sind.

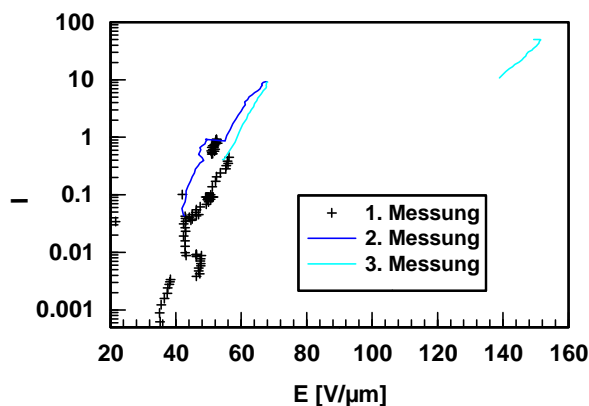


Abb. 5.19  $I(E)$ -Kennlinien mit einer  $\text{AE } 1 \text{ mm}$ -Anode in der "normal" emittierenden Region. Die Einsatzfeldstärke des "jungfräulichen" Spots betrug  $38.3 \text{ V}/\mu\text{m}$ .

### 5.2.3 Diskussion

In diesem Kapitel werden der Mechanismus der FEE und danach die anwendungsbezogenen Aspekte von nanokristallinem Diamant in einer graphitischen Matrix diskutiert.

Wie aus Abb. Y17 ersichtlich ist, sind die Einsatzfeldstärken des s- n- und w-emittierenden Bereichs der Probe um so niedriger, je rauher die jeweilige Morphologie ist. Dieses Resultat stimmt mit den Ergebnissen anderer Autoren [250] und mit den Wuppertaler Ergebnissen von polykristallinen Diamantfilmen mit höherem Fremdphasenanteil [29, 251] überein. An diesen Schichten wurden, je nach Rauigkeit, Einsatzfeldstärken zwischen  $1000 \text{ V}/\mu\text{m}$  und  $245 \text{ V}/\mu\text{m}$  gemessen. In Abb. 5.20 sind jeweils eine SEM-Aufnahme und die dazugehörigen  $E_{\text{on}}$ -Werte von zwei polykristallinen Diamantfilmen und des in dieser Arbeit untersuchten s-Bereichs der NDGM-Probe dargestellt. Unter Berücksichtigung der Morphologie sowie von  $E_{\text{on}}$  der Schichten (s. Abb. 5.20) kann außerdem festgestellt werden, daß der auf einer Skala zwischen  $245 \text{ V}/\mu\text{m}$  und  $1000 \text{ V}/\mu\text{m}$  nachgewiesene Zusammenhang zwischen  $E_{\text{on}}$  und der Morphologie auch absolut auf eine Skala zwischen  $55 \text{ V}/\mu\text{m}$  und  $121 \text{ V}/\mu\text{m}$  übertragen werden kann.

Aufgrund dieser Ergebnisse kann eine Feldemission vermutet werden, bei der sich die Elektronen-Potentialbarriere am Interface zum Vakuum befindet. Die zu den Schichten in Abb. 5.20 ermittelten  $\beta$ -Werte, die man aus der Parametrisierung der  $I(E)$ -Kennlinien aus der Fowler-Nordheim-Formel (s. Kap. 2.2, Formel 2.7a) für ein vorausgesetztes  $\phi = 4 \text{ eV}$  erhält, liegen bei 5.1, 18.6 und 69. Offenbar führen die rauhen Strukturen zu einer geometrischen Erhöhung des makroskopischen Feldes. Dadurch werden lokal die zur FEE erforderlichen mikroskopischen Feldstärken von vermutlich einigen  $1000 \text{ V}/\mu\text{m}$  schon bei relativ geringen makroskopischen Feldern erreicht. Aufgrund der hohen mikroskopischen Felder kann darauf geschlossen werden, daß die Elektronen aus Zuständen emittiert werden, die sich  $4 \text{ eV}$  bis  $5 \text{ eV}$  unterhalb des Vakuumlevels befinden [29].

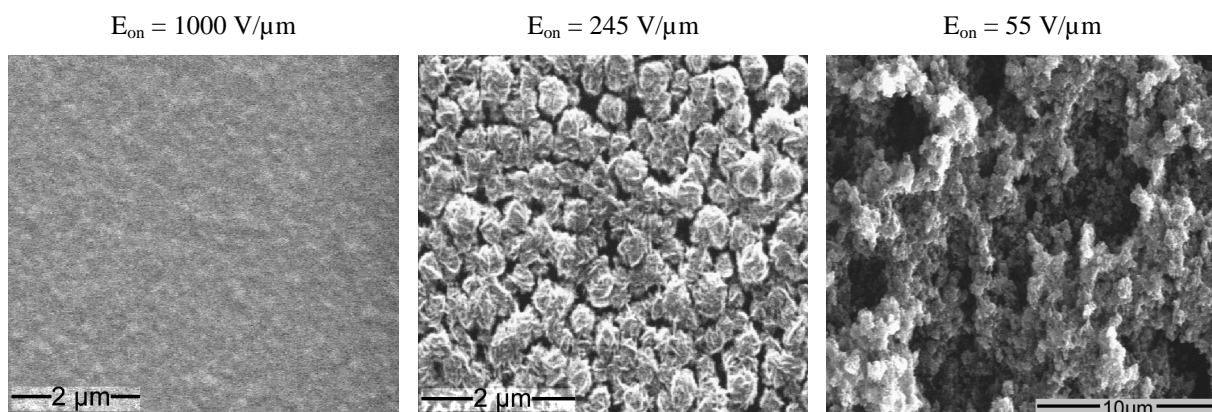


Abb. 5.20 SEM-Aufnahmen und Einsatzfeldstärken von zwei polykristallinen Diamantfilmen (links und Mitte) [29] im Vergleich zum stark emittierenden Bereich der nanokristallinen Diamantprobe. Zu beachten ist auch der unterschiedliche Maßstab der SEM-Bilder.

Als nächstes werden anwendungsbezogene Eigenschaften diskutiert wobei Konditionierungseffekte, Einsatzfeldstärke, maximale Stromdichte und Uniformität berücksichtigt.

Zunächst ist festzustellen, daß  $\mu\text{A}$ -Strombelastungen an Spots im s- und im n-Bereich sowohl zu einer Verstärkung der FEE bei höheren Strömen als auch zu einer Stabilisierung führten. Zudem traten bei der Aufnahme der I(E)-Kennlinie bis  $10 \mu\text{A}$  im Gegensatz zum I-Map, bei dem Ströme  $> 100 \text{ nA}$  grundsätzlich Überschlüge verursachten, nur selten Lichtbogenentladungen auf. Als Grund hierfür ist das langsame Erhöhen des FEE-Stroms von  $0.5 \text{ nA}$  auf  $10 \mu\text{A}$  bei der I(E)-Aufnahme, im Gegensatz zu dem plötzlichen Einsetzen des Stroms beim I-Map, anzunehmen. Ein langsames "Konditionieren" der Stellen mit einem Strom ist deshalb eine Möglichkeit, die Performance dieses Kathodenmaterials durch eine Erhöhung der FEE bzw. durch eine Verringerung des Risikos eines Überschlugs zu verbessern.

Die Einsatzfeldstärken sind mit Werten zwischen  $55 \text{ V}/\mu\text{m}$  und  $77 \text{ V}/\mu\text{m}$  für Hochfrequenzanwendungen ausreichend und für FEDs um ca. den Faktor fünf zu hoch (s. Kap. 2.5.2). Berücksichtigt man die bisherige Reduzierung der Einsatzfeldstärke um den Faktor 18 von  $1000 \text{ V}/\mu\text{m}$  auf  $55 \text{ V}/\mu\text{m}$  durch spitze Strukturen, so erscheint eine Herstellung von für FEDs geeigneten Filmen durchaus realistisch. Die  $\mu\text{m}$ -großen Spots ermöglichen lokale  $j_{\text{Krit}} > 5 \text{ mA}/\text{mm}^2$  mit  $j_{\text{Krit}} = I_{\text{Krit}}/\text{Anodenfläche}$ , die ausreichend sind für FED-Anwendungen, bei denen lediglich  $1 \mu\text{A}/\text{mm}^2$  benötigt werden. Der I-Map (Abb. 5.18) zeigt jedoch, daß auf einer  $\text{mm}^2$ -Skala eine nur geringe Anzahl von maximal fünf starken Emittern vorliegt. Dieser Wert ist im Vergleich zu dem für eine genügende Uniformität auf einer Pixel-Skala erforderlichen Wert von ca.  $10000/\text{mm}^2$  deutlich zu gering. Für RF-Anwendungen ist selbst die von den  $\varnothing 40 \mu\text{m}$ -Spots lokal erreichbare Stromdichte von  $5 \text{ mA}/\text{mm}^2$  im Vergleich zu den erforderlichen  $100 \text{ mA}/\text{mm}^2$  noch deutlich zu niedrig.

Es ist festzustellen, daß die Uniformität der NDGM-Kathoden deutlich verbessert werden muß, um die lokale Performance des Materials auch auf einer  $\text{cm}^2$ -Skala zu erreichen. Für den Einsatz in FEDs bzw. in Hochfrequenz-Verstärkern müssen außerdem die Einsatzfeldstärke deutlich reduziert (Faktor fünf) bzw. die maximal zu erreichende Stromdichte deutlich erhöht (Faktor 20) werden.

Ein Vergleich der FEE-Eigenschaften des in diesem Kapitel untersuchten NDGM kann mit den von B. Zhang et al. [252] ermittelten Ergebnissen an nanokristallinem Diamant in einer amorphen bzw.  $\text{sp}^2$  Kohlenstoff-Matrix durchgeführt werden. Dabei wurden Einsatzfeldstärken von  $2.4 \text{ V}/\mu\text{m}$  und, bei Feldern von  $10 \text{ V}/\mu\text{m}$ , eine Stromdichte von  $40 \mu\text{A}/\text{mm}^2$  sowie eine Emitterdichte von  $10/\text{mm}^2$  in einer Diodenkonfiguration mit ITO-Anode bei einem Elektrodenabstand von  $210 \mu\text{m}$  nachgewiesen. Die hier gemessene Einsatzfeldstärke ist um ca. den Faktor 25 geringer, während Emitter- und Stromdichte vergleichbare Werte aufweisen. Anhand von SEM-Aufnahmen ist zu erkennen, daß die Rauigkeit des Materials deutlich geringer ist als die der hier untersuchten Probe. Deshalb kann auch vermutet werden, daß solch starke Emission von parasitären Emittern wie aufliegenden Staubpartikeln (s. Kap. 2.1), verursacht wird.

## 5.3 Kohlenstoff-Nanoröhren

### 5.3.1 Herstellung

Wie bei der NDGM-Probe (s. Kap. 5.2) erfolgte die Deposition von Kohlenstoff-Nanoröhren (KNR) ebenfalls im Institut für Technische Physik der Universität Nürnberg-Erlangen. Die Wachstumsbedingungen waren vergleichbar mit denen zur Herstellung des nanokristallinen Diamanten (Kap. 5.2.1). Die Nukleation der Kohlenstoff-Nanoröhren wurde zusätzlich durch die Deposition von  $\varnothing$  10 nm Eisenpartikeln auf dem Substrat katalytisch gefördert. Die Partikel wurden durch ein Besprühen des Substrats mit  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  in Wasser und anschließender Wasserstoff-Plasmabehandlung, wobei das Eisennitrat zu elementarem Eisen reduziert wird, erzeugt. Durch eine 14-minütige Deposition wurden unterschiedliche Kohlenstoffphasen, bevorzugt aber KNR, hergestellt.

Zunächst wurde die Probe mit Transmissionselektronenmikroskopie und SEM untersucht. Abb. 5.21 links zeigt die hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie-Aufnahme einer Nanoröhre, die bei vergleichbaren Bedingungen wie die in Wuppertal untersuchte Probe deponiert wurde [253]. Die KNR weist einen Durchmesser von ca. 40 nm auf und an ihrem oberen Ende befindet sich ein Eisenpartikel. Ein Bild bei höherer Vergrößerung (Abb. 5.21, rechts) zeigt die Gitterebenen der KNR mit einem Abstand von 335 pm in exzellenter Übereinstimmung mit dem Abstand von Graphitgitterebenen. Detaillierte Ergebnisse von Untersuchungen zum Nukleations- und Wachstumsprozeß an solchen Kohlenstoff-Nanostrukturen wurden von R. Stöckel et al. [253] veröffentlicht.

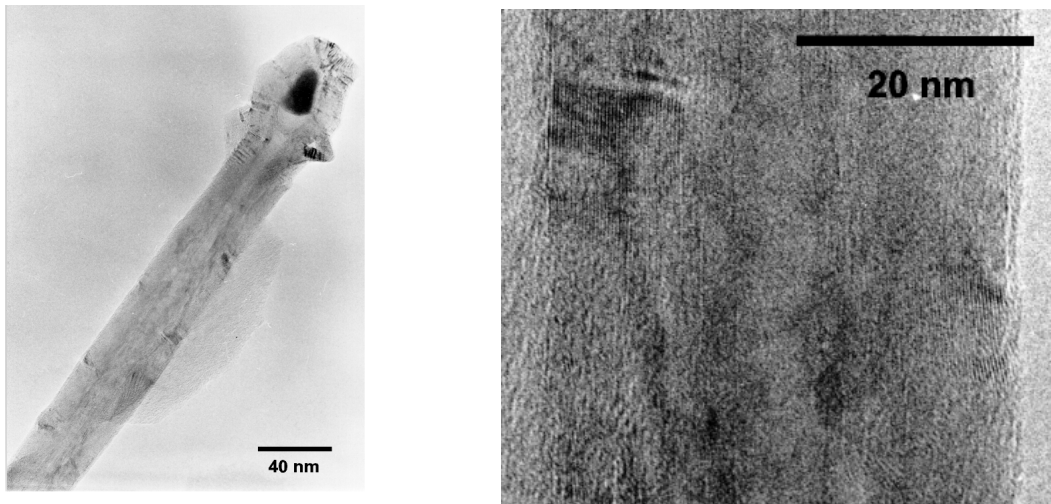


Abb. 5.21 Transmissionselektronenmikroskopie-Aufnahmen [253] einer Kohlenstoff-Nanoröhre mit einem Eisenpartikel an seiner Spitze (linkes Bild) und mit sichtbaren Graphitgitterebenen bei höherer Auflösung (rechts).

Auf der in Wuppertal untersuchten Probe wuchsen KNR in isolierten, etwa  $\varnothing$  10-100  $\mu\text{m}$  Bündeln, die über die Probenoberfläche verteilt auftraten. In Abb. 5.22 links wird die in situ SEM-Aufnahme der Probe im FERM gezeigt. Dabei befindet sich die hell abgebildete, V-förmige Anode über einem KNR-Spot. Die nicht flächendeckende Deposition wird wahrscheinlich durch eine nicht uniforme Verteilung



der getrockneten Eisennitrat-Spots verursacht. Es wurden vorwiegend Bündel aus KNR beobachtet. In Abb. 5.22 rechts ist das hochauflösende SEM-Bild eines typischen KNR-Bündels dargestellt. Innerhalb des Bündels weisen die KNR ebenfalls eine nicht homogene Form mit Längen zwischen 5  $\mu\text{m}$  und 30  $\mu\text{m}$  auf.

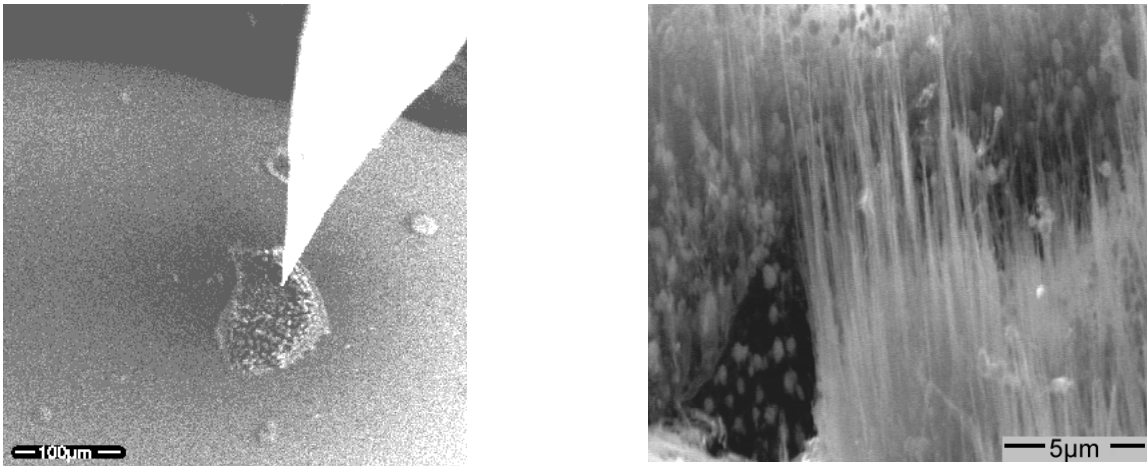


Abb. 5.22 In situ SEM-Aufnahme eines Ausschnitts der Probe mit vereinzelt Bündeln von Kohlenstoff-Nanoröhren und hell erscheinender Anode (links) sowie hochauflösende SEM-Aufnahme eines Bündels von Kohlenstoff-Nanoröhren.

### 5.3.2 Meßergebnisse

Zunächst wurde an neun zufällig über der Probe verteilten KNR-Bündeln zweimal nacheinander zuerst  $E_{\text{on}}$  (5 nA) und dann die I(E)-Kennlinie bis 20  $\mu\text{A}$  gemessen. Dabei wurde eine  $\varnothing$  ca. 3.5  $\mu\text{m}$  Wolframanode verwendet. Zusätzlich wurde die kritische Stromdichte  $I_{\text{Krit}}$  bestimmt, ab der die I(E)-Kennlinie zu einem nicht Fowler-Nordheim-ähnlichen Verhalten wechselte.

Im Mittel wiesen die KNR eine Einsatzfeldstärke von 8.6 V/ $\mu\text{m}$  auf und zeigten stabiles Fowler-Nordheim Verhalten bis zu einem Strom von 30 nA bzw. einer lokalen Stromdichte von 2.8 mA/mm<sup>2</sup>. Der Fowler-Nordheim-Parameter  $\beta$  wurde für eine vorausgesetzte Austrittsarbeit für Graphit von 5 eV auf 687 bzw. 448 (2. Messung) bestimmt.

1. Messung				2. Messung			
$E_{\text{on}}$ [V/ $\mu\text{m}$ ]	$\beta$	$S$ [cm <sup>2</sup> ]	$I_{\text{Krit}}$ [ $\mu\text{A}$ ]	$E_{\text{on}}$ [V/ $\mu\text{m}$ ]	$\beta$	$S$ [cm <sup>2</sup> ]	$I_{\text{Krit}}$ [ $\mu\text{A}$ ]
8.6	687	$10^{-7}$	0.03	11.9	448	$10^{-8}$	3.4

Tabelle 5.3 Gemittelte FEE-Parameter  $E_{\text{on}}$  (0.5 nA),  $I_{\text{Krit}}$  (Erklärung s. Text) sowie Fowler-Nordheim-Parameter  $\beta$  und  $S$  (für  $\phi = 5$  eV) von neun KNR-Bündel vor (1. Messung) und nach (2. Messung) einer Strombelastung von 20  $\mu\text{A}$ . Als Anode wurde eine  $\varnothing$  ca. 3.5  $\mu\text{m}$  Wolframnadel verwendet.

Die auf Basis der gemittelten  $\beta$  und  $S$  Werte aus der Fowler-Nordheim Formel errechneten I(E)-Kennlinien für die unbelasteten Stellen (1. Messung) und die mit 21.1  $\mu\text{A}$  belasteten Stellen (2. Messung) sind in Abb. 5.23 dargestellt. Die Strombelastung führte zu einer leichten Abschwächung der Emission und zu einem deutlichen Anstieg von  $I_{\text{Krit}}$  auf 3.4  $\mu\text{A}$ .

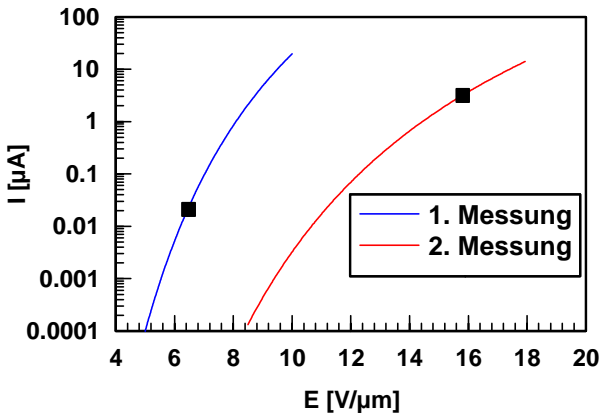


Abb. 5.23 Gemittelte  $I(E)$ -Kennlinien der Kohlenstoff-Nanoröhren-Probe vor und nach einer Strombelastung von (im Mittel)  $20 \mu\text{A}$  im semilogarithmischem Auftrag. Die Charakteristiken wurden aus den gemittelten lokalen Fowler-Nordheim Parametern  $\beta$  und  $S$  (s. Tabelle 5.3) berechnet. Stabiles Fowler-Nordheim Verhalten wurde bis  $I_{\text{Krit}}$  ( ) beobachtet.

An sieben der neun untersuchten Stellen führte die Strombelastung von  $20 \mu\text{A}$  zu einem "konstruktiven Processing", d.h. zu einer leichten Abschwächung der Emission bei gleichzeitigem deutlichen Anstieg von  $I_{\text{Krit}}$ . In Abb. 5.24 (linke Spalte) ist ein entsprechendes Beispiel anhand der  $I(E)$ -Kennlinien vor bzw. nach einem Strom von  $10 \mu\text{A}$  (entsprechend  $100 \text{ A/cm}^2$ ) dargestellt. An zwei Stellen verursachten bereits Ströme unter einem  $1 \mu\text{A}$  ein "destruktives Processing", d.h. eine deutliche Reduzierung der Emission. Die  $I(E)$ -Kennlinien eines solchen Spots sind in Abb. 5.24 (rechte Spalte) dargestellt.

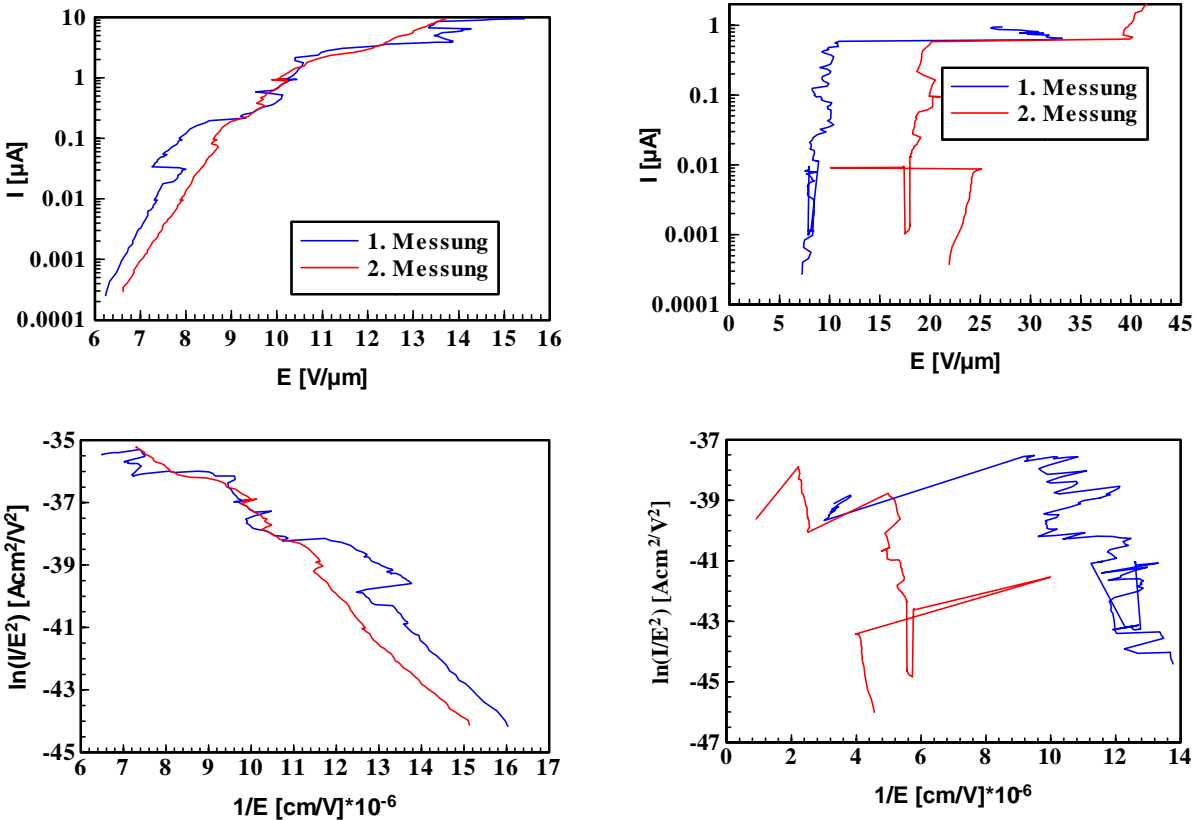


Abb. 5.24  $I(E)$ -Kennlinien von zwei (linke bzw. rechte Spalte) Kohlenstoff-Nanoröhren-Bündeln im semilogarithmischen (oben) und Fowler-Nordheim (unten) Auftrag. Im ersten Beispiel führte ein Strom von ca.  $9.5 \mu\text{A}$  zu einem leichten Konditionieren und zu einer Stabilisierung der FEE, während im zweiten Beispiel ein Strom von ca.  $0.7 \mu\text{A}$  eine starke Abschwächung der FEE verursachte.

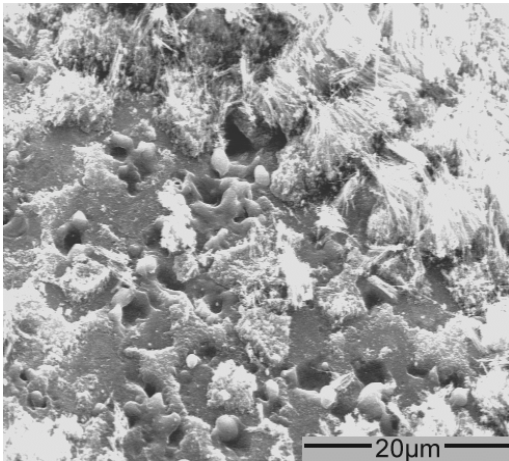


Abb. 5.25 SEM-Bild eines KNR-Spots nach einem "destruktiven Processing" durch eine Strombelastung von 0.8  $\mu\text{A}$ .

Das "destruktive Processing" führte zu einem Schmelzen der KNR-Bündel sowie der oberen Schicht des Silizium-Substrats in einem Bereich von ca.  $\varnothing$  50  $\mu\text{m}$ . In Abb. 5.25 ist exemplarisch das SEM-Bild des Spots dargestellt, der nach 0.7  $\mu\text{A}$  (s. Abb. 5.24 rechts) zerstört wurde. Es ist zu vermuten, daß der nach dem Schmelzen der Strukturen detektierte Strom von KNR emittiert wird, die sich in angrenzenden, nicht zerstörten Bereichen befinden.

Um die Uniformität der FEE zu messen, wurde ein  $500 \times 350 \mu\text{m}^2$  großer Probenbereich zweimal mittels U-Adaption charakterisiert. Der zweite Scan ist in Abb. 5.26 rechts dargestellt. Es ist zu erkennen, daß vier Spots mit Einsatzspannungen zwischen 100 V bis 300 V stark emittieren. Die gescannte Fläche war vor den Scans zu einem großen Teil mit KNR bedeckt und wies eine Morphologie auf, die vergleichbarer war mit dem Bereich, der durch die SEM-Aufnahme in Abb. 5.26 links wiedergegeben wird.

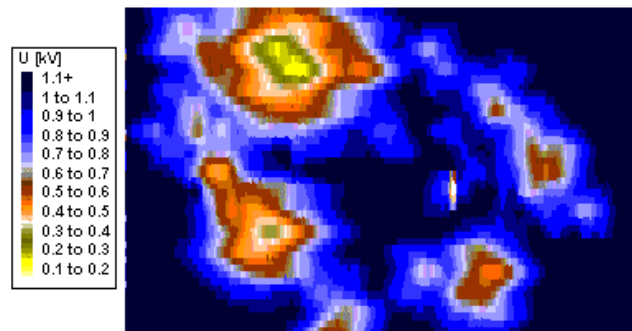
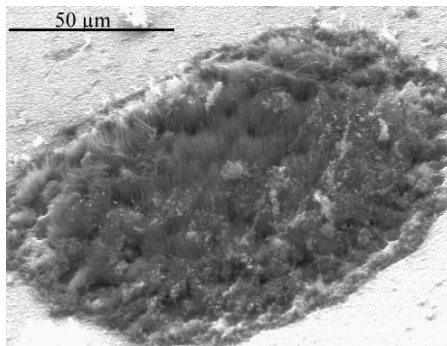


Abb. 5.26 SEM-Aufnahme (links) über einen repräsentativen "unberührten" Probenbereich. U-Map (rechts) über eine KNR-Bündel enthaltende Fläche von  $500 \times 350 \mu\text{m}^2$ . Das Adaption wurde bei einem mittleren Elektrodenabstand von 40  $\mu\text{m}$  sowie einem Schwellenstrom von 20 nA durchgeführt und als Anode wurde eine  $\varnothing$  ca. 10  $\mu\text{m}$  Wolframspitze benutzt..

Während der U-Scans, bei denen ein Schwellenstrom von 20 nA verwendet wurde, traten mehrere Überschläge auf, durch die ein Großteil der Nanoröhren zerstört wurde. In Abb. 5.27 links ist die SEM-Aufnahme der Probenfläche nach den zwei Scans dargestellt. Lediglich einige kleinere, in der SEM-Aufnahme hell erscheinende Spots, erwiesen sich als stabil und emittierten weiterhin stark. Fünf solcher Spots wurden mittels SEM mit höherer Auflösung untersucht und bestanden offensichtlich aus einem Gemisch aus KNR- und diamantähnlichen Strukturen, wie in Abb. 5.27 rechts anhand einer SEM-Aufnahme exemplarisch dargestellt ist.

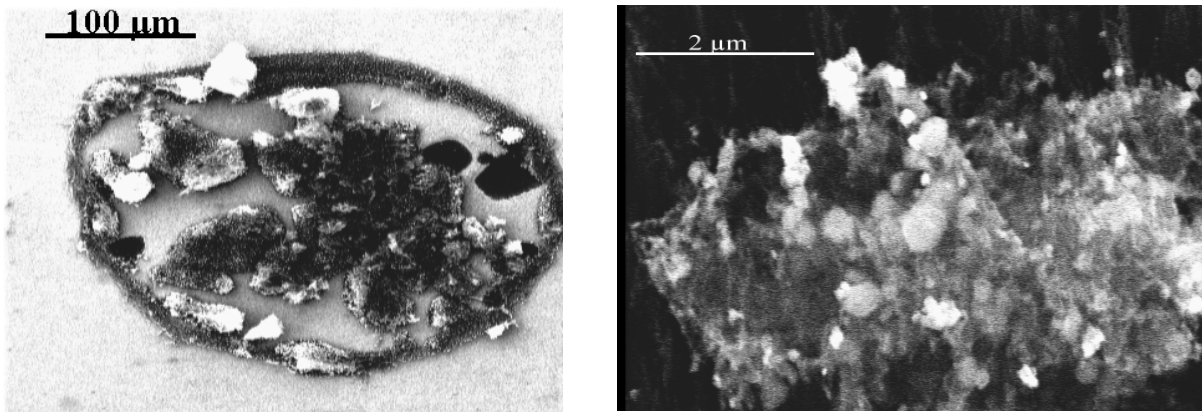


Abb. 5.27 SEM-Aufnahmen des mittels U-Adaption (Abb. 5.26) charakterisierten Bereichs auf der KNR-Probe (links) und, mit höherer Auflösung, einer auch nach dem Scan stabil emittierenden Struktur mit einer Einsatzfeldstärke von  $5.6 \text{ V}/\mu\text{m}$ .

### 5.3.3 Diskussion

In diesem Kapitel werden zunächst die in Wuppertal erzielten Resultate mit Ergebnissen an KNR, die von anderen Autoren untersucht wurden, verglichen. Dann wird die Anwendungstauglichkeit des Materials beurteilt.

In Tabelle 5.4 sind die Einsatzfeldstärke, die maximale Stromdichte und der Fowler-Nordheim Parameter  $\beta$  aufgelistet, die an KNR in Wuppertal bzw. von ausgewählten Gruppen gemessenen wurden. Außerdem sind dort die Autoren, die verwendete Anodengröße und einige Details zu den jeweils charakterisierten KNR aufgelistet. Die in Wuppertal gemessenen  $E_{\text{on}} = 8.6 \text{ V}/\mu\text{m}$  bzw.  $\beta = 687$  sind mit den analysierten Werten der anderen Gruppen, die für  $E_{\text{on}}$  zwischen  $5 \text{ V}/\mu\text{m}$  und  $18 \text{ V}/\mu\text{m}$  und für  $\beta$  zwischen 450 und 2000 liegen, vergleichbar. Allerdings ist die maximal erreichte Stromdichte von  $1960 \text{ mA}/\text{mm}^2$  um mindestens den Faktor 490 höher als die, die von anderen Gruppen gemessen wird. Dies läßt sich damit erklären, daß in Wuppertal die Emissionseigenschaften von  $\mu\text{m}$ -großen Spots gemessen werden, im Gegensatz zu den anderen Gruppen, die typischerweise mm-große Anoden verwenden. Deshalb ist davon auszugehen, daß aufgrund der mangelhaften Uniformität der Emission, die mittels U-Adaption (s. Abb. 5.26) nachgewiesen wurde, nur wenige Spots bei einer integralen Messung emittieren. Letztlich kann so, in Übereinstimmung mit Ergebnissen von den Proben "Nanokristalliner Diamant auf flachem Substrat" (Kap. 5.1) bzw. "Nanokristalliner Diamant in einer graphitischen Matrix" (Kap. 5.2), auf relativ hohe Stromdichten von  $\mu\text{m}^2$ -Spots und relativ niedrige Stromdichten von  $\text{mm}^2$ - oder von  $\text{cm}^2$ -Flächen geschlossen werden.

Bei der Beurteilung des FEE-Mechanismus kann von einer Feldemission ausgegangen werden, da der spezifische Widerstand von KNR mit dem Widerstand des halbmolekularen Graphits zu vergleichen ist [254] und die  $I(E)$ -Kennlinie bei niedrigen Strömen einen Fowler-Nordheim-Charakter aufweist. Dieses Resultat stimmt mit den Ergebnissen der in Tabelle 5.4 aufgeführten Autoren überein. Die elektronenlimitierende Potentialbarriere ist demnach am Interface KNR-Vakuum lokalisiert. Die KNR weisen eine typischerweise Höhe von 10 bis  $20 \mu\text{m}$  und einen Radius von ca.  $20 \text{ nm}$  auf. KNR. Deshalb

kann der geometrische Feldüberhöhungsfaktor  $\beta \approx \text{Höhe}/\text{Radius}$  auf 500 bis 1000 abgeschätzt werden. Dieser kalkulierte Wert stimmt mit dem experimentell aus der Fowler-Nordheim-Formel gefitteten Mittelwert von 648 überein.

Autor	Material	$E_{on}$ [V/ $\mu\text{m}$ ]	$j_{Max}$ [mA/mm <sup>2</sup> ]	$\beta$	$\varnothing$ Anode
<i>Wuppertal</i>	<i>KNR-Bündel (Dichte: (10-20)/<math>\mu\text{m}^2</math>)</i>	8.6*	1960*	687*	3.5 $\mu\text{m}$
Walt A. de Heer et al. [255]	KNR-Film (Dichte: $\approx 1/\mu\text{m}^2$ )	$\approx 10$	$> 1$	1300	1 mm
P.G. Collins et al. [256]	KNR in Epoxid-Matrix	5	4	450-2500	3 mm
Q.H. Wang et al. [257]	KNR-Bündel ( $\varnothing 75 \mu\text{m}$ ) in Epoxid (Dichte $25/\mu\text{m}^2$ ) (+ Sauerstoff-Plasma.Behandl.)	5 (0.8)	/	/ (8000)	1.8 mm
Yu V. Gulyaev et al. [258]	KNR-Bündel	$\approx 18$	0.7	/	0.4-0.6 mm

\* gemessen von  $\mu\text{m}$ -großen Spots

*Tabelle 5.4 Einsatzfeldstärken  $E_{on}$ , maximal erreichbare Stromdichten  $j_{Max}$  und  $\beta$ -Parameter aus der Fowler-Nordheim-Formel sowie der Durchmesser  $\varnothing$  der verwendeten Anode für die von unterschiedlichen Autoren untersuchten KNR-Materialien.*

Hinsichtlich möglicher Anwendungsbereiche ist festzustellen, daß die KNR für FED- und HF-Anwendungen genügend stark über den gesamten Strombereich emittieren. Lokal können hohe Stromdichten bis  $2.8 \text{ mA/mm}^2$  reproduzierbar erreicht werden. Die Uniformität der hier untersuchten Probe ist sowohl für FED- als auch für HF-Anwendungen mangelhaft, wie anhand des U-Maps (Abb. 5.26 links) gezeigt wurde. Im ersten Fall würde dieser Mangel zu unterschiedlich hellen Pixeln in einem Display führen, im zweiten Fall zu einer deutlich zu geringen integralen Maximalstromdichte. Durch ein Strom-Processing mit hohen Strömen kann oftmals eine Stabilisierung erreicht werden, so daß danach lokale Stromdichten bis  $100 \text{ A/cm}^2$  reproduzierbar erreicht werden können. Allerdings kann dieses "Processing" auch zu einer Zerstörung der Strukturen führen und ist somit nur bei "stabilen" KNR-Bündeln geeignet. Stabil emittierende KNR-Strukturen sind offenbar in einer "schützenden" Diamant- oder diamantähnlichen Matrix eingebettet (s. Abb. 5.27 rechts). Dieses Ergebnis stimmt mit den Resultaten anderer Gruppen überein. Sowohl P.G. Collins et al. [256] als auch Q.H. Wang et al. [257] erreichten eine Stabilisierung der KNR durch eine dielektrische Epoxid-Matrix.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß für zukünftige Anwendungen die Deposition von homogenen KNR in eine schützende, dielektrische Matrix erforderlich scheint.

## Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die feldinduzierte Elektronenemission (FEE) von Diamantfilmen und ausgewählten Kohlenstoff-Nanostrukturen mit einem Feldemissionsrastermikroskop (FERM) untersucht. Um die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen zu ermöglichen, wurde die maximale Ortsauflösung des FERMs von bisher 2-3  $\mu\text{m}$  auf 100 nm erhöht. Dies wurde mit neuen Rastermethoden und der Erweiterung des FERMs in mehreren Bereichen erreicht: Durch den Einbau eines xyz-Piezotranslatorblocks wurde die Reproduzierbarkeit des vorher nur mechanisch gesteuerten Rasterverfahrens in xy-Richtung von bisher 1  $\mu\text{m}$  auf 4 nm erhöht. Zur Steuerung des z-Piezotranslators wurde eine neue PID-Regelung installiert. Dadurch wurde eine neue Rastermethode ermöglicht, bei der der Elektrodenabstand bei konstanter Spannung so adaptiert wird, daß der FEE-Strom konstant bleibt. Es wurde eine neue Hochspannungsversorgung für beide (bisher nur positive) Polaritäten installiert. Rastermessungen mit positiv gepolter Wolframspitze ermöglichen die Abbildung von FEE-Eigenschaften. Bei negativ gepolter Wolframspitze wird dagegen nur die Topographie abgebildet. Zur Aufnahme und Darstellung der Daten aus den Rastermessungen wurde ein kommerziell erhältliches Programm in Zusammenarbeit mit dem Hersteller an das FERM angepaßt. Eine neue Dämpfung mit luftgefüllten Schläuchen zwischen der Meßapparatur und dem Laborboden reduziert störende Gebäudeschwingungen und erlaubt eine Reduzierung des Elektrodenabstands von bisher 1  $\mu\text{m}$  auf 50 nm. Wolframanoden können nun mit Spitzenradien von 20 nm statt bisher einigen 100 nm reproduzierbar und mit geringem Zeitaufwand hergestellt werden. Dies wurde durch eine neue Elektronik zur Kontrolle des elektrochemischen Ätzverfahrens erreicht. Außerdem kann die bisher verwendete Rastermethode (mit einer adaptierten Spannung bei konstantem Elektrodenabstand und konstantem Strom) nun auch bei deutlich reduzierten Elektrodenabständen durchgeführt werden. Dies erlaubt die neue PID-Regelung, die Spannungen bis zu wenigen V statt bisher mindestens 300 V ermöglicht. Zudem können, durch eine Erweiterung des FERMs mit einer Heizfolie, Messungen bei Proben Temperaturen zwischen 20°C und 100°C durchgeführt werden.

Das Hauptziel dieser Arbeit war die Erforschung der Mechanismen der FEE von Diamantschichten, um vakuummikroelektronische Anwendungen auf Diamantkathodenbasis zu ermöglichen. Dazu wurden neun qualitativ hochwertige, undotierte CVD-Diamantfilme untersucht. Die Schichten wiesen Dicken von 3.2  $\mu\text{m}$  bis 27.5  $\mu\text{m}$  auf und waren auf unterschiedlich stark p- und n-dotierten Silizium-Substraten deponiert. Messungen im Elektrodenkontakt zeigten zunächst, daß Diamantschichten sowohl elektrisch leitende als auch isolierende Oberflächenbereiche aufweisen können. Durch Messungen bei einem Elektrodenabstand von einigen  $\mu\text{m}$  wurde ermittelt, daß isolierende Bereiche mit einer durchschnittlichen Einsatzfeldstärke  $E_{\text{on}}(I=5 \text{ nA})$  von ca. 270 V/ $\mu\text{m}$  und durchschnittlichen lokalen Maximalstromdichte  $j_{\text{Max}} > 1 \text{ A/mm}^2$  im Vergleich zu leitenden Bereichen mit  $E_{\text{on}} = 574 \text{ V}/\mu\text{m}$  und Entladungen ab Stromdichten von  $j > \text{mA/mm}^2$  deutlich stärker und stabiler emittieren. Ein 30-minütiges Tempern von Diamantfilmen bei 300°C führte zu isolierenden Oberflächen.



Zur Identifizierung des FEE-Mechanismus wurde vorausgesetzt, daß der FEE-Strom zwischen Substrat und Vakuum durch eine Barriere limitiert werden muß, deren Charakter das Emissionsverhalten bestimmt. Auf allen getemperten Diamantschichten wurden  $I(U)$ -Kennlinien bei unterschiedlichen Elektrodenabständen zwischen  $0\ \mu\text{m}$  und  $7\ \mu\text{m}$  ermittelt. Es wurden grundsätzlich exponentiell verlaufende  $I(U)$ -Abhängigkeiten gemessen. Eine FEE-limitierende Barriere an der Grenzfläche Diamant-Vakuum ist deshalb auszuschließen. In diesem Fall würde die hypothetische, limitierende Barriere mit ihrem exponentiellen  $I(U)$ -Charakter durch den Elektrodenkontakt in eine Diamant-Wolframanode-Barriere mit veränderter Kennlinie modifiziert werden.

Zur Klärung des Transportmechanismus der Elektronen vom Substrat bis zur Diamantoberfläche wurden Messungen im Elektrodenkontakt durchgeführt. Von allen getemperten Schichten wurden für beide Spannungspolaritäten annähernd identische, exponentiell verlaufende  $I(U)$ -Kennlinien gemessen. Deshalb konnte darauf geschlossen werden, daß der Strom durch die Diamantschicht limitiert wurde. Zur Identifizierung des Transportmechanismus bis zur Grenzschicht Diamant-Vakuum wurden die  $I(U)$ -Kennlinien im Elektrodenkontakt an zwei Stellen auf einer getemperten, ca.  $7\ \mu\text{m}$ -dicken Diamantschicht bei unterschiedlichen Temperaturen aufgenommen. Bei Stromdichten von  $0.005\ \text{mA}/\text{mm}^2$  bis  $5\ \text{mA}/\text{mm}^2$  wurde ein Poole-Frenkel-Transport nachgewiesen. Bei diesem Leitungstyp "hüpfen" Elektronen aufgrund einer thermischen Aktivierung über die Potentialbarriere, die zwischen zwei benachbarten Traps durch die Überlappung ihrer Coulombbarrieren entsteht. Der Nachweis eines Poole-Frenkel-Mechanismus bei den Diamantschichten, die kalkulierten Trapdichten von  $7.1 \cdot 10^{18}/\text{cm}^3$  und die kalkulierten Ionisierungsenergien von  $0.62\ \text{eV}$  ( $\pm 0.18\ \text{eV}$ ) stimmen mit den Ergebnissen anderer Autoren überein.

Auf eine Poole-Frenkel-limitierte FEE kann letztlich geschlossen werden, wenn die beiden Ergebnisse aus den Messungen im Kontakt und im Nichtkontakt berücksichtigt werden, d.h. daß eine Poole-Frenkel-limitierte Leitung vom Substrat bis zur Grenzschicht Diamant-Vakuum vorliegt, und daß die FEE-limitierende Barriere nicht an der Grenzschicht Diamant-Vakuum vorliegen kann. Unter Beachtung der erforderlichen Vakuumfeldstärken von ca.  $400\ \text{V}/\mu\text{m}$  für Stromdichten von  $5\ \text{mA}/\text{mm}^2$  konnte außerdem auf eine Emission von Elektronen aus Trapzuständen nahe des Leitungsbandminimums geschlossen werden. Zur Erklärung der FEE von getemperten,  $\mu\text{m}$ -dicken Diamantschichten kann deshalb folgendes Modell vorgeschlagen werden: Elektronen werden zunächst vom Silizium-Substrat via Feldemission in die Trapzustände des Diamants injiziert. Der für die FEE limitierende Ladungstransport bis zur Grenzschicht Diamant-Vakuum erfolgt durch die Poole-Frenkel-Leitung. An der Grenzschicht Diamant-Vakuum können die Elektronen aus den Traps leicht ins Vakuum emittiert werden.

Eine für den Einsatz als Flachkathode in Feldemissionsdisplays erforderliche Verringerung der Feldstärken könnte durch den Einbau von "flachen" Donatoren erreicht werden. Die dazu in dieser Arbeit durchgeführten Berechnungen ergaben, daß die erforderlichen Stromdichten von  $100\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$  bei Feldern  $< 10\ \text{V}/\mu\text{m}$  durch den Einbau von Traps mit energetischen Abständen  $\leq 0.4\ \text{eV}$  zum Leitungsbandminimum erreicht werden könnten. Phosphor wäre dafür möglicherweise ein geeigneter

Donator. Sein Einbau in den Diamant wird gegenwärtig erforscht. Es ist deshalb festzustellen, daß die Herstellung von stark, stabil und uniform emittierenden Diamantschichten ein besseres Verständnis hinsichtlich seiner Dotierung erfordert und deshalb erst mittel- bis langfristig zu erwarten ist. Dagegen eignen sich zur Herstellung von stark und stabil emittierenden Mikrostrukturen, Diamantbeschichtungen mit einer geringen (sub- $\mu\text{m}$ -) Dicke bereits heute. In diesem Fall wird das elektrische Feld in der gesamten Schicht durch die Geometrie der Mikrostruktur überhöht. Dies sollte zu einer starken FEE aus einer schützenden Diamantschicht führen.

Im letzten Teil der Arbeit wurde die Tauglichkeit von elektrophoretisch deponiertem nanokristallinen Diamant (ND) sowohl auf Silizium-Mikrospitzen als auch auf flachen Silizium-Substraten, nanokristallinem Diamant in einer Graphitmatrix und Kohlenstoff-Nanoröhren für Anwendungen untersucht. Gemessen wurden die Uniformität der Emission,  $E_{\text{on}}(I = 5 \text{ nA})$ , die  $I(E)$ -Kennlinien und deren Reproduzierbarkeit sowie die Maximalstromdichte  $j_{\text{Max}}$ .

Die ND-beschichteten Si-Mikrospitzen mit einer Höhe von ca.  $100 \mu\text{m}$ , einem Spitzenradius von ca.  $20 \text{ nm}$  und einer Anzahldichte von  $3900/\text{mm}^2$  erscheinen als Kathodenmaterial für Feldemissionsdisplays (FEDs) interessant, da sie reproduzierbare Stromdichten bis  $1.9 \text{ mA}/\text{mm}^2$  über  $\text{mm}^2$ -große Bereiche ermöglichten und ab  $E_{\text{on}}(5 \text{ nA})$  von  $4.5 \text{ V}/\mu\text{m}$  mit einer Fowler-Nordheim-ähnlichen  $I(E)$ -Kennlinie emittierten. Durch Rastermessungen wurde ermittelt, daß etwa  $40 \%$  der Spitzen in einer Diodenkonfiguration signifikant zum Gesamtstrom beitragen. Aufgrund der guten Uniformität der Spitzen ist die Maximalstromdichte nahezu unabhängig von der Anodenfläche und letztlich durch den Maximalstrom der einzelnen Spitzen von ca.  $1 \mu\text{A}$  begrenzt. Höhere Ströme führen zu einem Abstumpfen der stark emittierenden, also schärfsten und/oder höchsten Spitzen und so zu einer Angleichung der Emissionseigenschaften.

Für elektrophoretisch deponierten nanokristallinem Diamant wurden ein  $E_{\text{on}}(5 \text{ nA})$  von  $203 \text{ V}/\mu\text{m}$  und hohe  $j_{\text{Max}}$  von ca.  $150 \text{ mA}/\text{mm}^2$  gemessen. Oberhalb der oben angegebenen Maximalströme wurden an beiden Materialien Lichtbogenentladungen zwischen Anode und Probe beobachtet, die eine Zerstörung eines Schichtbereichs bis zum Substrat in der Größe der Anode bewirkten.

Nanokristalliner Diamant in einer graphitischen Matrix (NDGM) zeigte in drei unterschiedlichen Bereichen Emission ab  $E_{\text{on}}(5 \text{ nA})$  von  $55 \text{ V}/\mu\text{m}$ ,  $79 \text{ V}/\mu\text{m}$  und  $121 \text{ V}/\mu\text{m}$ . Die  $E_{\text{on}}$ -Werte waren um so niedriger, je spitzer und rauher die Morphologie der Strukturen auf einer mikroskopischen Skala waren. Dieses Ergebnis läßt sich dadurch erklären, daß spitze Strukturen offenbar zu einer geometrischen Überhöhung der Feldemission führen. Dieses Resultat stimmt mit den Ergebnissen anderer Autoren überein. Die Ströme bzw.  $j_{\text{Max}}$  von  $\mu\text{m}$ -großen Spots betragen ca.  $9 \mu\text{A}$  bzw.  $5 \text{ mA}/\text{mm}^2$ .

Sowohl für elektrophoretisch deponierten ND als auch für NDGM wiesen Rastermessungen nur wenige, signifikant emittierende Spots über  $\text{mm}^2$ -große Flächen nach. Damit lassen sich die geringen integralen Maximalstromdichten von einigen  $\mu\text{A}/\text{mm}^2$  erklären, die bei Verwendung  $\text{mm}$ -großen Anoden ermittelt wurden. Aufgrund der hohen Einsatzfeldstärken und der mangelhaften Uniformität eignen sich die beiden nanokristallinen Diamantbeschichtungen auf flachen Substraten nicht für Anwendungen.



Kohlenstoff-Nanoröhren (KNR) mit einer Höhe von 10 bis 20  $\mu\text{m}$  und einem Radius von ca. 20 nm wurden in einzelnen, voneinander isolierten Bündeln mit einem Durchmesser von 10 bis 100  $\mu\text{m}$  auf einem Silizium-Substrat abgeschieden. Die KNR zeigten ein geringes  $E_{\text{on}}(5 \text{ nA})$  von 8.6 V/ $\mu\text{m}$  aufgrund ihrer feldüberhöhenden Struktur. Die Maximalstromdichten von  $\mu\text{m}$ -großen Spots betragen ca. 2 mA/mm<sup>2</sup>. Durch höhere Stromdichten wurden die KNR zerstört. Die Fowler-Nordheim-artigen Kennlinien lassen auf einen Feldemissions-Mechanismus schließen. Ein "Processing" mit hohen Strömen führte zu einer Steigerung der lokalen Maximalstromdichte auf 10 mA/mm<sup>2</sup> bei denjenigen KNR, die in einer stabilisierenden diamantähnlichen Matrix eingebettet waren. Mit Rastermessungen wurde eine für Anwendungen ungenügende Uniformität nachgewiesen, die offensichtlich durch die unterschiedliche Länge der KNR verursacht wird. Deshalb emittieren nur wenige Spots signifikant über mm<sup>2</sup>-große Flächen. Für Anwendungen sollten KNR deshalb homogen in einer schützenden, dielektrischen Matrix abgeschieden werden.

## Danksagung

Es ist mir eine Freude, mich an dieser Stelle bei allen Kollegen, Freunden und Betreuern bedanken können. Mein besonders herzlicher Dank gilt Herrn Prof. Dr. Müller für sein in mich gesetztes Vertrauen. Durch seine Erfahrung in wissenschaftlichen und organisatorischen Bereichen, seine Bereitschaft, mich selbständig und mit viel Eigenverantwortung arbeiten zu lassen und durch seine Diskussionsbereitschaft hat er wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Großer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Piel, der das Feldemissionsexperiment in Wuppertal ins Leben gerufen hat und maßgeblich an der Schaffung der für diese Arbeit notwendigen Bedingungen beteiligt war.

Bei allen Mitgliedern der Feldemissionsgruppe bedanke ich mich für die freundschaftliche, engagierte und von Teamgeist geprägte Zusammenarbeit. Mein Vorgänger Thomas Habermann stand mir stets mit seiner Diskussionsbereitschaft und im Kampf mit der EDV zur Seite. Mein Nachfolger Bernd Günther und, im Rahmen ihrer Diplomarbeit, Dirk Nau, Klaus Theunissen und Frank Kaldasch, leisteten wichtige experimentelle Beiträge zu dieser Arbeit.

Bei Jahan Pouryamout, der wesentlich zum guten Arbeitsklima beigetragen hat, möchte ich mich herzlich für seine große Hilfsbereitschaft in technischen Fragen bedanken.

Ausdrücklich bedanken möchte ich mich bei Matthias Schreck (Universität Augsburg) für die fruchtbare Zusammenarbeit. In diesem Zusammenhang gilt großer Dank ebenfalls K.-H. Thürer (Universität Augsburg), V. Raiko (*fmt*), M. Stammer (Universität Nürnberg-Erlangen) und V.V. Zhirnov (Institute of Crystallographie).

Für die Kathodolumineszenzmessungen möchte ich mich schließlich noch bei Dr. R. Heiderhoff und Dr. R.-M. Cramer (Fachbereich Elektrotechnik) bedanken.

Herzlich bedanken möchte ich mich bei Conny Beumker und Nico Pupeter, die intensiv Korrektur gelesen haben.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Projekt MU 710/4-1, im Rahmen eines internationalen Projektes zur Herstellung superharter Materialien unterstützt.

## Literaturverzeichnis

- [1] V.A. Solntsev, Proc. 12th Intern. Vac. Microelectronics Conf., Darmstadt, 210 (1999).
- [2] K. Yokoo, Proc. 12th Intern. Vac. Microelectronics Conf., Darmstadt, 206 (1999).
- [3] Yu.B. Aizenberg, Yu.V. Gulyaev, V.F. Yelesin, N.I. Sinitsyn, A.L. Suvorov, Yu.P. Timofeyev, V.A. Solntsev, Proc. 12th Intern. Vac. Microelectronics Conf., Darmstadt, 344 (1999).
- [4] D. Nicolaescu, V. Filip, F. Okuyama, Rev. Sci. Instrum. 68 (12), 4615 (1997).
- [5] K. Uemura, S. Kanemaru, J. Itoh, Jpn. J. Appl. Phys. 36, 7754 (1997).
- [6] G.N. Fursey, L.A. Shirochin, Proc. 11th Intern. Vac. Microelectronics Conf., Asheville, USA, 142 (1998).
- [7] E.I. Givargizov, V.V. Zhirnov, N.N. Chubun, A.B. Veronin, J. Vac. Sci. Technol. B 15, 442 (1997).
- [8] 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. 11th Intern. Vac. Microelectronics Conf., Asheville, USA, 178 (1998).
- [9] H. Pearce-Percy, F. Abboud, R. Garcia, M. Mankos, J. Vac. Sci. Technol. B 15, 2754 (1997).
- [10] T. Sakai, T. Ono, K. Nakayama, H. Ohashi, Proc. 11th Intern. Vac. Microelectronics Conf., Asheville, USA, 145 (1998).
- [11] C.A. Spindt, J. Appl. Phys. 39(7), 3504 (1968).
- [12] J. Ghrayeb, T.W. Jackson, R. Daniels, D.G. Hopper, Proc. of the Spie 3057, 237 (1997).
- [13] C.A. Spindt, C.E. Holland, A. Rosengreen, I. Brodie, IEEE Trans. Electron Devices 38 (10), 2355 (1991).
- [14] G. Thomas, Physics World, 29 (6/97).
- [15] V.V. Zhirnov, Proc. 10th Intern. Vac. Microelectronics Conf., Kyoungju, Korea, 485 (1997).
- [16] 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. 4th. on Asian Symp Information Display, 137 (1997).
- [17] A.P. Burden, H.E. Bishop, M. Brierley, C. Hood, P.G.A. Jones, W. Lee, R.J. Riggs, V.L. Shaw, R.A. Truck, Proc. 12th Intern. Vac. Microelectronics Conf., Darmstadt, 62 (1999).
- [18] I. Brodie, Proc. 10th Intern. Vac. Microelectronics Conf., Kyoungju, Korea, 1 (1997).
- [19] F. Charbonnier, Proc. 10th Intern. Vac. Microelectronics Conf., Kyoungju, Korea, 7 (1997).
- [20] H. Kim, B.K. Ju, J. Jang, M.H. Oh, Proc. 12th Intern. Vac. Microelectronics Conf., Darmstadt, 42 (1999).
- [21] S.A. Bukesov, A.V. Streltsov, S.V. Ovchinnikov, Proc. 12th Intern. Vac. Microelectronics Conf., Darmstadt, 38 (1999).
- [22] J.M. Kim, N.S. Lee, J.E. Jung, H.W. Lee, J. Kim, Y.J. Park, S.N. Cha, J.W. Kim, J.H. Choi, N.S. Park, J.E. Jang, S.S. Hong, Y.W. Jin, I.T. Han, S.Y. Jung, Proc. 12th Intern. Vac. Microelectronics Conf., Darmstadt, Vortrag, (1999).
- [23] D. Hong, M. Aslam, Proc. 7th Intern. Vac. Microelectronics Conf., Grenoble, 96 (1994).
- [24] C. Xie, C.N. Potter, R.L. Fink, C. Hilbert, A. Krishnan, D. Eichmann, Proc. 7th Intern. Vac. Microelectronics Conf., Grenoble, 229 (1994).
- [25] Proc. 12th Intern. Vac. Microelectronics Conf., Darmstadt (1999).
- [26] K.S. Choi, S. J. Lee, J.M. Kim, C.W. Kim, J.W. Nam, J.S. Choi, H.G. Yang, Proc. 12th Intern. Vac. Microelectronics Conf., Darmstadt, 32, (1999).

- [27] E.I. Givargizov, V.V. Zhirnov, A.V. Kuznetsov, P.S. Plekhanov, *J. Vac. Sci. Technol. B* 14 (3), 2030, (1996).
- [28] A. Göhl, Diplomarbeit, Bergische Universität Wuppertal, WU D 96-05 (1996).
- [29] T. Habermann, Dissertation, Bergische Universität Wuppertal, WUB-DIS 98-18.
- [30] K.H. Bayliss, R.V. Latham, *Proc. R. Soc. Lond. A* 403, 285 (1986).
- [31] M.W. Geis, J.C. Twichell, T.M. Lyszczarz, *J. Vac. Sci. Technol B* 14 (3), 2060 (1996).
- [32] C. Wang, A. Garcia, C. Ingram, M. Lake, E. Kordesch, *Electronic Letters* 27 (16), 1459 (1991).
- [33] N.S. Xu, Y. Tzeng, R.V. Latham, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 26, 1776 (1993).
- [34] N.S. Xu, Y. Tzeng, R.V. Latham, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 27, 1988 (1994).
- [35] Proc. 9th Intern. Vac. Microelectronics Conf., St. Petersburg, (1996).
- [36] Proc. 10th Intern. Vac. Microelectronics Conf., Kyoungju, Korea, (1997).
- [37] Proc. 8th Intern. Vac. Microelectronics Conf., Portland, Oregon, USA, (1995).
- [38] L. Bergmann, Schäfer, *Festkörperphysik*, 133, de GruyterVerlag, , Berlin (1992).
- [39] Ch. Weißmantel, C. Hamann, *Grundlagen der Festkörperphysik*, 89, Barth Verlag, Heidelberg 1995.
- [40] H. Hofschulz, J.W. Otto, H. Eickenbusch, *Technologieanalyse Nanoröhren*, VDI Technologiezentrum Physikalische Technologien, Düsseldorf, (1998).
- [41] H. Kroto, J. Heath, S. O'Brien, R. Curl, R. Smalley, *Nature* 318, 162 (1985).
- [42] W. Krätschmer, L. Lamb, K. Fostiropoulos, D. Huffman, *Nature* 347, 354 (1990).
- [43] S. Iijima, *Nature* 354, 56 (1991).
- [44] B. Kessler, *Schriften des Forschungszentrums Jülich, Materie und Material Band 1*, ISBN 3-89336-217-7, D4.3 (1998).
- [45] J.E. Field, *The Properties of Natural and Synthetic Diamond*, 667-701, Acad. Press, London (1992).
- [46] V.V. Zhirnov, J.J. Hren, *Mat. Res. Soc. Bulletin* 23(9), 42 (1998).
- [47] R. Messier, A. R. Badzian, T. Badzian, K. E. Spear, P. Bachmann, R. Roy, *Thin Solid Films*, 153, 1 (1987).
- [48] R. Sauer, *Phys. Bl.* 51 (5), 399 (1995).
- [49] C. Ronning, Dissertation, Universität Konstanz (1996).
- [50] P. Koblinski, D. Wolf, F. Cleri, S.R. Phillpot, H. Gleiter, *MRS Bulletin* 23(9), 36 (1998).
- [51] D.L. Pappas, K.L. Saeger, J. Bruley, W. Krakow, J.J. Cuomo, T. Gu, R.W. Collins, *J. Appl. Phys.* 71, 5675 (1992).
- [52] S.R.P. Silva, Shi Xu, B.K. Tay, H.S. Tan, H.-J. Scheibe, M. Chhowalla, W.I. Milne, *Thin Solid Films*, 290-291, 317 (1996).
- [53] M. Seal, "The Properties of Natural and Synthetic Diamond", 607-633, Acad. Press, London (1992).
- [54] H.E. Hintermann, A.K. Chattopadhyay, *Annals of the CIRP* 42(2), 769 (1993).
- [55] T. Nakahara, N. Fujimori, *Mat Res Innovat* 1, 38 (1997).
- [56] J.T. Glass, B.A. Fox, D.L. Dreifus, B.R. Stoner, *Mat. Res. Soc. Bulletin* 23(9), 49 (1998).
- [57] G.T. Mearini, I.L. Krainsky, Y.X. Wang, J.A. Dayton, R. Ramesham, M.F. Rose, *Thin Solid Films* 253, 151 (1994).
- [58] B.V. Spitsyn, L.L. Bouilov, B.V. Derjaguin, *J. Cryst. Growth* 52, 219 (1981).
- [59] J.E. Butler, H. Windischmann, *MRS Bulletin* 23(9), 22 (1998).

- [60] J.T. Wang, Y.Z. Wan, Z. J. Liu, H. Wang, D.W. Zhang, Z.Q. Huang, *Mat. Lett.* 33, 311 (1998).
- [61] M. Schreck, B. Stritzker, *Phys. Stat. Sol.* 154, 197 (1996).
- [62] P. Alers, W. Hänni, H.E. Hintermann, *Diamond Rel. Mater.* 2, 393 (1992).
- [63] N. Lee, A. Badzian, *Diamond and Related Materials* 6, 130 (1997).
- [64] W.J.P. van Enkevort, G. Janssen, W. Vollenberg, L.J. Giling, *J. Cryst. Growth* 148, 365 (1995).
- [65] A.M. Stoneham, I.J. Ford, P.R. Chalker, , *MRS Bulletin* 23(9), 28 (1998).
- [66] R. Stöckel, R. Graupner, K. Janischowsky, S. Xu, J. Ristein, M. Hundhausen, L. Ley, *Diamond Rel. Mater.* 2, 1467 (1998).
- [67] R. Stöckel, M. Stammler, K. Janischowski, L. Ley, M. Albrecht, H.P. Strunk, *J. Appl. Phys.* 83(1), 531 (1998).
- [68] C. Findeling-Dufour, A. Gicquel, *Thin Solid Films* 308-309, 178 (1998).
- [69] Y.K. Kim, Y.S. Han, J.Y. Lee, *Diamond Rel. Mater.* 7, 96 (1998).
- [70] K. Hayashi, S. Yamanaka, H. Watanabe, T. Sekiguchi, H. Okushi, K. Kajimura, *J. Cryst. Growth* 183, 338 (1998).
- [71] M. Schreck, M. Roll, B. Stritzker, Vortrag, (trinationales) D-A-CH-Kolloquium zur Synthese superharter Materialien, Giengen (1998).
- [72] X. Jiang, K. Schiffmann, C.P. Klages, D. Wittdorf, C.L. Jia, K. Urban, W. Jäger, *J. Appl. Phys.* 83(5), 2511 (1998).
- [73] S. Delclos, D. Dornignac, F. Philipp, F. Silva, A. Gicquel, *Diamond Rel. Mater.* 7, 222 (1998).
- [74] M. Fanciulli, T.D. Moustakas, *Physical Review B* 48(20), 14982 (1993).
- [75] A.M. Stoneham, *The Properties of Natural and Synthetic Diamond*, 3-35, Acad. Press, London (1992).
- [76] C.A. Brookes, *The Properties of Natural and Synthetic Diamond*, 515-547, Acad. Press, London (1992).
- [77] J. Michler, J. Stiegler, Y. von Kaenel, P. Moeckli, W. Dorsch, D. Stenkamp, E. Blank, *J. Cryst. Growth* 172, 404 (1997).
- [78] C. Wang, A. Hatta, N. Jiang, J. Won, T. Ito, A. Hiraki, Z. Jin, G. Zou, *Thin Solid Films* 308-309, 279 (1997).
- [79] Y. Sato, M. Kamo, " *The Properties of Natural and Synthetic Diamond*", 423-467, Acad. Press, London (1992).
- [80] S.H. Kim, Y.S. Park, W.S. Yun, J.-W. Lee, *J. Cryst. Growth* 180, 198 (1997).
- [81] J. Robertson, M.J. Rutter, *Diamond Rel. Mater.* 7, 620 (1998).
- [82] N. Pupeter, A. Göhl, T. Habermann, E. Mahner, G. Müller, H. Piel, Ph. Niedermann, W. Hänni, *J. Vac. Sci. Technol. B* 14 (3), 2056 (1996).
- [83] A.T. Collins, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. 162, 3 (1990).
- [84] M.W. Geis, J.C. Twichell, T.M. Lyszczarz, *J. Vac. Sci. Technol B* 14 (3), 2060 (1996).
- [85] T. Saito, M. Kameta, K. Kusakabe, S. Morooka, H. Maeda, T. Asano, *Diamond Rel. Mater.* 7, 560 (1998).
- [86] A.K. Kulkarni, K. Tey, H. Rodrigo, *Thin Solid Films* 270, 189 (1995).
- [87] E. Borch, M. Bruzzi, S. Pirollo, S. Sciortino, *Solid State Electronics* 42 (3), 429 (1998).
- [88] S. Schröppel, R. Hessmer, M. Schreck, B. Stritzker, *Proc. Mat. Res. Soc. Symp.* Nr. 416, 337 (1996).
- [89] C.E. Nebel, M. Stutzmann, F. Lacher, P. Koidl, R. Zachai, *Diamond Rel. Mater.* 7, 556 (1998).
- [90] R.J. Graham, T.D. Moustakas, M.M. Disko, *J. Appl. Phys.* 69 (5), 3212 (1991).

- [91] B. G. Jacobi, A.R. Badzia, T. Badzian, , J. Appl. Phys. 69 (3), 1643 (1991).
- [92] J. Ristein, W. Stein, L. Ley, Diamond Rel. Mat. 7, 627 (1998).
- [93] M. D. Winn, M. Rassing, Europhys. Letters 32 (1), 55 (1995).
- [94] B.B. Pate, P.M. Stefan, C. Binns, P.J. Jupiter, M.L. Shek, I. Lindau, W.E. Spicer, J. Vac. Sci. Technol B 19 (3), 349 (1981).
- [95] S. Evans, "The Properties of Natural and Synthetic Diamond", 181-212, Acad. Press, London (1992).
- [96] H.J. Looi, L.Y.S. Pang, A.B. Molloy, F. Jones, J.S. Foord, R.B. Jackman, Diamond Rel. Mat. 7, 550 (1998).
- [97] M. T. Schulberg, C.A. Fox, G.D. Kubiak, R.H. Stulen, J. Appl. Phys. 77 (7), 3484 (1995).
- [98] J. van der Weide, R.J. Nemanich, Phys. Rev. B 49 (19), 13629 (1994).
- [99] L. Bergmann, Schäfer, Festkörperphysik, 206-290, de GruyterVerlag, , Berlin (1992).
- [100] F.J. Himpsel, J.A. Knapp, A. VanVechten, D.E. Eastman, Physical Review B 20 (2), 624 (1979).
- [101] R. Helbig, Festkörperprobleme / Advances in Solid State Physics 36, 77-104, Vieweg Braunschweig (1997).
- [102] R. Graupner, J. Ristein, L. Ley, Surface Science 320, 201 (1994).
- [103] J.B. Cui, J. Ristein, L. Ley, subm. to Phys. Rev. Lett.
- [104] A. Hokazono, H. Kawarada, Jpn. J. Appl. Phys. 36, 7133 (1997).
- [105] Y. Mori, Y. Show, M. Deguchi, H. yagi, H. Yagyū, N. Eimori, T. Okada, A. Hatta, K. Nishimura, M. Kitabatake, T. Ito, T. Hirao, T. Izumi, T. Sasaki, A. Hirahi, Jpn. J. Appl. Phys. 32 (2), 987 (1993).
- [106] H.J. Looi, R.B. Jackman, J.S. Foord, Appl. Phys. Lett. 72(3), 353 (1998).
- [107] M.I. Landstrass, K.V. Ravi, Appl. Phys. Lett. 55 (10), 975 (1989).
- [108] H.J. Looi, L.Y.S. Pang, Y. Wang, M.D. Whitfield, R.B. Jackman, Diamond Rel. Mat. 7, 565 (1998).
- [109] A. Aleksov, Universität Ulm, Vortrag, (trinationales) D-A-CH-Kolloquium zur Synthese superharter Materialien, Giengen (1998).
- [110] J. van der Weide, R. J. Nemanich, J. Vac. Sci. Technol. B 10 (4), 1992.
- [111] Y. Mori, H. Kawarada, A. Hiraki, Appl. Phys. Lett. 58 (9), 940 (1991).
- [112] W. Mönch, Europhys. Lett. 27 (6), 479 (1994).
- [113] T. Tachibana, J.T. Glass, R.J. Nemanich, J. Appl. Phys. 73 (2), 835 (1993).
- [114] M. Aoki, H. Kawarada, Jpn. J. Appl. Phys. 33 (2), 708 (1994).
- [115] V. Venkatesan D.M. Malta, K. Das, A.M.Belu, J. Appl. Phys. 74 (2), 1179 (1994).
- [116] A. Göhl, T. Habermann, G. Müller, D. Nau, M. Wedel, M. Christ, M. Schreck, B. Stritzker, Diamond Rel. Mat. 7, 666 (1998).
- [117] T. Habermann, A.Göhl, D. Nau, M. Wedel, G. Müller, M. Christ, M. Schreck, B. Stritzker, J. Vac. Sci. Technol. B 16(2), 693 (1998).
- [118] W. Zhu, G.P. Kochanski, S. Jin, L. Seibles, D.C. Jacobson, M. McCormack, A.E. White, Appl. Phys. Lett. 67 (8), 1157 (1995).
- [119] A. Lamouri, Y. Wang, G.T. Mearini, I.L. Krainsky, J.A. Dayton, W. Mueller, J. Vac. Sci. Technol. B 14 (3), 2046 (1996).
- [120] J.D. Shovlin, M.E. Kordes, Appl. Phys. Lett. 65, 863 (1994).

- [121] T. Habermann, A. Göhl, G. Müller, N. Pupeter, H. Piel, B. Aschermann, V. Raiko, R. Spitzl, J. Engemann, Proc. 9th Intern. Vac. Microelectronics Conf., St. Petersburg, 258 (1996).
- [122] D. Hong, M. Aslam, J. Vac. Sci. Technol. B 13 (2), 427 (1995).
- [123] W.P. Kang, J.L. Davidson, M. Howell, B. Bhuvu, D. L. Kinser, D.V. Kerns, J. Vac. Sci. Technol. B 14 (3), 2068 (1996).
- [124] K. Okano, S. Koizumi, S. Ravi, P. Silva, G.A.J. Amaratunga, Nature 381, 140 (1996).
- [125] K. Okano, A. Hiraki, T. Yamada, S. Koizumi, J. Itoh, Ultramicroscopy 73, 43 (1998).
- [126] P.W. May, S. Höhn, W.N. Wang, N.A. Fox, Appl. Phys. Lett. 72 (17), 2182 (1998).
- [127] W. Zhu, G.P. Kochanski, S. Jin, L. Seibles, Appl. Phys. 78 (4), 2707 (1995).
- [128] O. Gröning, O.M. Küttel, P. Gröning, L. Schlapbach, Appl. Surf. Sci. 111, 135 (1997).
- [129] U. Hoffmann, A. weber, T. Löhken, C.P. Klages, C. Spaeth, F. Richter, Diamond Rel. Mat. 7, 682 (1998).
- [130] B.S. Satyanarayana, A. Hart, W.I. Milne, J. Robertson, Appl. Phys. Lett. 71 (10), 1, (1997)
- [131] M. W. Geis, J.C. Twichell, N.N. Efremov, K. Krohn, T.M. Lyszczarz, Appl. Phys. Lett. 68 (16), 2294 (1996).
- [132] N. Pupeter, A. Göhl, T. Habermann, E. Mahner, G. Müller, H. Piel, Ph. Niedermann, W. Hänni, J. Vac. Sci. Technol. B 14 (3), 2056 (1996).
- [133] N. Pupeter, Dissertation, Bergische Universität Wuppertal, WUB-DIS 96-16 (1996).
- [134] N. Pupeter, T. Habermann, A. Kirschner, E. Mahner, G. Müller, H. Piel, Appl. Surf. Sci. 94/95, 94 (1996).
- [135] G.A.J. Amaratunga, S.R.P. Silva, Appl. Phys. Lett. 68 (18), 2529 (1996).
- [136] V.V. Zhirnov, E.I. Givargizov, A.V. Kandidov, B.V. Seleznov, A.N. Alimova, J. Vac. Sci. Technol. B 15, 446 (1997).
- [137] K.R. Lee, K.Y. Eun, S. Lee, D.R. Jeon, Thin Solid Films 290-291, 171 (1996).
- [138] J. Liu, V.V. Zhirnov, G.J. Wojak, A.F. Myres, W.B. Choi, J.J. Hren, S.D. Wolter, M.T. McClure, B.R. Stoner, J.T. Glass, Appl. Phys. Lett. 65 (22), 2842 (1994).
- [139] V.V. Zhirnov, E.I. Givargizov, P.S. Plekhanov, J. vac. Sci. Technol. B 13 (2), 418 (1995).
- [140] E.I. Givargizov, J. Vac. Sci. Technol. B 13 (2), 414 (1995).
- [141] J. Liu, V.V. Zhirnov, G.J. Wojak, A.F. Myres, W.B. Choi, J.J. Hren, S.D. Wolter, M.T. McClure, B.R. Stoner, J.T. Glass, J. Vac. Sci. Technol. B 13 (2), 422 (1995).
- [142] V. Raiko, R. Spitzl, B. Aschermann, D. Theirich, J. Engemann, N. Pupeter, T. Habermann, G. Müller, Thin Solid Films 290-291, 190 (1996).
- [143] Proc. 11th Intern. Vac. Microelectronics Conf., Asheville, USA (1998).
- [144] PixTech, <http://www.pixttech.com>.
- [145] Candescent Technologies Corporation, , <http://www.candescent.com>.
- [146] A. Palevsky, J.R. Visinski, Proc. of the SPIE, 3057, 249 (1997).
- [147] H.F. Gray, Proc. of the SPIE 3057, 214 (1997).
- [148] O. Prache, Proc. of the SPIE 3057, 225 (1997).
- [149] L. Enze, Proc. 4th. on Asian Symp Information Display, 119 (1997).
- [150] K. Derbyshire, Solid State Technology, 54 (11/94).
- [151] H.P. Kistner, Funkschau, 25 (12/95).
- [152] N. Kumar, H. Schmidt, C. Xie, Solid State Technology, 71 (5/95).

- [153] J.D. Levine, *J. Vac. Sci. Technol. B* 14 (3), 2008 (1996).
- [154] J.H. Gwak, S.H. Park, S.J. Lee, J.E. Jang, J.E. Jung, J.M. Kim, N.S. Lee, Y.W. Yin, W.K. Yi, *Proc. 12th Intern. Vac. Microelectronics Conf.*, Darmstadt, 400 (1999).
- [155] S.Y. Jung, J.E. Jung, S.N. Cha, N.S. Park, I.T. Han, N.S. Lee, J.M. Kim, , *Proc. 12th Intern. Vac. Microelectronics Conf.*, Darmstadt, 64 (1999).
- [156] H. Vogel, *Physik*, Springer-Verlag Berlin, 14. Auflage, 409 (1982).
- [157] D.H. Priest, M.B. Shrader, *Proc. IEEE* 70 (11), 1318 (1982).
- [158] Y. Miyamoto, *Proc. 11th Intern. Vac. Microelectronics Conf.*, Asheville, USA, 134 (1998).
- [159] S.G. Bandy, C.A. Spindt, M.A. Hollis, W.D. Palmer, B. Goplen, E.G. Wintucky, *Proc. 11th Intern. Vac. Microelectronics Conf.*, Asheville, USA, 132 (1998).
- [160] L. Parameswaran, C.T. Harris, C.A. Graves, R.A. Murphys, M.A. Hollis, *Proc. 11th Intern. Vac. Microelectronics Conf.*, Asheville, USA, 136 (1998).
- [161] S. Tsuida, H. Imura, H. Makishima, H. Takemura, H. Fukui, S. Miyano, *Proc. 12th Intern. Vac. Microelectronics Conf.*, Darmstadt, 212 (1999).
- [162] A.I. Petrosyan, S.P. Morev, V.I. Rogovin, *Proc. 12th Intern. Vac. Microelectronics Conf.*, Darmstadt, 208 (1999).
- [163] I.L. Grigorishin, N.I. Mukhurov, I.F. Kotova, *Proc. 9th Intern. Vac. Microelectronics Conf.*, St. Petersburg, Russia, 589 (1996).
- [164] A.F. Myres, S.M. Camphausen, J.J. Cuomo, J.J. Hren, , *J.Vac. Sci. Technol. B* 14 (3), 2024, (1996).
- [165] K.C. Kao, W. Hwang, "Electrical Transport in Solids ", Pergamon Press, 90 (1981).
- [166] E.L. Murphy, R.H. Good, *Phys. Rev.* 102 (6), 1464 (1956).
- [167] J.G. Simmons, *J. Phys. D*4, 613 (1971).
- [168] R.H. Fowler, L. Nordheim, *Proc. Roy. Soc. London A* 119, 173 (1928).
- [169] L. Nordheim, *Z. Physik* 46, 833 (1928).
- [170] L. Nordheim, *Proc. Roy. Soc. London A*121, 626 (1928).
- [171] W. Schottky, *Z. Physik* 14, 63 (1923).
- [172] F.A. Padovanni, R. Stratton, *Solid State Electron.* 9, 695 (1966).
- [173] R. Stratton, *Proc. Phys. Soc. (London)* B68, 746 (1955).
- [174] R. Stratton, *Phys. Rev.* 125 (11), 67 (1961).
- [175] R. Stratton, *Phys. Rev.* 135 (3A), A794 (1964).
- [176] C. Bandis, B.B. Pate, *Phys. Rev. B* 52, 12056 (1995).
- [177] E.I. Givargizov, V.V. Zhirnov, A.N. Stepanova, E.V. Rakova, A.N. Kiselev, P.S. Plekhanov, *Appl. Surf. Sci.* 24, 8788 (1995).
- [178] K.H. Bayliss, R.V. Latham, *Proc. Roy. Soc. Lond. A* 403, 285 (1986).
- [179] P. Lerner, P.H. Cutler, N. Miskovsky, *J. Vac. Sci. Technol. B* 15(2), 398 (1997).
- [180] M.T. McClure, R. Schlessler, B.L. McCarson, Z. Sitar, *J. Vac. Sci. Technol. B* 15 (6), 2067 (1997).
- [181] R. Schlessler, M.T. McClure, B.L. McCarson, Z. Sitar, *Diamond Rel. Mat.* 7, 636 (1998).
- [182] R. Schlessler, M.T. McClure, W.B. Choi, J.J. Hren, Z. Sitar, *Appl. Phys. Lett.* 70, 1596 (1997).
- [183] M.W. Geis, N.N. Efremov, K.E. Krohn, J.C. Twichell, T.M. Lyszczarz, R. Kalish, J.A. Greer, M.D. Tabat, *Nature* 393, 431 (1998).



- [184] J.W. Glesener, A.A. Morrish, *Appl. Phys. Lett.* 69 (6), 785 (1996).
- [185] Private Mitteilung von M. Schreck, Universität Augsburg.
- [186] G. Dittmer, *Thin Solid Films* 9, 317 (1972).
- [187] C. Bandis, B.B. Pate, *Appl. Phys. Lett.* 69 (3), 366 (1996).
- [188] O. Groening, O.M. Kuettel, E. Schaller, P. Groening, L. Schlapbach, *Appl. Phys. Lett.* 69, 476 (1996).
- [189] D. Hong, M. Aslam, *Revue "Le Vide, les Couches Minces"*, N° 271, 96 (1994).
- [190] Z.-H. Huang, P.H. Cutler, N.M. Miskovsky, T.E. Sullivan, *Appl. Phys. Lett.* 65 (20), 2562 (1994).
- [191] Z.-H. Huang, P.H. Cutler, N.M. Miskovsky, T.E. Sullivan, *J. Vac. Sci. Technol. B* 13 (2), 526 (1995).
- [192] N.S. Xu, R.V. Latham, Y. Tzeng, *Electronics Letters* 29 (18), 1596 (1993).
- [193] F. Lacher, C. Wild, D. Behr, P. Koidl, *Diamond Rel. Mater.* 6, 1111 (1997).
- [194] P.W. May, S. Höhn, M.N.R. Ashfold, W.N. Wang, N.A. Fox, T.J. Davis, J.W. Steeds, *J. Appl. Phys.* 84 (3), 1618 (1998).
- [195] E. Mahner, Dissertation, Bergische Universität Wuppertal, WUB-DIS 95-7 (1995).
- [196] Ph. Niedermann, These No 2197, Universität Genf (1986).
- [197] R. Heiderhoff, Diplomarbeit, Bergische Universität Wuppertal, WU D 91-37 (1991).
- [198] M. Bartsch, M. Dehler, M. Dohlus, F. Ebeling, P. Hahne, R. Klatt, F. Krawczyk, M. Marx, Z. Min, T. Pröpfer, D. Schmitt, P. Schütt, B. Steffen, B. Wagner, T. Weiland, S.G. Wipf, H. Wolter, *Computer Physics Communications* 72, 22 (1992).
- [199] G. Binning, H. Rohrer, *Helv. Phys. Acta* 55, 726 (1982).
- [200] R. Young, J. Ward, F. Scire, *Rev. Sci. Instr.* 43 (7), 999 (1972).
- [201] D. Nau, Diplomarbeit, Bergische Universität Wuppertal, WU D 98-21 (1998).
- [202] Frank S. Crawford, *Berkeley Physik Kurs 3*, Vieweg Braunschweig, S. 77.
- [203] J.P. Ibe, P.P. Bey, S.L. Brandow, R.A. Brizzolara, N.A. Burnham, D.P. DiLella, K.P. Lee, C.R.K. Marrian, R.J. Colton, *J. Vac. Sci. Technol. A* 8 (4), 3570 (1990).
- [204] Martin Ulrich Christ, Diplomarbeit, Universität Augsburg, Institut für Physik, (1997).
- [205] L-T.S. Lin, G. Popovici, Y. Mori, A. Hiraki, M.A. Prelas, B.V. Spitsyn, S. Khasawinah, T. Sung, *Diamond Rel. Mat.* 5, 1236 (1995).
- [206] J.E. Field, "The Properties of Natural and Synthetic Diamond", 687-698, Acad. Press, London (1992).
- [207] B.G. Jacobi, A.R. Badzian, T. Badzian, *J. Appl. Phys.* 69 (3), 1643 (1991).
- [208] T. Sharda, A.K. Sikder, D.S. Misra, A.T. Collins, S. Bhargava, H.D. Bist, P. Veluchamy, H. Minoura, D. Kabiraj, D.K. Awasthi, P. Selvam, *Diamond Rel. Mater.* 7, 250 (1998).
- [209] R. Heiderhoff, Dissertation, Bergische Universität Wuppertal, Fachbereich Elektrotechnik (1997).
- [210] M. Schreck, B. Stritzker, *Phys. Stat. Sol.* 154, 197 (1996).
- [211] R. Heiderhoff, R. Spitzl, M. Maywald, V. Raiko, L.J. Balk, J. Engemann, *Proc. SPIE* 59, 2151 (1996).
- [212] V. Raiko, R. Spitzl, J. Engemann, V. Borisenko, V. Bondarenko, *Diamond Rel. Mat.* 5, 1063 (1996).
- [213] Private Mitteilung von Hardwig Sternschulte, Universität Augsburg.
- [214] J.G. Simmons, *J. Phys. D4*, 613 (1971).
- [215] J.G. Simmons, *Phys. Rev.* 166 (3), 912 (1968).
- [216] K. C. Kao, W. Hwang, "Electrical Transports in Solids", Pergamon Press, 303-310, (1981).
- [217] K. C. Kao, W. Hwang, "Electrical Transports in Solids", Pergamon Press, 173-180, (1981).

- [218] Ch. Weißmantel, C. Hamann, "Grundlagen der Festkörperphysik", J.A. Barth Verlag, 600 (1995).
- [219] W. Vollmann, Phys. Stat. Sol. (a) 22, 195 (1974).
- [220] A.K. Jonscher, Thin Solid Films 1, 213 (1967).
- [221] Robert M. Hill, Philosoph. Mag. 23, 59 (1971).
- [222] A. Servini, A.K. Jonscher, Thin Solid Films 3, 341 (1969).
- [223] N. Klein, Z. Lisak, Proc. IEEE 54, 979 (1966).
- [224] J. Frenkel, Phys. Rev. 54, 647 (1938).
- [225] A.G. Milnes, D.L. Feucht, "Heterojunctions and Metal-Semiconductor Junctions", Academic Press, London, 171-192 (1972).
- [226] E.H. Rhoderick, "Metal-Semiconductor Contacts, Clarendon Press", Oxford, 77-125 (1978).
- [227] A. Göhl, T. Habermann, D. Nau, G. Müller, V. Raiko, D. Theirich, J. Engemann, J. Vac. Sci. Technol. B 17 (2), 696 (1999).
- [228] Y. Muto, T. Sugino, J. Shirafuji, Appl. Phys. Lett. 59 (7), 843 (1991).
- [229] Bohr-ran Huang, D.K. Reinhard, Appl. Phys. Lett. 59 (12), 1494 (1991).
- [230] M.I. Landstrass, K.V. Ravi, Appl. Phys. Lett. 55 (10), 975 (1989).
- [231] S. Egret, J. Robertson, W.I. Milne, F.J. Clough, , Diamond Rel. Mat. 6, 879 (1997).
- [232] C. Ronning, U. Griesmeier, M. Gross, H.C. Hofsäß, R.G. Downing, G.P. Lamaze, Diamond Rel. Mat. 4, 666 (1995).
- [233] C.E. Nebel, J. Müntz, M. Stutzmann, R. Zachai, H. Güttler, Phys. Rev. B 55, 9786 (1997).
- [234] P. Gonon, A. Deneuville, F. Fontaine, E. Gheeraert, J. Appl. Phys. 78 (11), 6633 (1995).
- [235] J. Mort, A. Machonkin, K. Okumura, Appl. Phys. Lett. 59 (24), 3148 (1991).
- [236] E. Boettger, A. Bluhm, X. Jiang, L. Schäfer, C.-P. Klages, J. Appl. Phys. 77 (12), 6332 (1995).
- [237] A. Göhl, B. Günther, T. Habermann, G. Müller, M. Schreck, K.-H. Thürer, B. Stritzker, J. Vac. Sci. Technol. B 18 (2), 1031 (2000).
- [238] L. Bergmann, Schäfer, Festkörperphysik, "Halbleiter", 543" de GruyterVerlag, , Berlin (1992).
- [239] T. Asano, Y. Oobuchi, S. Katsumata, J. Vac. Sci. Technol. B 13 (2), 431 (1995).
- [240] J.S. Lee, K.S. Liu, I.N. Lin, J. Appl. Phys. 82 (7), 3310 (1997).
- [241] Q.A. Huang, Proc. 10th Intern. Vac. Microelectronics Conf., Kyoungju, Korea, 300 (1997).
- [242] E.I. Givargizov, J. Vac. Sci. Technol. B 11 (2), 449 (1993).
- [243] W.B. Choi, J.J. Cuomo, V.V. Zhirnov, A.F. Myers, J.J. Hren, Appl. Phys. Lett. 68 (5), 720 (1996).
- [244] A. Göhl, T. Habermann, D. Nau, G. Müller, A.N. Alimova, A.L. Merscheryakova, V.V. Zhirnov, J. Vac. Sci. Technol. B 17 (2), 670 (1999).
- [245] V.V. Zhirnov, O.M. Kuettel, O. Groening, A.N. Alimova, A.I. Kosarev, A.J. Vinogradov, P.Y. Detkov, E. Maillard-Schaller, L. Schlapbach, Proc. 11th Intern. Vac. Microelectronics Conf., Asheville, USA, 166 (1998).
- [246] R. Stöckel, K. Janischowsky, S. Rohmfeld, J. Ristein, M. Hundhausen, L. Ley, J. Appl. Phys. 79, 768 (1996).
- [247] Ch. Weißmantel, C. Hamann, "Grundlagen der Festkörperphysik", 431, Johann Ambrosius Barth Verlag, Heidelberg/Leipzig (1995).

- [248] T. Habermann, A. Göhl, D. Nau, G. Müller, K. Janischowsky, M. Stammer, L. Ley, , Proc. 11th Intern. Vac. Microelectronics Conf., Asheville, USA, 200 (1998).
- [249] M. Stammer, J. Ristein, T. Habermann, A. Göhl, A. Göhl, K. Janischowsky, D. Nau, G. Müller, L.Ley, Diamond Rel. Mat. 8, 792 (1999).
- [250] H. Ji, J.Y.W, X.Y. Lu, B.B. Liu, W.C. Jin, G. Yuan, C.C. Jin, Proc. 11th Intern. Vac. Microelectronics Conf., Asheville, USA, 248 (1998).
- [251] A. Göhl, T. Habermann, G. Müller, D. Nau, M. Wedel, M. Christ, M. Schreck, B. Stritzker, Diamond Relat. Mater. 7, 666 (1998).
- [252] B. Zhang, N. yao, Y. Li, Z. Bi, Proc. 11th Intern. Vac. Microelectronics Conf., Asheville, USA, 244 (1998).
- [253] R. Stöckel, K. Janischowsky, M. Stammer, L. Ley, M. Albrecht, H.P. Strunk, Diamond Rel. Mater. 7, 147 (1998).
- [254] W.A. de Heer, J.M. Bonard, T. Stöckli, A. Châtelain, L. Forro, D. Ugarte, Z. Phys. D 40, 418 (1997).
- [255] W.A. de Heer, A. Châtelain, D. Ugarte, Science 270, 1179 (1995).
- [256] P.G. Collins, A. Zettl, Appl. Phys. Lett. 69 (13), 1969 (1996).
- [257] Q.H. Wang, T.D. Corrigan, J.Y. Dai, R.P.H. Chang, A.R. Kraus, Appl. Phys. Lett. 70 (24), 3308 (1997).
- [258] Yu.V. Gulyaev, L.A. Chernozatonskii, Z. ja. Kosakovskaja, N.I. Sinitsyn, G.V. Torgashov, Yu.F. Zakharchenko, J. Vac. Sci. Technol. B 13 (2), 435 (1995).