



**Bergische Universität Wuppertal
Fachbereich Physik**

**Feldinduzierte Elektronenemission
für Anwendungen in der Vakuum-Mikroelektronik**

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

Bernd Günther

Wuppertal
2002
WUB-DIS 02-8

Inhaltsverzeichnis

<i>Einleitung</i>	<i>1</i>
1 <i>Theoretische Grundlagen der Feldemission</i>	4
1.1 Fowler-Nordheim Emission aus metallischen Emittlern	4
1.2 Lokale Feldüberhöhung	6
1.3 Elektrostatische und dynamische Effekte	7
1.3.1 Elektrische Entladungen im Vakuum	7
1.3.2 Nottingham-Effekt	8
1.3.3 Raumladungen im Vakuum	9
1.4 Adsorbataatome	10
1.4.1 Veränderung der Austrittsarbeit durch elektrische Dipole	10
1.4.2 Resonantes Tunneln von Elektronen durch Oberflächenzustände	11
2 <i>Feldemission aus Halbleitern und Isolatoren</i>	12
2.1 Siliziumemitter	12
2.1.1 Strom-Spannungscharakteristik	12
2.1.2 Oberflächenoxide	14
2.1.3 Thermische Effekte	14
2.2 Diamant und Kohlenstoff	15
2.2.1 Ladungstransport	15
2.2.2 Oberflächenleitfähigkeit	16
2.2.3 Kohlenstoff-Nanoröhren	16
3 <i>Instrumente zur Bestimmung von Feldemissionseigenschaften</i>	18
3.1 Das Feldemissionsrastermikroskop (FERM)	18
3.1.1 I(t)-Messungen und Frequenzanalyse mit einem Signalanalysator	20
3.1.2 Anpassung der PID-Regelparameter	21
3.1.3 Elektronenspektroskopie	22
3.2 Integrale Messapparatur mit Leuchtschirm (IMLS)	23
3.2.1 Standardversion mit fixiertem Elektrodenabstand	24
3.2.2 Integration der freien Z-Adaption in die IMLS	25
3.2.3 Proben mit integrierter Extraktionselektrode	26
3.3 Stromkonditionierung von Emittlern mit dem FERM und der IMLS	27
4 <i>Funktionsweise und Anwendungspotential kalter Kathoden</i>	29
4.1 Diodenkonfiguration	29
4.2 Triodenkonfiguration	30
5 <i>Si-Spitzenarrays für die Elektronenstrahlithographie</i>	31
5.1 Subtraktives Herstellungsverfahren von Si-Tipemittern	33
5.2 Probenübersicht	34
5.3 Si-Spitzen mit 100 nm Metallbeschichtung	35
5.4 Reines Silizium und dünne Metallschichten	37
5.4.1 Unbeschichtete n-dotierte Si-Spitzen	38
5.4.2 Unbeschichtete p-dotierte Si-Spitzen	40
5.4.3 W-beschichtete Si-Spitzen	46
5.4.4 Pt-beschichtete Si-Spitzen	55
5.4.5 Cr-beschichtete Si-Spitzen	58
5.5 Simulation einer Stromstabilisierung	59
5.6 Bewertung	60

6	<i>Si-Tiparrays als kalte Kathode in Diodenstrukturen</i>	62
6.1	Die „vapour liquid solid“-Technik (VLS-Technik)	62
6.2	Probenübersicht und Präparation	63
6.3	Nanodiamant auf Si-Spitzen	64
6.3.1	Elektronenspektroskopie	69
6.4	AlN auf Si-Spitzen	70
6.5	Bewertung	75
7	<i>Kohlenstoff-Nanoröhren</i>	77
7.1	Herstellungsverfahren von Kohlenstoff Nanoröhren	77
7.1.1	Pyrolyse von Propen (Verfahren 1)	78
7.1.2	Pyrolyse von metallorganischen Verbindungen (Verfahren 2)	79
7.2	FE-Tests an mit Pyrolyse von Propen dargestellten CNTs	79
7.3	FE-Tests an mit Pyrolyse von Ferrocen dargestellten CNTs	82
7.4	Modifiziertes Templat	88
7.4.1	Beladung der Membran mit zusätzlichem Al ₂ O ₃	88
7.5	FE-Tests an Proben mit modifiziertem Templat	89
7.6	Lichtquellendemonstrator	101
7.7	Zusammenfassung und Bewertung	103
	<i>Zusammenfassung</i>	105

Einleitung

Die kalte Emission von Elektronen aus metallischen Oberflächen unter Verwendung hoher elektrischer Felder ist bereits seit Ende des 19. Jahrhunderts bekannt [1] und wird als Feldemission (FE) bezeichnet. Erste Experimente wurden mit metallischen Spitzen durchgeführt, die ein äußeres makroskopisches Feld an ihrer Spitze lokal stark überhöhen. Die Ergebnisse konnten allerdings mit Hilfe der physikalischen klassischen Ansätze nicht korrekt erklärt werden [2]. Die erste theoretische Beschreibung gelang Fowler und Nordheim (FN) im Jahr 1928, die die Feldemission mit einem quantenmechanischen Tunneleffekt der Elektronen durch eine Potentialbarriere beschrieben [3,4]. Sie berechneten Feldstärken von 2.000 – 4.000 V/ μm , die zur FE aus reinen, flachen Metalloberflächen erforderlich sind. Mit Hilfe des von E. W. Müller entwickelten Feldemissionsmikroskops konnte die FN-Theorie experimentell bestätigt werden [5,6,7]. Auf flächigen Kathoden ($\sim\text{cm}^2$) wurde allerdings bereits ab 1-10 V/ μm Feldemission beobachtet [8,9,10]. Die FE wird dabei durch mikroskopische Defekte ($\sim\mu\text{m}$) oder aufliegende Partikel verursacht [11,12]. Diese so genannte überhöhte Feldemission kann zu unerwünschten parasitären Strömen oder Vakuumentladungen führen. In supraleitenden Niobresonatoren für Elektronenbeschleuniger, in denen Oberflächenfelder bis zu 25 V/ μm auftreten, können die mit solchen Strömen verbundenen Leistungsverluste die erreichbare Beschleunigungsfeldstärke auf nur wenige V/ μm begrenzen [13,14]. Für die Entwicklung verbesserter Oberflächenpräparationsverfahren und die Erweiterung des Verständnisses der parasitären FE wurde in Zusammenarbeit mit dem deutschen Elektronen-Synchrotron (DESY) in Wuppertal ab 1989 ein Feldemissionsrastermikroskop (FERM) in ein UHV-Analysesystem (Escalab II) integriert [15]. Entsprechende Untersuchungen zur Charakterisierung der FE an speziell in den Resonatoren präparierten cm-großen Niobproben werden bis zum heutigen Zeitpunkt an der BUGH Wuppertal durchgeführt. Das FERM erlaubt neben den FE-Tests die Bestimmung der Morphologie einzelner Emitter mit einem integrierten Rasterelektronenmikroskop (SEM), die chemische Analyse mit einem Augerelektronenspektrometer (AES), das Ar^+ -Ionensputtern mit einer integrierten Ionenkanone [16] und das Heizen der Kathoden bis 1200 °C in einer Präparationskammer.

Neben der Unterdrückung der unerwünschten parasitären Emission wird derzeit intensiv an der Nutzung der FE für Anwendungen in der Vakuummikroelektronik geforscht. Kalte Kathoden sollen verstärkt in Feldemissionsflachbildschirmen (FED) [17,18], Lichtquellen [19], Mikrowellenverstärkern, Röntgenquellen [20] und elektronenoptischen Anwendungen eingesetzt werden. Je nach Einsatzgebiet werden sehr unterschiedliche Anforderungen an das Kathodenmaterial gestellt. Für Feldemissionsdisplays (FED) werden eine hohe Emittanzdichte ($n > 10^5/\text{cm}^2$), uniforme Emission über 1000 cm^2 große Flächen und niedrige Extraktionsfelder ($E < 10 \text{ V}/\mu\text{m}$) gefordert. Zudem muss eine Drift der Emissionseigenschaften über einen Zeitraum von 10.000 h verhindert werden, wie sie insbesondere bei schlechten Vakuumbedingungen ($P > 10^{-7} \text{ mbar}$) durch Restgasbeschuss der Emitter häufig auftritt [21]. Bereits kommerziell erhältliche Prototypen von FEDs arbeiten mit Si- bzw. Molybdän-Spitzenarrays, die aber insbesondere preislich keine Alternative zu den handelsüblichen Flüssigkeitskristallbildschirmen (LCD) darstellen. Um offensichtliche Vorteile von FEDs, wie z.B. die hohe Leuchtkraft, nutzen zu können, müssen geeignete flächige Kathoden entwickelt werden, die einfach und preiswert herzustellen sind [22]. In der FED-Technik gelten insbesondere Kohlenstoff-Nanoröhren (CNT) als geeignet, da sie leicht

und reproduzierbar darstellbar sind und durch ihre ausgezeichneten mechanischen und elektronischen Eigenschaften eine stabile Emission bei niedrigen makroskopischen Extraktionsfeldern ermöglichen [23]. Auch Filme auf Kohlenstoffbasis mit ausreichendem Graphitanteil zeigen teilweise, abhängig von der Oberflächenmorphologie, FE bei niedrigen Feldstärken und kommen so ebenfalls für den Einsatz in FEDs in Frage [24,25,26].

Die hohen Erwartungen, die mit Veröffentlichungen über FE bei 0-10 V/ μm aus reinem oder dotiertem Diamant geweckt wurden [27,28,29,40], haben sich nicht erfüllt. Die intrinsische Extraktionsfeldstärke von Diamant liegt entgegen erster Behauptungen bei einigen 100 V/ μm [30]. Zusätzliche Effekte, wie z.B. die negative Elektronenaffinität (NEA) von Diamant bei H oder Cs Terminierung der Oberfläche [32], die eine starke FE von Diamant erwarten lassen [31,41], konnten bislang nicht zur flächigen Emission bei niedrigen Feldstärken genutzt werden [33,34]. Vielmehr konnte eine tatsächlich vorhandene Emission bei niedrigen Feldstärken auf Defekte in der Oberfläche oder auf aufliegende elektrisch leitende Partikel zurückgeführt werden [35]. Die extreme Härte und Temperaturbeständigkeit macht Diamant allerdings als Schutzmaterial auf feldüberhöhenden FE-Spitzen interessant, um diese vor Degradation zu schützen [36].

Die Verkleinerung der Strukturen auf Mikrochips unter 100 nm erfordert in Zukunft maskenfreie Belichtungsverfahren. Die Strukturierung eines Chips mit multiplen parallelen Elektronenstrahlen könnte die derzeitige Strukturierung mit UV-Licht ersetzen. Der Einsatz von kalten FE-Kathoden in solchen elektronenoptischen Anwendungen wird durch die scharfe Energieverteilung der emittierten Elektronen mit einer Peakbreite von nur einigen 100 meV [37,38,39] und die extrem kleine Emissionsfläche von nur einigen Nanometern Durchmesser motiviert. Mit Kathoden aus mehreren regelmäßig angeordneten Mikrospitzen lassen sich Bündel von Elektronenstrahlen mit jeweils exzellenter Strahlbrillanz generieren. Problematisch sind die hohen Anforderungen, die an die Stabilität der einzelnen Emissionsströme gestellt werden. Herkömmliche Verfahren zur Stabilisierung, wie die Serienschaltung von Widerständen oder resistiven Schichten, sind hierbei unter Umständen nicht ausreichend. Die Unterdrückung von Emissionsschwankungen durch elektronische Komponenten oder durch neuartige Emissionsmaterialien ist derzeit Gegenstand der Forschung.

In Mikrowellenverstärkern werden vor allem hohe Stromdichten von einigen A/cm² benötigt, wie sie z.B. mit Arrays aus Molybdänspitzen erreicht werden können. Um eine ausreichende Langzeitstabilität zu erhalten, wird auch an diamantbeschichteten Siliziumspitzen gearbeitet.

Ziel dieser Arbeit ist es zum einen, die Eignung von Materialien als kalte Elektronenquelle für unterschiedliche Anwendungen zu beurteilen und die FE-Eigenschaften gezielt zu verbessern. Die Arbeit soll in enger Kooperation mit Universitäten, Forschungsinstituten und industriellen Partnern durchgeführt werden, bei denen die entsprechenden Emissionsmaterialien präpariert werden.

Zum anderen sollen vorhandene Messapparaturen erweitert und verbessert werden, um die herausragende Stellung der an der Universität Wuppertal vorhandenen FE-Messtechnik zu manifestieren. Um die Beobachtung von kurzzeitigen Emissionsschwankungen (ms) bei kleinen Strömen (nA) zu ermöglichen, sollte das FERM mit einem Signalanalysator erweitert werden. Die Auswirkung von kurzzeitigen Emissionsschwankungen auf die Strahlqualität in Lithographiesystemen soll abgeschätzt werden.

Ab 1999 wurde eine FE-Messapparatur mit integriertem Leuchtschirm (IMLS) aufgebaut, wie sie auch von anderen Arbeitsgruppen, in einfacherer Form, standardmäßig verwendet wird. In der IMLS werden die Elektronen durch ein elektrisches Feld zwischen zwei planparallelen Elektroden zum Schirm hin beschleunigt und regen diesen zum Leuchten an. Das resultierende Bild gibt einen direkten Überblick über die Emissionsstärke, -stabilität und -homogenität der untersuchten Probe. Die IMLS soll zeitgleich mit dem FERM betrieben werden und durch den schnellen Ein- und Ausbau von Proben eine deutliche Steigerung der Messkapazität im Labor erlauben. Durch den zusätzlichen Einsatz der IMLS zum FERM soll eine noch umfassendere Charakterisierung von kalten Kathoden ermöglicht werden, wie sie bislang in Wuppertal nicht möglich war.

1 Theoretische Grundlagen der Feldemission

Die Grundlage für das Verständnis der FE aus metallischen Oberflächen bietet die Fowler-Nordheim Theorie (FN-Theorie), die die Charakteristik von Emissionsstellen meist ausreichend beschreibt. Darüber hinaus treten, neben einigen verbliebenen Unklarheiten wie z.B. dem Einfluss von Spiegelladungen auf den Emissionsstrom [43], Phänomene auf, die in Addition zur FN-Theorie Auswirkungen auf die Stabilität und Stärke der FE haben. An mit Fremdatomen kontaminierten Oberflächen werden starke Schwankungen des Emissionsstromes beobachtet. Zudem kann es aufgrund unterschiedlichster Effekte zu einer Stromkonditionierung oder Zerstörung von Emissionsstellen kommen. Raumladungen im Vakuum können zu einer Reduktion des lokalen elektrischen Feldes an einer Emissionsspitze führen, während die Thermik am Emittier hauptsächlich durch das Auftreten des "Nottingham-Effekts" dominiert wird. Die wichtigsten Aspekte der FE an metallischen Emissionsstellen sollen im folgenden erläutert werden.

1.1 Fowler-Nordheim Emission aus metallischen Emittieren

Erste Versuche von W. Schottky, die Feldemission mit einer klassischen thermionischen Emission der Elektronen über die Oberflächenpotentialbarriere Φ hinweg zu beschreiben, sagten deutlich höhere erforderliche Feldstärken um $10.000 \text{ V}/\mu\text{m}$, eine starke Temperaturabhängigkeit des Emissionsstromes auch unterhalb von $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ und eine $I \sim \sqrt{E}$ Proportionalität voraus (Schottky-Emission) [2]. Keiner dieser Effekte konnte im Experiment eindeutig bestätigt werden, wobei die beobachteten niedrigeren Feldstärken noch am ehesten mit einer lokalen Oberflächenrauigkeit der Kathode erklärt werden konnten. Die Entwicklung der Quantenmechanik ermöglichte es R.H. Fowler und L. Nordheim im Jahre 1928 das Phänomen der feldinduzierten Elektronenemission aus metallischen Oberflächen erstmals zufrieden stellend theoretisch zu beschreiben [3,44].

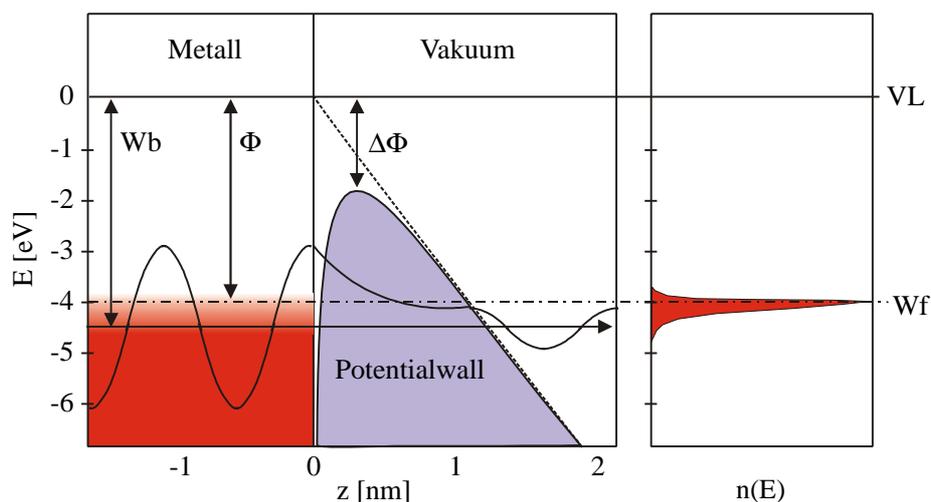


Abb. 1-1 : Potentialverlauf und Wellenfunktion eines Elektrons an einer idealen Metalloberfläche bei einem Extraktionsfeld von $E = 3600 \text{ V}/\mu\text{m}$ und $T = 300 \text{ K}$. Das Schema zeigt die Form des Potentialwalls unter Berücksichtigung der Spiegelladungskorrektur. Das Fermi-niveau W_f liegt 4 eV unterhalb des Vakuumlevels (VL). Emission eines Elektrons mit einer Bindungsenergie $W_b = 4,4 \text{ eV}$ vom Leitungsband (LB) ins Vakuum. Schematische Darstellung der Energieverteilung der emittierten Elektronen (rechts).

Die Quantenmechanik erlaubt den kurzfristigen Aufenthalt eines Elektrons in dem energetisch verbotenen Bereich unterhalb der Potentialbarriere [Abb. 1-1]. Die FE ins Vakuum wird dabei mit dem quantenmechanischen Tunneln der Elektronen durch diese Potentialbarriere hindurch beschrieben, die wiederum durch ein äußeres Feld einseitig abgesenkt wird. Der Naheinfluss der auftretenden Spiegelladungskräfte führt zu einer Abrundung der ursprünglich dreieckigen Potentialbarriere und zu einer Reduktion der Austrittsarbeit um $\Delta\Phi$ [4]. Dabei sind z die Ortskoordinate normal zur Oberfläche, ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante im Vakuum und e die Elementarladung. Fowler und Nordheim errechneten unter Verwendung der WKB-Näherung die Abhängigkeit der Stromdichte vom externen elektrischen Feld. Sie gingen von einem freien Elektronengas bei einer Temperatur von 0 K aus. Die entsprechenden Abhängigkeiten werden durch die Fowler-Nordheim Formel (FN-Formel) beschrieben.

$$V(z) = -\frac{e^2}{16\pi\epsilon_0 z} - eEz \quad (1.1) \text{ Potentialverlauf im Vakuum unter Berücksichtigung der Spiegelladung}$$

$$j(E) = \frac{AE^2}{\Phi t(y)^2} \exp\left(-\frac{B\Phi^{\frac{3}{2}} v(y)}{E}\right) \quad (1.2) \text{ Fowler-Nordheim Formel für } T = 0 \text{ K}$$

Der exponentielle Abfall der Tunnelwahrscheinlichkeit mit zunehmender Bindungsenergie der Elektronen und die geringe Besetzungswahrscheinlichkeit von Zuständen oberhalb der Fermienergie ergeben eine scharfe Energieverteilung der emittierten Elektronen mit einer Peakbreite von nur einigen 100 meV. Im folgenden werden E in $V/\mu\text{m}$, Φ in eV, j in A/cm^2 und die Konstanten mit $A = 1.54 \cdot 10^{11}$ und $B = 6.830$ verwendet. Aus der Bildladungskorrektur ergeben sich die Nordheimfunktionen $t(y)$ und $v(y)$, wobei die Variable y mit $y = \Delta\Phi/\Phi$ ausschließlich von der relativen Absenkung der Potentialbarriere abhängt. Gebräuchliche Näherungen sind $t^2(y) = 1,1$ und $v(y) = 0,95 - y^2$. Die FN-Theorie konnte mehrfach im Experiment bestätigt werden, wobei die uneingeschränkte Gültigkeit der Bildladungskorrektur noch fraglich ist [43]. Weiterführende Untersuchungen von Ehrlich und Plummer im Jahre 1978 zeigten einige Abweichungen vom Experiment zu den von der FN-Theorie vorausgesagten Stromdichten auf [45,145]. Sie experimentierten mit Mikrospitzen, die durch Heizen im Vakuum von störenden Adsorbaten und Oxiden befreit wurden. Bei derartigen Experimenten besteht eine generelle Schwierigkeit in der Abschätzung der Emittergeometrie und der resultierenden elektrischen Felder am Tipradius sowie der Bestimmung der zu erwartenden effektiv emittierenden Fläche. Die W(110)-Emissionsoberfläche konnte mit einem Feld-Ionenmikroskop atomar aufgelöst werden [145]. Die Austrittsarbeit wurde als bekannt vorausgesetzt. Bei der so möglichen Auswertung der experimentellen Daten wurde auch die Abhängigkeit des elektrischen Feldes an der Tipoberfläche von der Form der Potentialbarriere, d.h. mit und ohne Annahme der Spiegelladungskorrektur, berücksichtigt. Die experimentellen Werte lagen zwischen den zu erwartenden niedrigen Strömen ohne Bildladungskorrektur und den höheren Strömen unter Annahme einer abgerundeten Potentialbarriere. Sie schlossen auf eine Barrierenform, die zwischen der dreieckigen und der durch die Bildladungskorrektur abgerundeten Form liegt. Parallel gemessene Spektren der totalen

Verteilung der Elektronenenergien (TED) wiesen eine exzellente Übereinstimmung der experimentellen Werte mit den theoretischen Voraussagen unter Berücksichtigung der Spiegelladung auf. Da TEDs sensitiv gegen Veränderungen der Bandstruktur sind, konnte so gezeigt werden, dass die Annahme eines freien Elektronengases ohne Berücksichtigung der Bandstruktur keine unzulässige Vereinfachung darstellt.

1.2 Lokale Feldüberhöhung

An flächigen Kathoden konnte die Fowler-Nordheim Theorie zunächst nicht bestätigt werden, da die FE bereits bei Feldstärken von 1-100 V/ μm auftrat. Schottky vermutete die Existenz von mikroskopischen Spitzen, die ein äußeres Feld lokal stark überhöhen können [2]. Diese Annahme konnte von weiteren Autoren bestätigt werden, was zur Entwicklung des Mikrositzenmodells führte. Das makroskopische Feld wird durch eine elektrisch leitfähige Spitze oder einen Partikel um den Feldüberhöhungsfaktor β verstärkt. In der FN-Formel müssen folgerichtig alle Feldstärken E durch $\beta \cdot E$ ersetzt werden, wobei E weiterhin das makroskopische elektrische Feld beschreibt. Zusätzlich wird eine effektiv emittierende Fläche S angenommen, die zum Gesamtmissionsstrom eines Emitters beiträgt. Es ergibt sich die modifizierte FN-Formel, die auch im folgenden verwendet werden soll [Formel 1.3].

$$I(E) = \frac{AS\beta^2 E^2}{\Phi t(y)^2} \exp\left(-\frac{B\Phi^{\frac{3}{2}} v(y)}{\beta E}\right)$$

(1.3) Fowler-Nordheim Formel unter Berücksichtigung der Spiegelladung und einer elektrisch leitenden Struktur, die das elektrische Feld um einen Faktor β erhöht.

Mit Hilfe des β -Faktors können einfache Berechnungen gemacht werden, um die zur FE benötigte makroskopische Feldstärke an Strukturen bekannter Geometrie abzuschätzen. Die am häufigsten auftretende Geometrie ist ein mit einer Halbkugel besetzter Zylinder der Höhe h [Abb. 1-2].

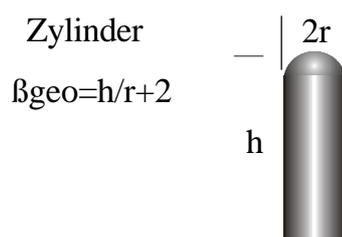


Abb. 1-2 : Feldüberhöhungsfaktor β_{Geo} eines Zylinders mit hoher elektrischer Leitfähigkeit [202].

Im Zusammenhang mit der lokalen Feldüberhöhung wurde eine Vielzahl unterschiedlicher Modelle entwickelt, welche auch die FE aus aufliegenden, elektrisch leitfähigen Partikeln beschreiben. Dabei wurden u.a. mögliche Oxidschichten zwischen Partikel und Oberfläche, isolierende Schichten auf dem Partikel usw. berücksichtigt. Umfangreiche Untersuchungen lieferten allerdings keine Bestätigung für die meisten dieser Modelle, vielmehr trugen nur elektrisch leitend mit der Oberfläche verbundene Partikel zur FE bei. Die zahlreich auftretenden "Switch on" Phänomene, d.h. das Einschalten eines Emitters bei hohen Feldstärken mit anschließender Reduktion der Einsatzfeldstärke, konnten mit der Existenz von isolierenden Schichten erklärt werden. Bei der Aktivierung werden diese Schichten durchschlagen und anschließend tritt eine elektrisch leitfähige Verbindung zwischen Oberfläche und Partikel auf [12].

1.3 Elektrostatische und dynamische Effekte

1.3.1 Elektrische Entladungen im Vakuum

Elektrische Entladungen im Vakuum können durch das Auftreten von unkontrollierbaren Feldemissionsströmen schon bei makroskopischen Feldstärken von 1-10 V/ μm ausgelöst werden [46]. Es kann zur Zerstörung von vakuumelektronischen Bauteilen, wie z.B. Vakuumröhren, kommen [165]. Somit waren Vakuumentladungen schon ab 1930 Gegenstand zahlreicher Forschungsarbeiten. Häufig bilden sich während einer Entladung zwischen flächigen Elektroden durch die Einwirkung eines Plasmas neue feldüberhöhende Strukturen auf der Kathode [47,48]. Auch die Nutzung der FE für kalte Kathoden in unterschiedlichen Anwendungen wird durch das gelegentliche Auftreten von Entladungen erschwert. Deshalb sollen die dafür verantwortlichen Mechanismen im folgenden genauer beschrieben werden. Grundsätzlich kommen für das Auslösen einer Vakuumentladung eine Reihe von unterschiedlichen Ursachen in Frage :

- I. Zerstörung des Emitters durch mechanische Belastung in hohen elektrischen Feldern
- II. Veränderung des Emitters durch Restgasbeschuss
- III. Ionisation von Restgas zwischen den Elektroden
- IV. Erhöhung des Drucks zwischen den Elektroden durch Ablösen von Adsorbatatomen
- V. thermische Zerstörung oder Verdampfen von Teilen der Anode durch Elektronenbeschuss
- VI. thermische Zerstörung des Emitters
- VII. Durchschlag durch evtl. vorhandene Isolatoren zwischen den Elektroden

Die Zerstörung von Emissionsstellen durch mechanischen Stress (I.) konnte für weiche Metalle wie Aluminium nachgewiesen werden, spielt aber bei härteren Materialien wie Wolfram oder Molybdän keine Rolle [49]. Das Auftreten von II. und III. hängt stark von den Vakuumbedingungen ab. So sinkt die Lebensdauer von Spitzenemittern mit zunehmendem Druck spürbar, führt aber in den meisten Fällen nicht zu einer spontanen Entladung, sondern eher zu einem langsamen Abstumpfen des Emitters mit entsprechender Reduktion der Emission durch reduzierte elektrische Felder am Tipradius [50]. Der Emitter wird von Ionen abgesputtert, was derzeit insbesondere die Lebensdauer von Feldemissionsarrays mit Mikrospitzen begrenzt. Die Ionisation von Restgas tritt durch die Wechselwirkung vorzugsweise niederenergetischer Elektronen (~ 100 eV) mit dem Restgas immer auf, führt aber ebenfalls nur bei schlechten Vakuumbedingungen ($p > 10^{-3}$) mbar zu spontanen Entladungen. Die Frage, ob eine Entladung durch die Kathode oder die Anode ausgelöst wird, wurde schon ab 1931 anhand einiger einfacher Beobachtungen untersucht. Treten die Entladungen bei einer bestimmten von der Elektrodengeometrie unabhängigen absoluten Schwellspannung auf, ist ein Einfluss der Anode wahrscheinlich. Treten Entladungen dagegen nur abhängig vom elektrischen Feld an der Kathode auf, kann von kathodeninitiierten Entladungen ausgegangen werden. Historisch betrachtet kamen einige Forscher zu unterschiedlichen Ergebnissen, die aber offensichtlich stark von den experimentellen Bedingungen abhingen. H. Bennett beobachtete einen starken Anstieg der Überschläge mit zunehmender Verunreinigung der Elektroden [51,161]. Insbesondere das Absputtern von Adsorbatatomen an der Anode scheint wahrscheinlich. In anderen

Fällen konnten "hot spots", d.h. heiße lichtemittierende Stellen an der Anode beobachtet werden, die aber nicht zwangsläufig zu einer spontanen Entladung führten [52]. A. J. Ahearn konnte dagegen seine Elektroden bei $T > 1000$ K ausheizen und kam zu dem Schluss, dass die Mehrzahl der Überschläge durch die Kathode ausgelöst wurden [53]. Insbesondere die thermische Zerstörung der Emissionsstellen durch hohe Strombelastung scheint wahrscheinlich. Die beobachtete Abhängigkeit der Anzahl von Emissionsstellen auf flächigen Kathoden von der Ausheiztemperatur kann aus heutiger Sicht mit Aktivierung bzw. Deaktivierung von Partikelemittern durch Heizen interpretiert werden. Detailliertere Untersuchungen ab 1960 zeigten, dass bei ausreichend ausgeheizten Elektroden die Form der Kathode für die Art der Entladung entscheidend ist. Für große Feldüberhöhungsfaktoren, d.h. scharfe Spitzen auf der Kathodenoberfläche, konnte generell eine thermische Zerstörung des Emitters nachgewiesen werden [49,8,50]. Bei stumpferen Emittern konnte dagegen auch eine für die Anode kritische Strahlleistung erreicht werden. Während theoretische Überlegungen zur kritischen thermischen Belastung der Anode relativ einfach sind und auch gut mit den experimentell ermittelten Werten übereinstimmen, sind Voraussagen über die Temperaturen an der Kathode sehr schwierig. Hierbei ist die mikroskopische Emittergeometrie zu berücksichtigen [54]. Neben dem bekannten resistiven Heizen durch Strombelastung hängt die thermische Belastung des Emitters auch von der ursprünglichen Energie der emittierten Elektronen im Festkörper ab. Dies wird durch den Nottingham-Effekt beschrieben.

1.3.2 Nottingham-Effekt

Der elektrische Widerstand von Metallen $\rho(T)$ steigt mit der Temperatur bis zu einigen 100 °C annähernd linear an. Dadurch wiederum erhöht sich bei ansteigender Temperatur und konstantem Strom die resistive Verlustleistung in der Emissionsspitze. Abhängig von Kathodenmaterial und -geometrie erwartet man schon bei moderaten Stromdichten eine Rückkopplung, die zu einer instabilen Emissionssituation führen sollte. Entgegen der theoretischen Voraussagen konnte aber auch bei relativ hohen Stromdichten von $J > 10^7$ A/cm² eine stabile Feldemission an ausgeheizten metallischen Spitzen erzielt werden [55]. Das Auftreten von solchen stabilen großen Emissionsströmen erforderte somit die Existenz eines weiteren Mechanismus, der die Temperatur an der Emissionsspitze stabilisiert [56].

Der Nottingham-Effekt beschreibt die Leistung, die sich aus der Differenz der Energie der emittierten Elektronen E und der vom Festkörper nachgelieferten Elektronen E' ergibt [57,58]. Charbonnier et. al. setzten $E' = E_f$ voraus, d.h. alle Elektronen, die vom Festkörper nachgeliefert werden, stammen von der Fermikante. Bei $T = 0$ K ist das Leitungsband eines Metalls nur bis zur Fermikante gefüllt, und die emittierten Elektronen werden zwangsläufig durch höherenergetische Elektronen ersetzt. Der Emitter wird geheizt. Mit steigender Temperatur werden zusätzlich Zustände oberhalb der Fermienergie besetzt. Diese höherenergetischen Elektronen tragen aufgrund ihrer größeren Tunnelwahrscheinlichkeit durch die Oberflächenpotentialbarriere vorzugsweise zur Emission bei. Ab einer Inversionstemperatur, die sowohl vom lokalen elektrischen Feld als auch von der Austrittsarbeit abhängt, gilt $E > E'$ und es kommt zu einer effektiven Kühlung des Emitters.

$$T_i = 0,532 \frac{F}{F^{1/2}}$$

(1.4) Inversionstemperatur für den Übergang vom Nottingham-Heizen zum Kühlen nach F. M. Charbonnier. F in V/ μ m und ϕ in eV.

Dabei konkurriert bei hohen Temperaturen und Feldern das Nottingham-Kühlen mit dem resistiven Aufheizen des Emitters. Das Größenverhältnis der beiden Effekte hängt dabei stark von den experimentellen Bedingungen ab. Da die resistive Heizleistung quadratisch mit dem Strom ansteigt ($T=\text{konst.}$), das Nottinghamkühlen oder -heizen aber in erster Näherung nur linear, ist bei kleinen Emissionsströmen das Nottinghamheizen dominant. Bei höheren Strömen und Temperaturen ist ein reduzierter Einfluss des Nottinghamkühlens zu erwarten. Dies steht nicht im Widerspruch zu den zuvor beschriebenen stabilen hohen Stromdichten, da dem Nottinghamkühlen nach wie vor eine temperaturstabilisierende Funktion zukommt. Es wurden experimentell deutlich niedrigere Inversionstemperaturen als vorausgesagt beobachtet, was wiederum die effektive Kühlleistung erhöhte [59]. Es wird vermutet, dass die emittierten Elektronen auch von Zuständen unterhalb der Fermikante ersetzt werden könnten.

1.3.3 Raumladungen im Vakuum

Die Ausbildung von Raumladungen bei thermionischer Elektronenemission wurde von Child und Langmuir schon im Jahr 1911 beschrieben [60,61]. Dieser Effekt spielt insbesondere in Vakuumröhren mit thermischer Kathode, die mit kleinen elektrischen Feldstärken von einigen tausend Volt pro cm arbeiten, eine sehr wichtige Rolle. Durch die niedrigen Elektronenenergien im Kathodenbereich kommt es zur Ausbildung von Elektronenwolken, die das Feld an der Kathode reduzieren [62]. Bei der Feldemission kommt dieser Effekt normalerweise nicht zum Tragen, da die erforderlichen hohen lokalen Feldstärken an der Kathode die Elektronen schnell zur Anode hin beschleunigen. Im Fall extrem hoher Stromdichten, die abhängig von der Elektrodengeometrie bei 10^7 - 10^9 A/cm² liegen, kann es allerdings auch hier zur Ausbildung von Raumladungen kommen, die das elektrische Feld an der Emissionsspitze signifikant reduzieren und damit den Emissionsstrom limitieren [63]. Bei einem typischen Kathodenradius von $r = 20$ nm entspricht das einem Strom von $I = 0.5$ mA. Stromlimits von 0,58 mA und das dazugehörige Abknicken der FN-Kurve für große Stromdichten wurden von C. Spindt et. al. schon 1976 an Molybdänemittern beobachtet. V. Veen et al. beobachteten an ähnlichen Kathoden Stromlimits von 0,8 mA und versuchten die Limitierung unter Annahme verschiedener Verteilungen der Raumladungen zu erklären [64]. Bemerkenswert ist, dass sich die effektiv emittierende Fläche aus Mikrospitzen durch die Anwesenheit von Raumladungen um einen Faktor zwei vergrößern kann [65,66]. Durch eine geringere lokale thermische Belastung der Spitze können höhere Ströme erzielt werden, ohne den Emitter zu zerstören. Folgerichtig vergrößert sich auch der Emissionswinkel der emittierten Elektronen. Eine weitere Folge ist die Stabilisierung des Emissionsstromes durch Raumladungen. Diese können in Kathodennähe eine Art aktive Stromregelung ausbilden, da ein Anstieg (bzw. Abfall) des Emissionsstromes, wie er in der FE durch elektronische oder geometrische Effekte regelmäßig auftritt, automatisch zu einer Reduzierung (bzw. Anstieg) des lokalen Extraktionsfeldes führt. Für Emissionsströme im Bereich $I < 1$ μ A lässt sich dieser Effekt dagegen nicht ausnutzen, da die erforderlichen Stromdichten nur mit unpraktikabel kleinen Spitzenradien $r < 1$ nm erreicht werden könnten. Bei hohen Strömen dagegen steigt die Gefahr, dass feldemissionsinduzierte Vakuumentladungen zwischen den Elektroden auftreten, die zu einer Zerstörung oder Veränderung des Emitters führen. Zudem können weitere Effekte, wie die Ad- und Desorption von Restgasatomen auf der Oberfläche, das Aufheizen des Emitters und die topographische

Veränderung des Emitters durch Restgasbeschuss, die bei hohen Stromdichten auftreten, die Stromstabilisierung durch Raumladungen überlagern.

1.4 Adsorbatatome

Die FE ist ein Oberflächenphänomen und reagiert deshalb empfindlich auf kleinste Veränderungen der Topographie oder der elektronischen Eigenschaften der Oberfläche. Insbesondere der Einfluss von Adsorbaten auf den Emissionsstrom ist seit langem Gegenstand von zahlreichen FE-Untersuchungen. Es handelt sich dabei um Fremdatome oder -moleküle, die auf der eigentlichen Emissionsfläche anhaften und deren Eigenschaften verändern. Die Ad- und Desorption von Restgasatomen oder Verschiebung von Atomen auf der Oberfläche ist mit starken Schwankungen des Emissionsstromes verbunden. Unter Atmosphärendruck ist so gut wie jede Oberfläche mit Adsorbaten bedeckt. Durch Glühen im Hochvakuum (HV, $p = 10^{-6}$ - 10^{-8} mbar) oder im Ultrahochvakuum (UHV, $p < 10^{-10}$ mbar) können die Adsorbate zuverlässig entfernt werden. Unter UHV-Bedingungen ist auf einer gereinigten Oberfläche allerdings schon nach ca. einer Stunde mit einer Monolage Adsorbatatome zu rechnen [67]. Entsprechend schneller erfolgt die Bedeckung unter HV-Bedingungen. Adsorbate sind bei Raumtemperatur sehr mobil und können unter Einfluss des Emissionsstromes leicht ad- und desorbiert werden. Die Existenz von Adsorbatatomen oder Molekülen auf einer Emissionsoberfläche und deren Auswirkung auf den Emissionsstrom und die totale Energieverteilung der emittierten Elektronen führte zunächst zu unterschiedlichen physikalischen Interpretationen.

1.4.1 Veränderung der Austrittsarbeit durch elektrische Dipole

G. Ehrlich und F. G. Hudda experimentierten mit CO, N₂, O₂ und H₂ bedeckten Wolfram- und Nickelemitttern. Sie beobachteten sowohl Änderungen des vorexponentiellen Faktors als auch Änderungen der Steigung der FN-Kurve [68,69,70]. Verglichen mit den FN-Kurven des reinen Wolframemitters mit seiner bekannten Austrittsarbeit leiteten sie die Austrittsarbeit für die adsorbatbedeckten Emitter aus der veränderten FN-Steigung ab. Dabei sollten ausschließlich die feldstärkeabhängigen Dipolmomente der Adsorbatatome zu einer Variation der Elektronenaffinität führen. Durch die starken Schwankungen des vorexperimentellen Faktors kam es bei auf Wolfram adsorbiertem N₂ aber trotz einer Reduktion der Austrittsarbeit um 0,2 eV gleichzeitig zu einer Reduktion des Emissionsstromes um mehrere Größenordnungen. Da eine entsprechend starke Variation der effektiv emittierenden Fläche S ausgeschlossen werden konnte, wurden die Daten mit einer zusätzlichen Veränderung der Barrierenform durch die Adsorbatatome interpretiert. Somit hat zumindest der Faktor S seine eigentliche physikalische Bedeutung verloren, und die uneingeschränkte Gültigkeit der zur Interpretation herangezogenen FN-Formel mit den dazugehörigen Konstanten ist fraglich. Vergleichbare Experimente wurden 1964 von Bell, Schmidt und Gomer durchgeführt, die zu den gleichen Schwierigkeiten bei der physikalischen Interpretation führten [71,72]. Mit einer veränderten Austrittsarbeit und Barrierenform konnte das Verhalten des FE-Stroms unter Adsorbateinfluss nicht befriedigend erklärt werden. Neben dem Dipolmoment mussten noch weitere Faktoren den effektiven Emissionsstrom beeinflussen.

1.4.2 Resonantes Tunneln von Elektronen durch Oberflächenzustände

Den entscheidenden Ansatz für eine qualitative Erklärung der FE aus adsorbatbedeckten metallischen Oberflächen lieferten Duke und Alferieff im Jahr 1967 mit der Vorstellung eines Modells, das das resonante Tunneln von Elektronen durch diskrete Oberflächenzustände beschreibt [203]. Dafür wurde ein eindimensionales, schematisches Tunnelmodell entwickelt. Das Adsorbat wird durch ein zusätzliches Rechteckpotential in einigen Å Abstand von der Metalloberfläche beschrieben. Abb. 1-3 zeigt eine entsprechende schematische Darstellung. Hierbei ist Φ die Austrittsarbeit ohne Bildladungskorrektur, d der Abstand des Adsorbats von der Oberfläche und μ_m das chemische Potential. Für metallische Adsorbate mit Zuständen nahe der Fermienergie wurden ausgeprägte resonante Tunnelzustände vorausgesagt, die in Übereinstimmung mit den Experimenten einen starken Anstieg des Emissionsstroms bewirken [74]. Neutrale Adsorbate führen dagegen zu einer Reduktion der Tunnelwahrscheinlichkeit und des Emissionsstromes. So konnte auch ein Absinken des Emissionsstromes bei gleichzeitiger Reduktion der Austrittsarbeit korrekt interpretiert werden [75]. Durch die vereinfachte Annahme eines nur eindimensionalen Pseudopotentials waren allerdings noch keine quantitativen Voraussagen über die Emissionsstärke möglich.

Bei weiterführenden Experimenten von J.W. Gadzuk, E.W. Plummer und R.D. Young wurden vor allem Störungen der TEDs beim resonanten Tunneln durch einen virtuellen Energiezustand untersucht [76-80,145]. Es wurden Peaks in der Energieverteilung der emittierten Elektronen nachgewiesen, die einzelnen resonanten Zuständen auf der Emissionsoberfläche zugeordnet wurden. Das Modell von Duke und Alferieff konnte eindrucksvoll bestätigt und auch für unterschiedliche Bindungszustände der adsorbierten Atome auf der Oberfläche erweitert werden. Die FN-Parameter S und β , die aus den $I(U)$ -Kennlinien bestimmt werden können, beschreiben die Emissionsfläche und die lokale Feldüberhöhung nicht mehr korrekt [67,52]. Zudem treten Sprünge zwischen unterschiedlichen diskreten Emissionszuständen in Verbindung mit Schwankungen des FE-Stromes auf [73,82].

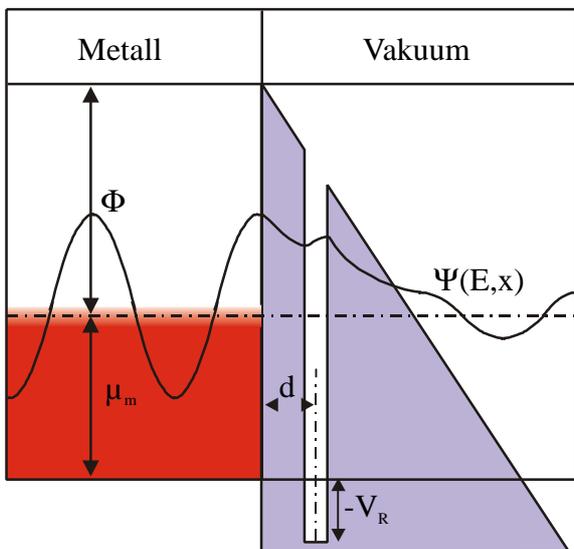


Abb. 1-3 : Schematische Darstellung der Wellenfunktion eines Elektrons unter Annahme eines zusätzlichen eindimensionalen Pseudopotentials im Abstand d zur Metalloberfläche. Beschreibung der Feldemission bei Anwesenheit eines Adsorbatatoms nach C. B. Duke, M. E. Alferieff und J. W. Gadzuk [83]. Die Spiegelladungskorrektur, wie in Abb. 1-1 dargestellt, wird hier vernachlässigt.

2 Feldemission aus Halbleitern und Isolatoren

Der Einsatz von Silizium in der FE wird vor allem durch die vorhandenen und gut kontrollierbaren Depositions- und Präparationstechniken motiviert [84]. Die Elektronenemission aus nicht metallischen Materialien ist allerdings wesentlich komplizierter zu beschreiben als die aus Metallen und ist bis heute keineswegs vollständig verstanden. Neben der FN-Emission kann es zu einer Vielzahl von Transport- und Emissionsphänomenen kommen, die zu unterschiedlichen I(U)-Charakteristiken führen. Der derzeitige Wissensstand soll vor allem anhand der beiden wichtigsten Vertreter dieser beiden Gruppen, Silizium für Halbleiter und Diamant für Isolatoren, wiedergegeben werden. Amorphe Kohlenstoffschichten (a-C-Schichten) nehmen wiederum eine Sonderstellung ein. Sie zeigen je Bindungsart elektrisch isolierende, halbleitende oder leitende Eigenschaften. Sp³-Bindungen zeigen elektrisch isolierende, sp²-Bindungen leitende Eigenschaften. Auch Kohlenstoff-Nanoröhren (CNTs) sind nicht eindeutig gemäß ihrer elektrischen Leitfähigkeit einzuordnen und sollen in Kap. 2.2.3 gesondert behandelt werden. Die Angabe von absoluten Zahlenwerten für Kennlinien oder Emissionsströme ist nicht möglich, da es sich lediglich um qualitative Beschreibungen der FE handelt.

2.1 Siliziumemitter

Robert Stratton entwickelte im Jahr 1955 auf der Basis von Messergebnissen an CS₃Sb-, CdS- und CdSe-Verbindungen eine erste Theorie für die Feldemission aus halb- und photoleitenden Materialien [85]. Unter Verwendung weiterführender Messungen an Si, Ge und verschiedenen Oxiden und Carbiden erweiterte er diese mit Blick auf die effektive Masse der Elektronen im Festkörper und den konkurrierenden Emissionsmechanismen aus Valenz- und Leitungsband des Halbleiters [86]. Dabei konnten deutliche Abweichungen der I(U)-Kennlinien von der FN-Theorie durch eine Absenkung der Fermikante im äußeren elektrischen Feld (Bandverbiegung) qualitativ erklärt werden.

Quantitative Vorhersagen über die Emissionsstärke und den I(U)-Kennlinienverlauf sind für die meisten Halbleitersysteme äußerst schwierig oder nicht möglich, da Parameter wie spezifischer Widerstand, thermische Leitfähigkeit, Bandstruktur, Besetzungswahrscheinlichkeiten der angebotenen Energieniveaus, Rekombinationszeiten von Elektron-Loch-Paaren und zusätzliche Oberflächenzustände berücksichtigt werden müssen. Diese Größen sind experimentell nicht zeitgleich zugänglich. Die Feldemission aus Halbleitern kann, im Gegensatz zur FE aus Metallen, bis zum heutigen Zeitpunkt nur qualitativ beschrieben werden.

2.1.1 Strom-Spannungscharakteristik

Kristallines Silizium weist im undotierten Zustand eine Bandlücke von 1,12 eV auf und gehört damit zu den Halbleitern. Die Dotierung mit Bor führt zu p-leitendem Silizium mit Akzeptorniveaus 45 meV oberhalb des VBM und mit Phosphor zu n-leitendem Silizium mit Donatorniveaus 44 meV unterhalb des LBM [87,88]. Um an Mikrospitzen eine ausreichende Feldüberhöhung zu erreichen, d.h. Reduktion der Bandverbiegung durch hinreichende Leitfähigkeit, verwendet man in der Regel hochdotiertes p- und n-Silizium ($\rho < 10 \Omega\text{cm}$).

An der Grenzfläche von dotiertem Silizium zum Vakuum kommt es zur Ausbildung von Oberflächenzuständen. Kritischer Parameter ist die Oberflächenzustandsdichte, die typische Werte

von 10^{12} - $10^{14}/\text{cm}^2$ annimmt [89]. Abhängig von der Dotierung sammeln sich Ladungen auf der Oberfläche, die zur Ausbildung einer zusätzlichen Barriere oder Absenkung der Oberflächenpotentialbarriere führen [Abb. 2-1]. Dabei sind E_L das Leitungsbandminimum, E_F das Fermi-niveau, E_V das Valenzbandmaximum und E_0 das Neutralitätsniveau im Fall ohne Dotierung. Bei n-Dotierung liegt das Fermi-niveau knapp unterhalb des Leitungsbands und damit höher als beim undotierten Halbleiter. Dadurch kommt es zu einer negativen Beladung der Oberflächenzustände und einem Anstieg der Energiebarriere. Bei p-Dotierung bilden sich, in folge des zu niedrigeren Energien hin verschobenen Fermi-niveaus, positive Oberflächenladungen, die die Oberflächenpotentialbarriere absenken. Diese Annahmen gelten streng genommen nur im Fall eines Nullfeldes oder extrem kleiner Ströme. Deshalb erwartet man für n-dotiertes Silizium höhere Einsatzfeldstärken als für p-dotiertes, aber keine schwächere Emission über den gesamten Feldstärkebereich. Abb. 2-2 a,b zeigt in schematischer Darstellung die Banddiagramme für die FE aus n- und p-dotierten Silizium. Während das Banddiagramm für hoch n-dotiertes Silizium dem von Metall ähnlich ist, kommt es bei p-Dotierung zur Ausbildung von Elektronen-Lochpaaren und einer, durch die Bandverbiegung im Silizium verursachten, Reduktion der Tunneldistanz.

Mit steigender n-Dotierung kommt es zu einem schwachen Anstieg des Feldemissionsstromes bei gegebenem Feld [90,89]. Die Elektronen werden analog zur Feldemission von Metallen aus dem Leitungsband durch die Oberflächenpotentialbarriere hindurch ins Vakuum emittiert [Abb. 2-2]. Ein lineares FN-Verhalten wird vor allem bis zu moderaten Stromdichten erwartet, da hier, je nach Dotierung, genügend freie Ladungsträger zur Verfügung stehen und der quantenmechanische Tunneleffekt den feldemissionsbegrenzenden Faktor darstellt [160]. Die Emission aus dem Leitungsband ist, im Gegensatz zur Valenzbandemission, stark temperaturabhängig. Die Zahl der zur Verfügung stehenden Ladungsträger im Leitungsband steigt exponentiell mit der Temperatur an.

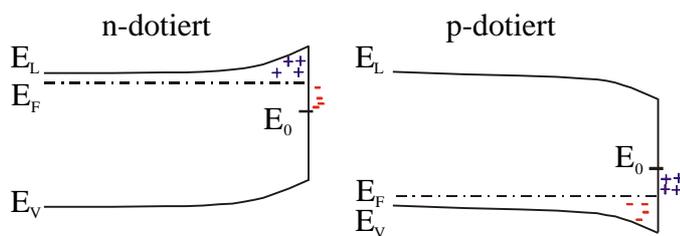


Abb. 2-1 : Schematische Darstellung der Ausbildung von Oberflächenzuständen an der Grenzschicht vom Festkörper zum Vakuum von n- und p-dotierten Silizium bei Nullfeld.

Bei p-Dotierung tritt in einigen Experimenten ein Plateau im mittleren Strombereich des FN-Plots auf. Dieses Verhalten wurde von Schröder et. al. mit der Annahme vier unterschiedlicher Emissionsbereiche erklärt [91] :

Im untersten Strombereich wird die Emission durch den quantenmechanischen Tunneleffekt vom Leitungsband ins Vakuum begrenzt. Es kommt zu einer FN-artigen Kennlinie, wie sie bei Metallen und n-dotiertem Silizium auftritt [159]. Mit steigendem Feld wird die Emission durch die Anzahl der zur Verfügung stehenden Ladungsträger limitiert. Es bildet sich eine Verarmungszone unterhalb der Emissionsspitze, die zur Bildung eines Plateaus im FN-Plot führt. In diesem Plateaubereich wurde ein Anstieg des Emissionsstromes um bis 50 % durch Bestrahlung mit sichtbarem Licht beobachtet. Dabei werden in der Verarmungszone zusätzliche photonenangeregte Ladungsträger erzeugt [89]. Mit weiter ansteigendem Feld kommt es durch das Eindringen des elektrischen Feldes

in den Festkörper zu einer feldinduzierten Ionisation der Ladungsträger. Der starke Anstieg der freien Ladungsträger bewirkt einen steilen Anstieg des Emissionsstromes. Ein vierter Bereich tritt auf, wenn es zur einer lawinenartigen Ionisation der Ladungsträger durch das elektrische Feld kommt. Dieser ist im Experiment allerdings selten zu beobachten, da in den meisten Fällen schon der vorausgegangene Stromanstieg zu einer Zerstörung der Emissionsspitze führt [92].

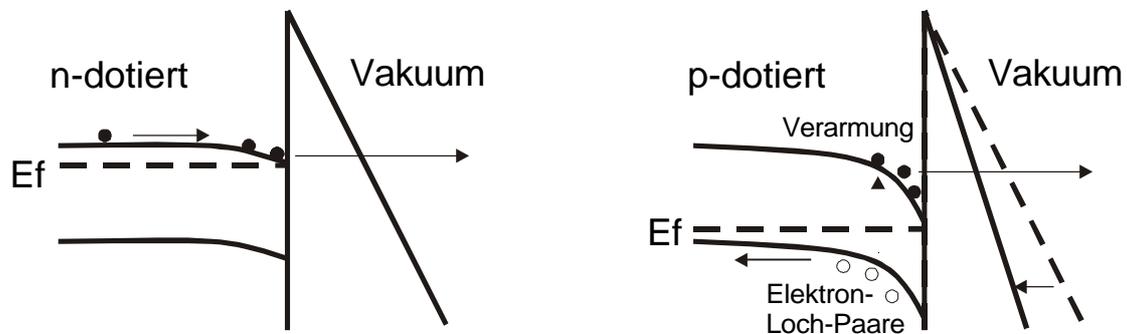


Abb. 2-2 a-b : Banddiagramm für die FE aus n-dotiertem (links) und p-dotiertem (rechts) Silizium.

2.1.2 Oberflächenoxide

In den meisten Feldemissionsexperimenten wurden die Emissionsspitzen vor den FE-Messungen der Umgebungsluft ausgesetzt. Dadurch kann es zur Ausbildung einer dielektrischen SiO_2 -Schicht kommen, die dicker als die Tunnelbarriere selbst ist [93]. Die Existenz einer solchen elektrisch isolierenden Schicht kann die Tunnelwahrscheinlichkeit und damit den Emissionsstrom drastisch reduzieren [94,95]. In diesem Fall werden in der totalen Energieverteilung (TED) der emittierten Elektronen zwei oder mehrere Peaks oder eine Verschiebung des gesamten Spektrums hin zu kleineren Energien beobachtet. So konnte nachgewiesen werden, dass ein Großteil des Emissionsstromes aus dem Oxid selbst oder aus energetischen Zwischenzuständen erfolgt. Die Besetzung solcher Zustände ist dabei zeitabhängig. Das Auftreten von Oberflächenoxiden kann, insbesondere wenn nur einige wenige diskrete Zustände in der TED auftreten, die Emissionsstabilität deutlich verschlechtern.

2.1.3 Thermische Effekte

Die Überlegungen zu thermischen Effekten in n-dotierten Siliziumemittern beruhen auf numerischen Simulationen, da aus den experimentellen Daten nur wenige Rückschlüsse auf die internen thermischen Prozesse im Emitter gemacht werden können. Die Temperatur der nur aus wenigen Atomlagen bestehenden Spitze lässt sich nicht zuverlässig bestimmen. In Feldemissionsspitzen aus Silizium treten unter Strombelastung deutlich höhere resistive Leistungsverluste auf als in metallischen Emittlern gleicher Geometrie. Der Übergang vom Nottinghamheizen hin zum resistiven Heizen als dominanten Effekt vollzieht sich schon bei wesentlich kleineren Stromdichten als bei Metallemittlern [96]. Abhängig von der Emittergeometrie errechnen sich kritische Ströme von 1-50 μA . Aus den Simulationen ergeben sich, im Vergleich zu Molybdänemittern gleicher Geometrie, um bis zu drei Größenordnungen reduzierte kritische Stromdichten, die eine thermische Zerstörung des Emitters zur Folge haben. Insbesondere bei HF-Anwendungen kann es durch zusätzlich induzierte Wirbelströme in der Spitze, deren Größe vor allem von der Eindringtiefe des elektrischen Feldes in den Festkörper abhängt, zu thermischen Instabilitäten kommen [96].

Im Gegensatz zu Metallen sind bei dotiertem Silizium nicht nur die thermische und die elektrische Leitfähigkeit, sondern auch die Anzahl und Mobilität der zur Verfügung stehenden freien Ladungsträger empfindlich von der Temperatur abhängig [97]. So kommt es in einem Temperaturbereich um hundert Grad Celsius zu einer Reduktion der Ladungsträgermobilität, die einen Anstieg des resistiven Widerstandes zur Folge hat. Dem entgegen wirkt der thermisch bedingte Anstieg der Ladungsträgerkonzentration. Während die beschriebenen Effekte in einem mittleren Strombereich (μA) konkurrieren, kommt es mit weiter steigender Temperatur zur Dominanz des Anstiegs der Ladungsträgerkonzentration und zu einer neuerlichen Sättigung oder einem Absinken des resistiven Widerstandes in der Emissionsspitze [97].

2.2 Diamant und Kohlenstoff

Diamant weist mit 10.000 kg/mm^2 die größte Stabilität und mit 2200 W/mK die größte thermische Leitfähigkeit aller bekannten Materialien auf. Dies macht ihn insbesondere als Beschichtungsmaterial für den mechanischen Schutz von Mikrospitzen aus Silizium interessant [147,151], zumal eine Reihe von Verfahren zur Herstellung synthetischen Diamants entwickelt wurden. Hierzu zählen Detonations-, Hochdrucktemperatur- und CVD-Verfahren (Chemical Vapour Deposition) [180]. Diamant besteht aus zwei ineinander versetzten kubisch-flächenzentrierten Elementargittern. Die vier Außenelektronen weisen eine stark kovalente Bindung auf (sp^3 -Bindung). Reiner Diamant weist eine Bandlücke von $5,5 \text{ eV}$ zwischen Valenzbandmaximum und Leitungsbandminimum auf [163] und zeigt so elektrisch isolierendes Verhalten mit einem spezifischen Widerstand von $\rho = 10^{12}\text{-}10^{16} \Omega\text{cm}$ [98]. Je nach Herstellungsverfahren kann die Qualität synthetischen Diamants stark variieren [154]. Diese reicht von hochqualitativen Diamantschichten, die mittels CVD generiert wurden [166], über diamantartige Schichten (DLC = diamond like carbon) bis hin zu amorphen Kohlenstoffschichten (a-C), die sich auch mit einfacher Laserablation generieren lassen. Ausführliche FE-Tests an flachen hochqualitativen Diamantschichten unterschiedlicher Dotierung und Reinheit wurden in Wuppertal durchgeführt [30,35,153,155,198]. Grundsätzlich muss bei FE-Betrachtungen, neben der elektrischen Leitfähigkeit des Diamants selbst, auch dessen Oberflächenleitfähigkeit berücksichtigt werden [146].

2.2.1 Ladungstransport

Reiner Diamant weist eine Dielektrizitätskonstante von $\epsilon = 5,7$ auf. Ein normal zur Oberfläche orientiertes elektrisches Feld im Vakuum dringt mit einer um den Faktor ϵ reduzierten Feldstärke in den Festkörper ein. Der Ladungstransport vom Substrat durch den Isolator zur Oberfläche kann z.B. durch eine direkte Injektion von Elektronen an der Substrat-Isolator-Grenze [148,156,178] in das Leitungsband des Isolators, über eine Defektleitung durch Fehlstellen [158] im Diamant oder über Donator- bzw. Akzeptorniveaus erfolgen [30,35,157,179]. Entsprechend wird auch der Einfluss des Substrats auf die Transporteigenschaften diskutiert. Durch Bor-Dotierung werden Akzeptorniveaus $0,37 \text{ eV}$ oberhalb des VBM ausgebildet und es entsteht eine p-Leitfähigkeit. Durch Stickstoffdotierung werden lediglich elektrisch inaktive Donatorniveaus $1,7 \text{ eV}$ unterhalb des LBM generiert [162]. Der Einbau von aktiven Donatoren, wie z.B. Phosphor mit Donatorniveaus von $0,2 - 1,09 \text{ eV}$ unterhalb des LBM, ist derzeit Gegenstand der Forschung [99].

Der Abstand von LBM und Vakuumlevel wird als Elektronenaffinität χ bezeichnet und hängt bei Isolatoren empfindlich von der Ausbildung von elektrischen Dipolen an der Oberfläche ab [152]. Solche Dipole können sich durch Adsorbatome an der Oberfläche ausbilden, die im Fall einer Wasserstoffterminierung mit $\chi = -0,5$ eV auch negativ sein kann (d.h. der Aufenthalt eines Elektrons im Leitungsband ist energetisch ungünstiger als im Vakuum) [186,187]. Gelingt es das Leitungsband mit Elektronen zu füllen, kann die FE theoretisch auch bei einem Nullfeld erfolgen. Reine Diamantoberflächen zeigen mit $\chi = 1,2$ eV positive Elektronenaffinität. FE-Experimente an Diamantschichten führten zu stark widersprüchlichen Ergebnissen. Einerseits wurde durch den Anstieg des FE-Stromes mit steigender Substratrauhigkeit ein Injektionsprozess ins LBM an der Substrat-Diamant-Grenze nachgewiesen, andererseits fanden die Emissionsprozesse nicht bei den erwarteten Feldstärken statt. Auch die Temperaturabhängigkeit der Emission konnte nicht befriedigend erklärt werden. Es ist bis heute nicht zur Anwendung von hochqualitativem Diamant zur flächigen FE bei niedrigen Feldstärken gekommen.

2.2.2 Oberflächenleitfähigkeit

Wasserstoffterminierte Oberflächen zeigen eine p-Leitfähigkeit, die durch die Ausbildung von Akzeptorzuständen von einigen nm Dicke erklärt werden können [181]. Die Feldemission aus elektrisch leitenden Diamantschichten ist äußerst instabil und zeigt eine mit zunehmender Oberflächenrauigkeit steigende Emissionsstärke, wie sie auch bei metallischen Proben beobachtet wird. In Wuppertal wurden an Chemical Vapor Deposited (CVD) texturiert orientierten Diamantschichten Einsatzfeldstärken von $E > 400$ V/ μm gemessen [30]. Die H-Terminierung ist allerdings empfindlich gegen Temperung bei nur wenigen hundert Grad Celsius. Nach einer Temperung bei 300 °C oder nach Konditionierung durch eine lokale Vakuumentladung konnte ein endlicher Spannungsabfall von einigen hundert Volt an den 3-30 μm dicken Filmen nachgewiesen werden. Die Vakuumeinsatzfeldstärke reduzierte sich auf durchschnittlich 250 V/ μm und die Stromstabilität verbesserte sich, was sich in geringeren Schwankungen des Emissionsstromes bei gegebenem Feld und sehr hohen lokalen kritischen Stromdichten von einigen 100 A/cm² bemerkbar machte. Diese hohen Stromdichten konnten allerdings nur mit μm -großen Anoden erzielt werden und sind nicht auf größere Flächen skalierbar. Der Einsatz hochqualitativer Diamantschichten als Beschichtungsmaterial von feldüberhöhenden Strukturen, wie z.B. Siliziumspitzen, ist problematisch, da die Schichtqualität mit sinkender Dicke stark abnimmt. Um die geometrische Feldüberhöhung der Spitzen nicht zu stark zu reduzieren, sind aber homogene Schichten von weniger als 100 nm Dicke erforderlich, die mit CVD-Verfahren nicht herstellbar sind. Deshalb werden in der derzeitigen Forschung amorphe Kohlenstoffschichten mit unterschiedlichen Anteilen sp²- und sp³-gebundenen Kohlenstoffatomen untersucht. Eine Alternative bietet die elektrophoretische Beschichtung von Nanodiamant auf Si-Spitzen [100].

2.2.3 Kohlenstoff-Nanoröhren

Kohlenstoff-Nanoröhren (CNTs) wurden erstmals im Jahr 1991 im Zusammenhang mit der Entdeckung der Fullerene identifiziert [101]. Sie wiesen eine Länge von 1-10 μm bei Durchmessern von 10-20 nm, eine hohe elektrische Leitfähigkeit ($\rho < 10^{-4}$ Ohm bei 300 K [102]) und exzellente mechanische Stabilität auf. Diese einzigartige Verbindung von geometrischen, elektronischen und mechanischen Eigenschaften machen CNTs für den Einsatz als kalte Kathode in Lichtquellen [19],

Feldemissionsbildschirmen [17,103], miniaturisierten Röntgenquellen und Drucksensoren [104] interessant. Bis zum heutigen Zeitpunkt wurden eine Reihe von Verfahren für die Generierung von CNTs entwickelt, die eine weitere gezielte Variation des Aspektverhältnisses von Länge zu Höhe zulassen. Die gängigsten sind dabei CVD-Verfahren unter Zuhilfenahme der metallischen Katalysatoren Nickel und Eisen [105-108] und einfache Vakuumentladungen zwischen einem Substrat und einer kohlenstoffhaltigen Elektrode [19,17,109-111]. Die derzeitige Forschung konzentriert sich auf die reproduzierbare, kontrollierbare Herstellung von CNTs auf flachen Substraten für optimierte Emissionseigenschaften [131-**Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**] und die Entwicklung von Kathoden mit integrierter Extraktionselektrode für den Einsatz in Triodenstrukturen [112-114], wie sie insbesondere für FEDs vorteilhaft sind.

CNTs bestehen aus einer oder mehreren zylindrisch geformten Kohlenstoffschichten [115], wobei die einzelnen Atome in einer Ebene dem Graphit ähnlich hexagonal angeordnet sind. Generell unterscheidet man zwischen einwandigen (SWNT) und mehrwandigen (MWNT) Nanoröhren [102,116], die wiederum in Gruppen mit offenem Ende oder einem kuppelartigen Abschluss unterteilt werden müssen [105,117-120]. Die elektronische Struktur entspricht, im Fall mehrerer Schichten, weitgehend der des Halbmetalls Graphit, und ein äußeres elektrisches Feld wird an der Spitze lokal überhöht [121]. Aufgrund des extrem hohen Aspektverhältnisses von 0,1 - 50 μm Länge zu 1-70 nm Durchmesser [122] tritt schon bei makroskopischen Feldstärken von wenigen $\text{V}/\mu\text{m}$ FE auf. An einzelnen CNTs wurden mittels mikroskopischer Messmethoden, insbesondere an bereits zuvor stromkonditionierten Emittlern, lineare Fowler-Nordheim Kennlinien beobachtet [123,124]. Zur Bestimmung des Feldüberhöhungsfaktors β_{FN} aus der Steigung der FN-Kurve kann die bekannte Austrittsarbeit von 4,6 eV für Graphit vorausgesetzt werden. Die Annahme einer metallischen Emission aus MWNT konnte auch durch elektronenspektroskopische Messungen bestätigt werden [125], die eine Emission aus kontinuierlichen Energieniveaus nahe der Fermienergie aufwiesen. Für SWNTs wurde eine auf 3,7 eV reduzierte Austrittsarbeit festgestellt, die auf quantenmechanische Effekte in den nur wenige nm großen Strukturen hinweisen [107,126]. Durch ihr größeres Aspektverhältnis zeigen SWNT bei geringeren Feldstärken FE als MWNT, sie sind aber gleichzeitig mechanisch instabiler und degradieren schneller [18,127]. Bei CNTs mit offenem Ende kann es durch die zusätzlichen Rauigkeiten an der Spitze zu einer verstärkten Feldüberhöhung kommen [128], die das benötigte makroskopische Extraktionsfeld weiter reduziert [129,130].

3 Instrumente zur Bestimmung von Feldemissionseigenschaften

An der Universität Wuppertal wurde ein Feldemissionsrastermikroskop entwickelt, das seit 1994 äußerst erfolgreich für die Charakterisierung der parasitären Feldemission von Niob in supraleitenden Beschleunigern genutzt wird. Seit 1996 wird das FERM auch zur Untersuchung und Weiterentwicklung von kalten Kathoden für die Vakuummikroelektronik genutzt. Das FERM wurde stetig weiterentwickelt und unter anderem, im Rahmen mehrerer Dissertationen und Diplomarbeiten, mit einem Auger-Elektronenspektrometer und einer Argon-Ionenkanone erweitert. Im Rahmen dieser Arbeit sollte insbesondere die Emissionsstabilität einzelner Emittter untersucht werden. Dazu wurde die Anlage mit einem Signalanalysator erweitert, mit dem Langzeitmessungen bei kleinen Strömen (nA) und hoher Zeitaufösung (ms) durchgeführt werden können. Das Auger-Spektrometer wurde für elektronenspektroskopische Untersuchungen umgerüstet. Für flächige FE-Tests an cm-großen Kathoden wurde eine integrale Messapparatur mit Leuchtschirm entwickelt.

3.1 Das Feldemissionsrastermikroskop (FERM)

Die Messapparatur besteht aus einer Präparationskammer zum in-situ Heizen und Einschleusen der Proben und einer UHV-Analysekammer mit dem FERM und den Oberflächenanalyzesystemen [Abb. 3-1]. Das FERM besteht im Kern aus einem in alle drei Raumrichtungen verfahrbaren Probenstisch und darüber liegenden Wolframanoden verschiedener Größe. Die mechanischen Verschiebetische erlauben einen Verfahrweg von 22 mm in alle Raumrichtungen bei einem Positionierungsfehler im μm -Bereich. Zur genaueren Probenpositionierung steht ein ebenfalls in alle drei Richtungen arbeitender Piezoblock zur Verfügung. Es wird bei einem maximalen Verfahrweg von 40 μm eine Präzision von ca. 40 nm erreicht. Die exakte Parallelausrichtung der Kathode zur Rasterebene wird durch einen mechanischen Tiltmechanismus gewährleistet.

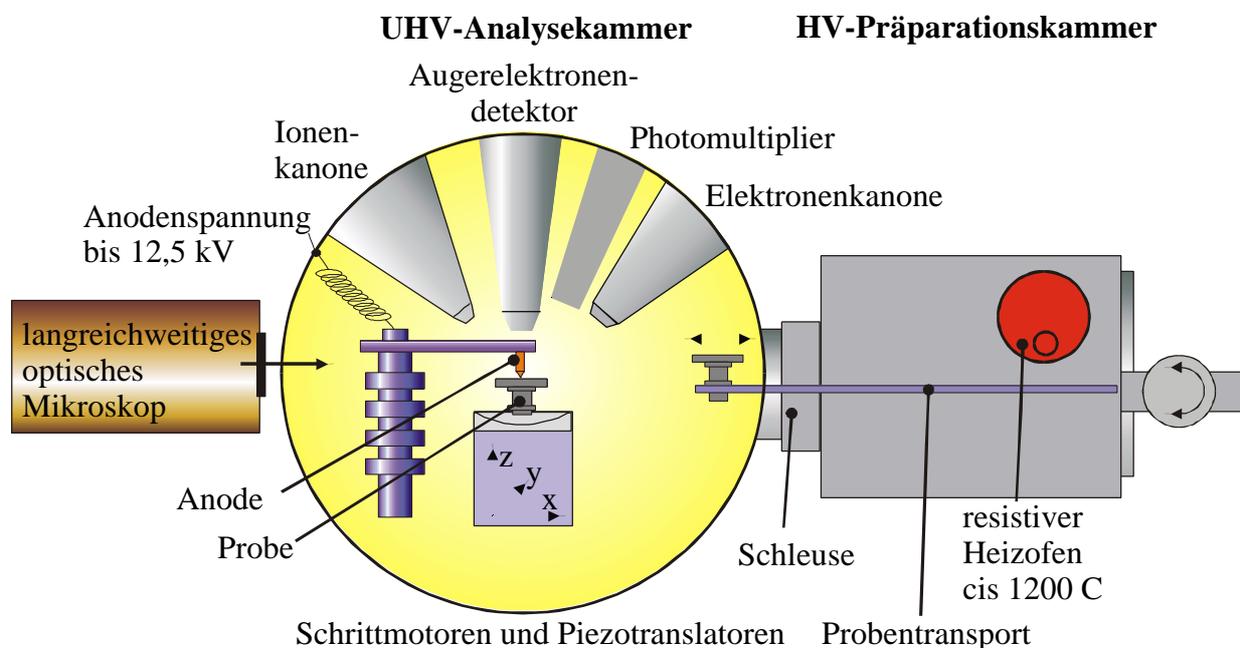


Abb. 3-1 : Zeichnung der Vakuumkammern mit dem integrierten FERM und den wichtigsten Oberflächenanalyzesystemen.

Der Elektrodenabstand kann in jeder Probenposition wahlweise mit dem SEM oder einem langreichweitigen optischen Mikroskop (LDM) ermittelt werden. Wolframnadeln mit Spitzendurchmessern von 20 nm bis 10 μ m werden oberhalb der Proben positioniert und auf positives Potential gelegt. Mit dem integrierten SEM können die Emissionsstellen direkt elektronenmikroskopisch untersucht werden. Das SEM erzielt eine laterale Auflösung von einem Mikrometer. Für hochauflösende Untersuchungen der Probenmorphologie steht ein weiteres externes SEM mit einigen Nanometern lateraler Auflösung zur Verfügung. Die chemische Zusammensetzung der Proben kann mit einem Auger-Elektronenspektrometer Clam II von Vacuum Generators (VG) lokal analysiert werden [199]. Mit der Ionenkanone können Proben gezielt mit Edelgasen gesputtert werden.

Die Hochspannung für die Anode wird wahlweise mit einer 35 kV / 63 μ A oder einer 2,5 kV / 20 mA Spannungsquelle erzeugt. Die 35 kV-Quelle lässt sich bis 12,5 kV relativ problemlos betreiben, darüber treten regelmäßig Kriechströme auf, die einen zuverlässigen Betrieb bei höheren Spannungen nicht erlauben. Zudem kann es beim Rastern bei hohen Spannungen zu unerwünschten Vakuumentladungen kommen, die durch das Einschalten von Emittern ("Switch on") in Verbindung mit der limitierten Geschwindigkeit des Regelkreises für hohe Spannungen verursacht werden. Beide Spannungsquellen verfügen über eine aktive Spannungsregelung. Ein vorgegebener Sollwert für den vom Amperemeter ermittelten Strom wird durch Anpassung der Extraktionsspannung konstant gehalten (PID-Regelung). Das FERM kann in drei verschiedenen Rastermodi betrieben werden :

1. U-mapping: $U(x,y)$, $I = \text{konst.}$
2. I-mapping : $I(x,y)$, $U = \text{konst.}$
3. z-mapping: $z(x,y)$, $U = \text{konst.}$, $I = \text{konst.}$

Bei Anpassung der Spannung bzw. des elektrischen Feldes an die Emissionsstärke der Probe werden alle Emissionsstellen abgebildet, die im vorgegeben Spannungsbereich emittieren. Durch die aktive Spannungsregelung werden Vakuumentladungen weitgehend vermieden. Die maximale Rastergeschwindigkeit wird von der Geschwindigkeit des Regelkreises vorgegeben. Diese wird von der Strommessung (Keithley 610C) begrenzt. Die Rückkopplungsfrequenz liegt im Messbereich $I < 1$ nA bei 1-100 Hz und steigt proportional zu dem Nennstrom an. Bei Strömen $I < 5$ nA begrenzt die Kapazität des Kabels zwischen Amperemeter und Kathode ($C > 100$ pF) die Anstiegsflanke der Spannung. Die Spannung kann bei zu großer Rastergeschwindigkeit und sinkender Emissionsstärke nicht schnell genug angepasst werden.

Bei Rasteruntersuchungen mit konstanter Extraktionsspannung muss die Spannung so vorgewählt werden, dass auf der einen Seite möglichst viele Emissionsstellen abgebildet werden, auf der anderen Seite keine exzessiven Ströme aus starken Emittern auftreten. Deshalb wird ein I-mapping in der Regel erst durchgeführt, nachdem die Emissionsstärke einer Probe mittels eines sicheren U-maps vorcharakterisiert wurde. Bei nicht uniformer Emission bildet ein I-map nur die stärksten Emissionsstellen ab.

Rasterungen mit Anpassung des Elektrodenabstands können nur mit der 2,5 kV Spannungsquelle durchgeführt werden. Die Anpassung des Elektrodenabstands wird mit dem z-Piezotranslator durchgeführt und ist deshalb auf 40 μ m Gesamthub begrenzt. $Z(x,y)$ -maps werden benötigt, wenn

eine besonders hohe Ortsauflösung erforderlich ist. Bei geeigneter Wahl der Spannungs- und Stromwerte sind Elektrodenabstände von weniger als $1\ \mu\text{m}$ möglich. Ein z-map enthält eine Mischinformation aus Emissionsstärke und Proben topographie.

Neben den Rastermodi erlaubt das FERM auch die Untersuchung von Einzelemittern. Ein Emitter wird dabei mit Hilfe der x- und y-Piezotranslatoren genau unter der Wolframspitze positioniert. Der Elektrodenabstand kann mittels eines "U(z)-Plots" präzise ermittelt werden, ohne dass es zum Kurzschluss kommt. Dabei wird der Elektrodenabstand bei vorgegebenem Sollstrom sukzessive reduziert. Die resultierende Spannung ergibt als Funktion der relativen z-Position eine Gerade. Deren Schnittpunkt mit der horizontalen Achse für den Spannungswert $0\ \text{V}$ gibt den Absolutabstand der Elektroden. Die Steigung der Geraden beschreibt die erforderliche Feldstärke. Nachdem die genaue z-Position ermittelt wurde, können Strom-Spannungs-, Strom-Zeit- und Hochstrombelastungstests durchgeführt werden. Voraussetzung für einen linearen U(z)-Plot ist ein, im Vergleich zum Spitzenradius der Anode, kleiner Elektrodenabstand. Bei größeren Abständen wird das elektrische Feld an der Kathode durch die Konzentration der Äquipotentiallinien um die Wolframspitze herum reduziert. Die Abhängigkeit des elektrischen Feldes vom Elektrodenabstand ist nicht mehr linear. Das Gleiche gilt für die Größe der emittierenden Struktur. Liegt die Gesamtgröße der feldüberhöhenden Struktur in der Größenordnung des Elektrodenabstandes, muss ebenfalls der veränderte Feldlinienverlauf berücksichtigt werden.

3.1.1 I(t)-Messungen und Frequenzanalyse mit einem Signalanalysator

Die Integrationszeiten herkömmlicher Amperemeter sind zu groß, um Fluktuationen eines Emissionsstromes mit einer Zeitauflösung im ms-Bereich zu ermöglichen. Deshalb wurde das FERM mit einem Signalanalysator (HP 35670A) mit maximal $100\ \text{kHz}$ Messfrequenz bei $1\ \text{nV}$ Auflösung und einer Eingangsimpedanz von $1\ \text{M}\Omega$ erweitert. Die folgenden Beschreibungen beziehen sich auf den Fall einer auf positives Potential gelegten Anode und einer über den Signalanalysator geerdeten Kathode. Da es in Einzelfällen auch bei I(t)-Messungen zu Vakuumentladungen zwischen den Elektroden kommen kann, die kurze Spannungsspitzen von einigen kV an der Kathode verursachen, muss die empfindliche Eingangsstufe des Signalanalysators mit einer einfachen zusätzlichen Schaltung geschützt werden [Abb. 3-2]. Im Falle eines Überschlages schützt die in Gegenrichtung gepolte Zenerdiode den Analysator vor einer Überspannung. Die maximale Zeitauflösung errechnet sich aus dem Schaltungsdesign und den auf der Kathodenseite auftretenden Kapazitäten. Die anodenseitige Kapazität des Schaltkreises wirkt sich dabei nicht aus. Die verwendeten Hochspannungskabel weisen eine Kapazität von $\sim 100\ \text{pF/m}$ auf. Bei einer minimalen Kabellänge von $0,6\ \text{m}$ berechnet sich die Zeitkonstante zu $\tau \sim 0,6\ \text{m} \cdot 100\ \text{pF/m} \cdot 5,32\ \text{M}\Omega = 0,32\ \text{ms}$.

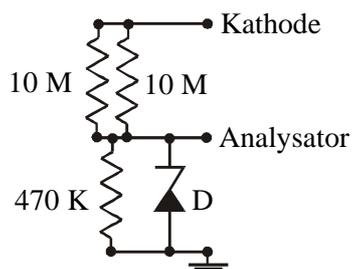


Abb. 3-2 : Spannungsteiler und Zener-Schutzdiode für den Anschluss des Signalanalysators an das FERM.

Für eine $I(t)$ -Messung oder eine Frequenzanalyse mit dem Signalanalysator müssen sämtliche nicht benötigten elektrischen Geräte im Labor abgeschaltet werden. Dazu gehören auch die mechanisch arbeitenden Pumpen, die sowohl Störspannungen im Netz verursachen als auch unerwünschte Vibrationen auf das FERM übertragen. Am Signalanalysator kann das Messsignal nicht in Echtzeit beobachtet werden. Deshalb muss der Strom vorsichtig mit dem analogen Amperemeter unter Erhöhung der Extraktionsspannung eingeregelt werden. Bei einer Parallelschaltung von Amperemeter und Analysator wird das Amperemeter in den empfindlichen Messbereichen $I < 100 \text{ nA}$ (Eingangswiderstände $R > 10 \text{ M}\Omega$) über den $470 \text{ k}\Omega$ Widerstand des Spannungsteilers kurzgeschlossen. Deshalb muss die Schutzschaltung bei kleinen Strömen zunächst vom Stromkreis getrennt werden.

In einer ersten Version wurden die gewonnenen Daten im Analysator zwischengespeichert und dann mit Disketten transferiert. Um die großen Datenmengen, die bei einer Langzeitmessung entstehen, verarbeiten zu können, wurde der auch für die IMLS zuständige Messrechner mit einer GPIB Schnittstelle ausgestattet. Abhängig von der Zeitauflösung der Messung können so Datenmengen von bis zu 200 MB pro Stunde aufgenommen, transferiert und bei laufender Messung zwischengespeichert werden. Die entsprechende Software wurde mit dem Programm Testpoint 1.1b entwickelt.

Neben $I(t)$ -Messungen mit hoher Zeitauflösung erlaubt der Signalanalysator auch die Aufnahme von Frequenzspektren. Eine einzelne $I(t)$ -Kurve wird mit Hilfe der Fast-Fourier-Transformation (FFT) direkt in das entsprechende Frequenzspektrum umgerechnet. Um die Einstreuung von Störfrequenzen, Vibrationen, Darstellung von Einzelereignissen etc. zu unterdrücken, wird ein Frequenzspektrum über bis zu 500 Einzelspektren gemittelt. Alle nicht wiederholt auftretenden Ereignisse werden somit nicht dargestellt. Die Frequenzspektren dienen der Bestimmung des statistischen Rauschens des Emissionsstromes. Mit den Daten können die Anforderungen an eine aktive oder passive Stromregelung in der Anwendung abgeschätzt werden. Dabei werden vorgegebene Stabilitätskriterien für die FE zu Grunde gelegt.

3.1.2 Anpassung der PID-Regelparameter

Die Anpassung der Extraktionsspannung im geregelten Spannungsmodus erfolgt über die zuvor beschriebene PID-Regelung. Während einer $I(U)$ -Messung ist es aus Zeitgründen nicht möglich, die Parameter den sich verändernden Zeitkonstanten anzupassen. So steigt die Integrationszeit des Amperemeters im $0,1 \text{ nA}$ -Messbereich auf 100 ms an. Auch bei $U(z)$ -Plots, d.h. der Annäherung der Probe an die Anode bei konstantem Emissionsstrom, kommt es zu gravierenden Unterschieden in den geforderten Regelparametern während der Messung. Der für die Korrektur von Strominstabilitäten benötigte Spannungshub verhält sich umgekehrt proportional zum Elektrodenabstand. Zu schnell eingestellte Regelzeiten am PID-Regler führen zu Schwingungen im Regelkreis und es kann zu erheblichen Messfehlern kommen. Die Schwingungsfrequenzen liegen typischerweise zwischen 80 Hz und 200 Hz und sind somit nicht auf der analogen Anzeige des Amperemeters oder der Digitalanzeige der Spannungsquelle zu erkennen. Die Aufnahme von FN-Plots erfolgt über die Mittelung der Messwerte über $0,5\text{-}2 \text{ s}$. Da der Strom bei der FN-artigen Emission annähernd exponentiell mit der Extraktionsspannung ansteigt, wird die Spannung aufgrund der auftretenden Strompeaks zu weit heruntergeregelt. Zudem werden unzulässigerweise

die Ent- und Aufladung der gesamten Kapazitäten unterhalb der Kathode als Emissionsstrom interpretiert. So kann die ermittelte Extraktionsspannung für einen vermeintlichen Sollstrom um einen Faktor 3 (!) zu niedrig sein, ohne dass dies später anhand der Daten zu erkennen wäre. Dieses Problem wird für alle in dieser Arbeit präsentierten Messungen folgendermaßen umgangen :

1. Lokale I(U)-Messungen werden ausschließlich ohne Spannungsregelung durchgeführt.
2. Bei Verwendung der Regelung wird die Spannung über ein parallel geschaltetes Oszilloskop zusätzlich auf Oszillationen kontrolliert. Ggf. müssen die Regelparameter angepasst werden. Eine einmalige Kontrolle am Anfang eines U-maps reicht aus, da sich während einer Messung der Elektrodenabstand nicht erheblich verändern sollte. Der Messbereich des Amperemeters wird ebenfalls nicht verändert.

3.1.3 Elektronenspektroskopie

Das im FERM integrierte Auger-Elektronenspektrometer (VG - Clam II) lässt sich auch zur spektroskopischen Betrachtung von feldemittierten Elektronen einsetzen. Dafür werden im Gegensatz zu den rastermikroskopischen Untersuchungen Lochanoden verwendet, die einige 10 μm oberhalb der Kathodenoberfläche positioniert werden. Sowohl die Kathode als auch die Lochanode werden auf ein negatives Potential gelegt, wobei sich das Extraktionsfeld aus der Differenz der beiden Potentiale errechnet. Die Elektronen durchfliegen die Lochanode und werden zum Analysator beschleunigt. Durch die im hemisphärischen Analysator integrierte Elektronenoptik kann eine Fokussierung des Elektronenstrahls in die Analysatoröffnung erreicht werden. Der Nachweis der Elektronen erfolgt über ein Einkanal-Channeltron. Je nach Betriebsmodus lässt sich eine Energieauflösung von theoretisch 25 meV bei Elektronenenergien bis zu 3 keV erreichen. Durch den elektrischen Kontakt zwischen Kathode und Analysator und die damit verbundene Angleichung der Fermienergie ist die Energie der emittierten Elektronen nicht direkt von der Austrittsarbeit des Kathodenmaterials abhängig. Nur die Austrittsarbeit des Analysators geht in die Energiebilanz ein [Formel 3.1]. Deshalb kann die Austrittsarbeit der Kathode auch im Fall FN-artiger Emission nur indirekt über die Form der Energieverteilung bestimmt werden [196]. Insbesondere der energetische Ursprung der Emission ist bei der FE von Interesse. Bei Metallen erwartet man generell FE aus Bereichen nahe der Fermikante, während bei Halbleitern und Isolatoren zahlreiche Modelle Anwendung finden [170].

$$E - E_f = E_{\text{kin}} - eV_o + \phi_A$$

Formel 3.1 : Energie E der emittierten Elektronen bei der Elektronenspektroskopie [168,169].

E_f : Fermienergie Kathode, E_{kin} = Kin. Energie, V_o = Beschl. Spannung, ϕ_A = Austrittsarbeit Analysator.

Der Analysator ist bei normaler Orientierung der Elektroden um 12,5 Grad zur Oberflächennormalen der Kathode verkippt. Ein Umbau des Analysators ist nicht möglich, ohne die Funktionsfähigkeit des FERMs stark einzuschränken. Somit musste die Kathode im entsprechenden Winkel verkippt werden, wodurch allerdings die Rasterebene und die Oberfläche der Probe nicht mehr parallel ausgerichtet sind. Zudem sind in-situ SEM-Untersuchungen nur stark eingeschränkt möglich. Die Ausrichtung der Elektroden ist somit problematisch und die Fokussierung des Elektronenstrahls meist nicht reproduzierbar.

In Zukunft können allerdings kalte Kathoden mit integrierter Extraktionselektrode einfacher untersucht werden, da bei ihnen die Elektroden nicht zueinander ausgerichtet werden müssen. Durch einfaches Verfahren der gesamten Kathode kann der Elektronenstrahl ausgerichtet werden. Die in dieser Arbeit geleisteten Vorarbeiten sollten dabei Anwendung finden.

3.2 Integrale Messapparatur mit Leuchtschirm (IMLS)

Zusätzlich zum FERM wurde mit der IMLS eine weitere Apparatur zur Bestimmung der Feldemissionseigenschaften von bis zu $2,5 \cdot 2,5$ cm großen Proben entwickelt [Abb. 3-3]. Ziel war es, schnelle und vereinfachte Messungen der Einsatzfeldstärke, der Emitteranzahldichte und der FE-Stabilität zu ermöglichen. Die Anlage ist in eine Hochvakuumkammer mit einem Basisdruck von $2 \cdot 10^{-7}$ mbar integriert. Die Hochvakuumtechnik erfordert im Gegensatz zum UHV keine zusätzliche Schleuse zum Einbringen der Proben und erlaubt so den direkten Einbau und Zugriff auf die Probe. Durch diese Technik sollte mit dem zeitlich parallelen Einsatz zum FERM die Messkapazität im Labor deutlich gesteigert werden. Der direkte Zugang zu der bereits eingebauten Probe soll zudem in Zukunft den Anschluss von bis zu zehn elektrisch voneinander isolierten Einzelemittlern mit integrierter Extraktionselektrode erlauben.

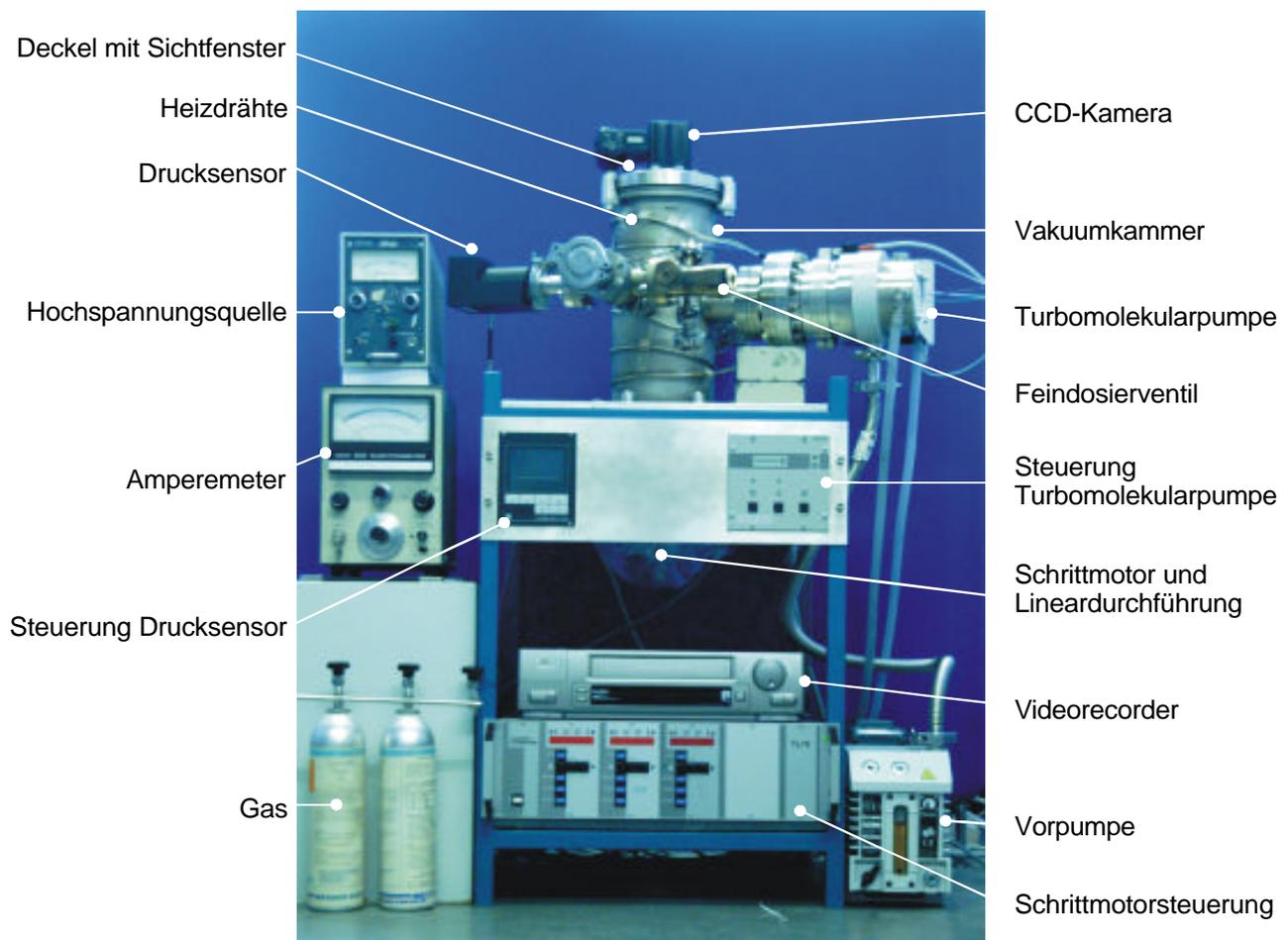


Abb. 3-3 : Foto der integralen Messapparatur mit Leuchtschirm (IMLS) und der wichtigsten Steuerkomponenten. Nicht im Bild ist der Computer zur automatisierten Datenaufnahme.

3.2.1 Standardversion mit fixiertem Elektrodenabstand

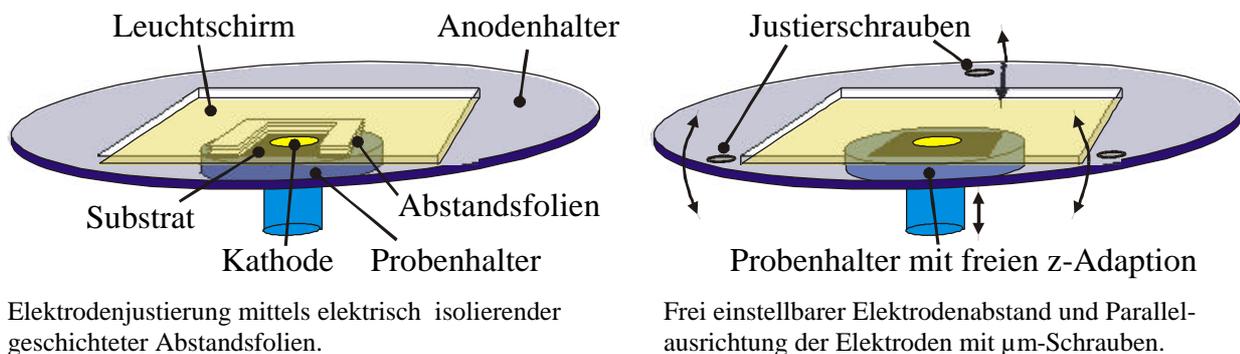
In der IMLS wird das elektrische Feld, im Gegensatz zum FERM, mit einer flachen Anode uniform über der gesamten Probe erzeugt. Alle emittierten Elektronen werden zur Anode hin beschleunigt und dort detektiert [Abb. 3-4]. Als Hochspannungsquelle stand zunächst ein + 2 kV Gleichspannungsnetzgerät mit 100 mA maximaler Stromstärke der Firma FUG zu Verfügung. Die Strommessung wurde mit einem Keithley 610 C Nanoamperemeter durchgeführt. Der Abstand der Elektroden wurde in dieser ersten Version zunächst mit Hilfe von Stapeln elektrisch isolierender Folien zwischen den Elektroden eingestellt. Dabei wurden eine oder mehrere 10-100 μm dicke Teflonfolien auf eine geeignete Form zurecht geschnitten und auf die Kathodenränder oder den darüber hinausragenden Probenhalter gelegt. Die flache Anode wurde dann vorsichtig aufgelegt. Die Parallelausrichtung der Elektroden erfolgt so automatisch, ist allerdings mit einem Fehler $\delta d > 20 \mu\text{m}$ behaftet. Als Anode werden nicht magnetische Stahlplatten oder mit einem fluoreszierenden Material beschichtete Glasplatten verwendet. Stahlanoden werden für Hochstromtests und für die Charakterisierung von unbekanntem und zu elektrischen Überschlügen tendierenden Proben benötigt, da sie durch Vakuumentladungen weniger beschädigt werden und preisgünstig zu ersetzen sind. Für die Bestimmung der Emitteranzahldichte werden fluoreszierende Anoden benötigt. Diese bestehen aus einer Glasplatte und einer elektrisch leitenden, transparenten ITO-Schicht (ITO = Indium Thin Oxide). Darauf wurde eine fluoreszierende ZnS:CdS-Schicht deponiert. Die Ausbildung der für die Lichterzeugung benötigten Energieniveaus erfolgt durch eine Cu/Al-Dotierung. Um den Schirm durch Elektronenbeschuss zum Leuchten anzuregen, müssen die Elektronen auf mindestens 400 eV beschleunigt werden. Somit musste der Elektrodenabstand der Einsatzfeldstärke der Probe angepasst werden, da die anzulegende Spannung durch diese beiden Größen vorgegeben ist. Im ungünstigsten Fall erforderte eine unerwartet niedrige oder hohe Einsatzfeldstärke das erneute Öffnen der Kammer, um die Dicke der Teflonfolien zu korrigieren. Das Leuchtbild wurde in dieser ersten IMLS-Version mit einer herkömmlichen Spiegelreflexkamera mit Makrooptik aufgenommen. Es wurde eine laterale Auflösung von 20 μm erreicht.

Der Einsatz von Teflonfolien verursachte noch ein weiteres, weitaus kritischeres Problem. Durch die Anwesenheit eines elektrischen Isolators in der Nähe der Emissionsstellen kann es zur elektrischen Aufladung kommen. Dabei werden durch Elektronenbeschuss Ladungen auf der Teflonoberfläche deponiert und es kann zu spontan auftretenden Oberflächenströmen kommen. Solche Ströme können bis zu einigen mA groß werden und verursachen bei hohen Spannungen eine hohe thermische Belastung des Isolators und der Anode. Insbesondere bei hohen elektrischen Feldern $E > 10 \text{ V}/\mu\text{m}$ wurden an den Isolatorrändern elektrische Entladungen beobachtet, die zur völligen Zerstörung der Kathode, des Isolators oder der Anode führten. Ein Einsatz der IMLS in Feldstärkebereichen oberhalb von 10 $\text{V}/\mu\text{m}$ war so nicht möglich. Trotzdem konnte die Anlage an beschichteten Si-Spitzen mit niedriger Einsatzfeldstärke erfolgreich getestet werden [144].

Die geschilderten technischen Schwierigkeiten erforderten eine Reihe von Veränderungen des IMLS-Designs. Ziel war es, die Überschlagstendenz der Anlage deutlich zu reduzieren und einen frei wählbaren Elektrodenabstand zu realisieren.

3.2.2 Integration der freien Z-Adaption in die IMLS

Das Grundkonzept der Messtechnik mit flachen Anoden verschiedenen Materials, wie zuvor beschrieben, wurde beibehalten. Nach Vorbild des FERMs wurde die IMLS mit einer Lineardurchführung und einem in die Vakuumkammer integrierten Linearverschiebetisch ausgestattet [Abb. 3-4]. Die Probe kann so frei in z-Richtung relativ zur Anode bewegt werden. Die Steuerung erfolgt über eine TL78 Schrittmotorsteuerung von Microcontrolle und einen Schrittmotor mit 10.000 Steps/Umdrehung. Die Schrittweite des Probenisches berechnet sich über die Gewindesteigung zu 63,5 nm pro Motorschritt. Die Parallelausrichtung der Elektroden erfolgt über einen in die Anodenhalter integrierten Tiltmechanismus. Für die Ausrichtung des Anodenhalters wird der Leuchtschirm entfernt. Der Abstand zwischen Kathode und Anodenhalter wird an drei Punkten mit einer μm -Tiefenmessschraube bestimmt und kann mit drei Madenschrauben am Anodenhalter mit 10 μm Präzision eingestellt werden. Der Absolutabstand kann wie im FERM mit Hilfe einer Spannungs-Abstands-Messung bei konstantem Emissionsstrom ($U(z)$ -Plot) auf wenige μm genau ermittelt werden. Die Spannungsversorgung erfolgt mit einem -6 kV Gleichspannungsnetzgerät mit einem Maximalstrom von 1 mA.



Elektrodenjustierung mittels elektrisch isolierender geschichteter Abstandsfolien.

Frei einstellbarer Elektrodenabstand und Parallelausrichtung der Elektroden mit μm -Schrauben.

Abb. 3-4 : Schematische Zeichnungen der integralen Messapparatur mit Leuchtschirm in verschiedenen Entwicklungsstufen.

Durch den Verzicht auf die Teflon-Abstandsfolien konnten die zuvor beschriebenen Probleme mit spontan auftretenden Vakuumentladungen am Probenrand zuverlässig unterdrückt werden. Die maximal erreichbaren Feldstärken liegen abhängig von der Emissionsstärke der Proben bei $E_{\text{max}} > 20 \text{ V}/\mu\text{m}$. Durch einen Stromfluss kann es durch Ablösen von Molekülen, insbesondere von den mechanisch instabilen fluoreszierenden Anoden, zu einer Verschlechterung des lokalen Drucks zwischen den Elektroden kommen. Durch die Teflonfolien wurde der lokale Pumpquerschnitt an der Probe im Vergleich zur aktuellen Version der IMLS um bis zu 75 % reduziert. Durch den Verzicht auf die Abstandshalter ergibt sich eine verbesserte Kontrolle des lokalen Drucks über der Kathode. Es ist auch unter Basisdruck kein signifikanter Druckgradient vom Volumen zwischen den Elektroden zum Vakuummesskopf zu erwarten.

Durch das Anlegen der negativen Spannung an die Kathode (anstelle der Erdung der Kathode) und die Erdung der Anode über das Amperemeter (Keithley 610C) konnte der Abstand zwischen dem Sichtfenster und der Anode auf wenige Millimeter reduziert werden, ohne dass eine Gefahr von Vakuumentladungen zwischen Anode und Vakuumkammer besteht. Für die Bildaufnahme wird eine herkömmliche Nikon F950 Digital-Fotokamera mit 2,1 Megapixeln, MakroEinstellung und Live-Videoausgang eingesetzt. Mit Hilfe von zwei zusätzlichen optischen Linsen wird mit der

Digitalkamera eine laterale Auflösung von $20\ \mu\text{m}$ erreicht. Die Einzelbildaufnahme erfolgt wahlweise mit der maximalen Auflösung über den internen Speicher der Digitalkamera oder über einen 200 MHz Pentium II Personalcomputer mit integrierter Videokarte (Haupauge WinTV premio). Das Emissionsbild kann in beiden Fällen live am PC-Monitor beobachtet werden, wobei die Auflösung am Videoausgang der Kamera auf 760×480 Pixel begrenzt ist. Für die zeitlich aufgelöste Beobachtung des Emissionsbildes steht ein handelsüblicher VHS-Videorekorder zur Verfügung. So kann das Emissionsbild zu jedem Zeitpunkt mit den I(t)- bzw. I(U)-Kennlinien korreliert werden. Die Datenaufnahme erfolgt über eine Keithley 12 Bit AD/DA-Messkarte mit acht Analog-Digitaleingängen und vier Analogausgängen bis 10 V Ausgangsspannung. Für die automatisierte Aufnahme von I(t)- und I(U)-Kennlinien wurde mit der Software Testpoint 1.1b ein Programm entwickelt, das auch zur Hardware des FERMs kompatibel ist.

Die Belüftung der IMLS erfolgt über ein Präzisions-Nadelventil. Das Emissionsverhalten der Proben kann bei unterschiedlichen Drücken $p > 2 \cdot 10^{-7}$ mbar und verschiedenen Gasen untersucht werden. Um den Basisdruck auch nach einer längeren Öffnung der Apparatur zuverlässig zu erreichen, wurden Heizdrähte und ein Thermoregler der Firma Horst installiert. Sämtliche Gummidichtungen wurden durch hitzebeständigere Vitondichtungen ersetzt. Die maximale Ausheiztemperatur beträgt $100\ ^\circ\text{C}$.

3.2.3 Proben mit integrierter Extraktionselektrode

Proben mit integrierter Extraktionselektrode sollen in Zukunft in der IMLS auf ihre Feldemissionseigenschaften hin untersucht werden. Bislang konnten keine zuverlässig emittierenden Strukturen mit integrierter Extraktionselektrode geliefert werden. Es sollen einige theoretische Überlegungen für optimierte Messungen an solchen Strukturen dargestellt werden. Abb. 3-5 zeigt eine schematische Zeichnung einer Kathode mit integrierter Extraktionselektrode.

Um die Emissionsströme auf dem Leuchtschirm sichtbar zu machen, müssen die Elektronen nach dem Austritt aus der Kathode auf mindestens $0,4\ \text{kV}$ nachbeschleunigt werden. Eine Beurteilung der Strahldivergenz ist auch bei einem großen Abstand der Kathode von einigen cm vom Leuchtschirm nicht möglich. Bei einem Emissionswinkel von $5\ \text{Grad}$ und der minimalen Beschleunigungsspannung von $0,4\ \text{kV}$ errechnet sich aus der parabelförmigen Flugbahn der Elektronen ein Durchmesser des Elektronenstrahls von weniger als einem Mikrometer, der optisch nicht mehr aufgelöst werden kann. Bei bekannter Probengeometrie empfiehlt sich das Anbringen eines zusätzlichen Deflektors oberhalb der Gateelektrode. Der Deflektor liegt auf dem selben Potential wie die Gateelektrode und verfügt über ein $1\text{-}10\ \text{mm}$ großes Loch, durch das die Elektroden hindurchgelangen können. Somit können die Elektronen zunächst feldfrei in ihrer ursprünglichen Emissionsrichtung weiterfliegen, um erst oberhalb des Deflektors auf die für den Leuchtschirm benötigte Energie beschleunigt zu werden. Der Durchmesser des Elektronenstrahls lässt sich so, abhängig von der Strahldivergenz, bis zu einigen cm aufweiten.

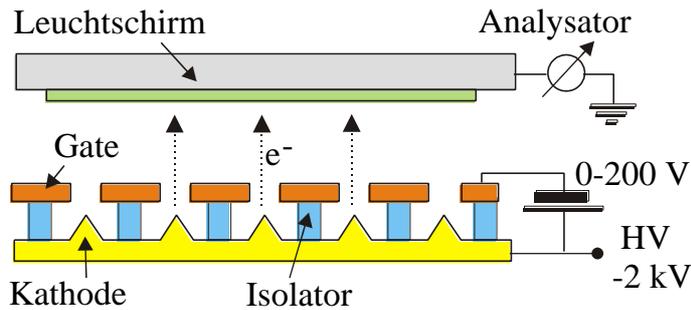


Abb. 3-5 : Messungen an Strukturen mit integrierter Extraktionselektrode in der IMLS.

Neben der benötigten Gatespannung und dem FN-Verhalten der Kathode sind auch die Stromfluktuationen dieser Strukturen von großem Interesse. Ihre Bestimmung erfordert, im Vergleich zu den Messungen im FERM, einige Modifikationen der Messtechnik. Durch den variablen z-Hub der IMLS kann die Kapazität zwischen Anode (i.Allg. Leuchtschirm) und Kathode durch die Vergrößerung des Abstandes zur Probe reduziert werden (\sim pF). Da die Probe durch ihre Leiterbahnen bauartbedingt relativ hohe Kapazitäten aufweist, ist die Anode als Sonde für zeitlich aufgelöste Messungen am besten geeignet. Das Risiko einer Vakuumentladung zwischen Gate und der Anode ist aufgrund des großen Abstandes und den damit verbundenen kleinen Feldstärken deutlich geringer als im FERM. Auf die Schutzschaltung kann verzichtet und die Hochspannungskabel auf der Anodenseite durch Kabel mit geringerer Kapazität ersetzt werden. Die zeitliche Auflösung verbessert sich gemäß den Berechnungen für das FERM auf $\tau < 0,1$ ms. Für eine weitere Steigerung der Zeitauflösung ist die Installation eines Photomultipliers erforderlich, wie er auch in Rasterelektronenmikroskopen verwendet wird. Bei Verwendung eines YAG-Kristalls lassen sich Ansprechzeiten von wenigen Picosekunden realisieren.

3.3 Stromkonditionierung von Emittieren mit dem FERM und der IMLS

Bei der Charakterisierung von kalten Kathoden werden beim Rastern im FERM Spannungsüberschläge weitgehend durch die aktive Spannungsregelung unterbunden. Exzessive Feldemissionsströme werden durch die Anpassung der Extraktionsspannung vermieden. Die FE-Tests an CNTs [Kap. 7] zeigen dagegen insbesondere bei Scans mit einer solchen Regelung lokale Entladungen, die im Extremfall zu einer Zerstörung der gesamten Probe führen können. Dieser scheinbare Widerspruch kann durch einige einfache Überlegungen geklärt werden. U-maps werden grundsätzlich bei einem bestimmten Nennstrom, meist 0,5 - 10 nA, durchgeführt. Die vergleichsweise große Strombelastbarkeit von Mikrospitzen ($I_{\max} > 100$ nA) garantiert, dass für keinen Emittor dessen jeweiliger kritischer Strom überschritten wird. Bei CNTs konnte dagegen anhand von Einzelemittoruntersuchungen nachgewiesen werden, dass einzelne Emissionsstellen schon bei einigen nA degradieren. Im UHV ist das Abbrennen von Nanospitzen atomarer Größe [Kap. 2.2.3] als Ursache für die Degradation wahrscheinlich. Wird ein solcher Emittor bei einem I-mapping oder in der IMLS konditioniert, so führt das Abbrennen unmittelbar zu einer Erhöhung der Einsatzfeldstärke und damit zum Absinken oder Verschwinden des Emissionsstromes. Beim U-mapping führt die Anpassung des Extraktionsfeldes dagegen zum weiteren Verdampfen des Emittors, bis das maximale Extraktionsfeld erreicht ist. Der Konditionierungsprozess ist nicht mehr selbstlimitierend. Die Spannungsregelung wirkt kontraproduktiv und begünstigt das Abbrennen ganzer Emittoren und damit Vakuumentladungen. Auch ein Scannen bei kleineren Strömen von $I < 0,5$ nA ist nicht geeignet diesen Effekt zu unterbinden, da die Integrationszeiten für das Amperemeter ansteigen. Ein Regelkreis mit einer Totzeit von $t > 100$ ms würde die

Rastergeschwindigkeit auf ein nicht mehr praktikables Maß reduzieren. Ein schnelleres Rastern würde zu exzessiven Strömen führen, da die kurzzeitig auftretenden Stromspitzen beim Anfahren der Emissionsstellen nicht mehr erkannt würden. Zur kontrollierten Stromkonditionierung ist allerdings auch das I-mapping problematisch, da ohne Kenntnis der einzelnen I(U)-Kennlinien eine Spannung vorgewählt werden muss. Das FERM ist also für die Stromkonditionierung von CNT-basierten Proben generell ungeeignet. Die IMLS ist dagegen gut für die Stromkonditionierung einer kompletten cm-großen Probe geeignet. Die Emitter schalten sich mit steigender Spannung und Einsatzfeldstärke nach und nach ein und können so unter Kontrolle des gesamten Emissionsbildes konditioniert werden. Durch das Abbrennen der stärksten Emitter kann die Emitteranzahldichte, bei einer entsprechend höheren Extraktionsfeldstärke, systematisch erhöht werden.

4 Funktionsweise und Anwendungspotential kalter Kathoden

In diesem Abschnitt sollen die Anforderungen an kalte Kathoden in Abhängigkeit der geplanten Anwendung kurz beschrieben werden. Derzeit wird eine Vielzahl unterschiedlicher Materialien auf ihre FE-Eigenschaften hin untersucht. Im folgenden Kapitel sollen die kalten Kathoden anhand ihrer geplanten Anwendung unterschieden werden. Zu diesem Zweck werden zwei unterschiedliche Typen von kalten Kathoden, die Dioden- und Triodenkonfiguration unterschieden. Wirtschaftliche Überlegungen sollen dabei mit Rücksicht auf eine detaillierte Beschreibung der praktischen Anforderungen nur am Rande angestellt werden.

4.1 Diodenkonfiguration

Generell besteht mit Blick auf die Anwendungen immer der Wunsch, bei möglichst niedrigen Spannungen bzw. makroskopischen Extraktionsfeldern zu arbeiten. Die Gefahr von Entladungen, insbesondere an den Isolatoren in Kathodennähe, verringert sich mit sinkenden elektrischen Feldern erheblich. Zudem ist eine Steuerelektronik für Spannungen bis 100 V deutlich preisgünstiger zu realisieren als Hochspannungsschaltungen. Ein weiterer kritischer Faktor ist die Uniformität der Emission über cm-große Flächen, die bei vielen Materialien nach wie vor unzureichend ist. Die Lebensdauer der Kathode wird i.d.R. durch die Degradation der Emitter durch Restgasbeschuss limitiert. Je nach Emissionsmaterial müssen die kalten Kathoden im UHV betrieben werden, was für viele Anwendungen (z.B. FEDs) nicht realisierbar ist [175,177].

Eine Diodenstruktur besteht nur aus einer Kathode und einer Anode, auf die die emittierten Elektronen auftreffen. Die einfachste Anwendung ist dabei eine FE-Lichtquelle. Dafür werden flächig emittierende Kathoden mit einer Emitterdichte von ca. $10^4/\text{cm}^2$ bei Feldstärken unterhalb von $10\text{ V}/\mu\text{m}$ benötigt. Die Elektronen werden zur Anode beschleunigt und regen diese zum Leuchten an. Durch das Einbringen einer resistiven Schicht zwischen Substrat und den Emittern, die untereinander nicht elektrisch leitfähig verbunden sind, kann die Uniformität der Emission verbessert und die Emission der Einzelemitter stabilisiert werden [176]. Um die gewünschte Stabilisierung zu erhalten, kann der Leistungsverlust in der Schicht allerdings bis zu 80 % der Gesamtleistung betragen. Die Limitierung der Feldstärke auf $10\text{ V}/\mu\text{m}$ ergibt sich aus der maximalen Flächenleistungsdichte, die von der Anode aufgenommen werden kann. Bei gegebener Geometrie steigt die Spannung und damit die an der Anode absorbierte Energie linear mit dem benötigten Extraktionsfeld an. In Leuchtquellen ist die Flächenleistungsdichte des Schirms auf einige W/cm^2 begrenzt. Prototypen von Feldemissionslampen wurden bereits vorgestellt [184].

Theoretisch lassen sich FEDs auch mit Diodenstrukturen realisieren. Die benötigte Emitteranzahldichte für ein Vollfarbendisplays beträgt $10^6/\text{cm}^2$ bei einer Pixelgröße von $100\text{--}300\ \mu\text{m}^2$. Problematisch ist allerdings die Darstellung unterschiedlich heller Pixel, da sowohl der Emissionsstrom als auch der Wirkungsgrad der verwendeten Phosphore mit steigender Spannung ansteigen. Die Kontrolle der Helligkeit ist, auch wegen der zeitlichen Drift der FE-Eigenschaften, nur schwer möglich.

Freistehende FE-Spitzen lassen sich in Mikrowellenverstärkern einsetzen, wobei eine hohe Stromdichte von einigen A/cm^2 gefordert wird. Solche Stromdichten lassen sich derzeit nur mit metallischen Spitzen (Molybdän) erreichen, wobei die geforderte Langzeitstabilität (10.000 h) die größte Herausforderung darstellt.

Der Einsatz von kalten Kathoden als Diode in der Elektronik ist durch den extrem kleinen Leckstrom in Gegenpolung motiviert. Auch hier sind derzeit die Zuverlässigkeit und Lebensdauer der Strukturen der limitierende Faktor.

4.2 Triodenkonfiguration

Kalte Kathoden mit Lochelektroden ermöglichen den Einsatz der FE in zahlreichen Gebieten der Vakuum-Mikroelektronik [185]. In der einfachsten Anordnung werden Elektronen durch eine Lochelektrode hindurch ins Vakuum beschleunigt [149]. Für typische Emissionsströme unterhalb von 100 nA pro Emissionsspitze liegt die Energiebreite der emittierten Elektronen bei $\Delta E = 0,15-0,3$ eV [171]. So ist es möglich, mit einer geeigneten Elektronenoptik einen oder mehrere Elektronenstrahlen mit geringer Abberation zu erzeugen. Durch den Einsatz von mehrschichtigen Extraktionselektroden mit jeweils frei wählbarem Potential können Elektronenstrahlen gebündelt oder die Emitter vor Restgasbeschuss geschützt werden [172,173].

Die derzeit verbreitetste Anwendung ist der Einsatz von Wolframspitzen in hochauflösenden Elektronenmikroskopen (SEM, TEM, STEM). Die enge Energieverteilung der Elektronen ermöglicht eine exzellente Fokussierung des Elektronenstrahls ($\varnothing < 0,2$ nm). Der Einsatz einer resistiven Last vor der Kathode, wie sie bei Arrays für FEDs zur Stabilisierung der Emission eingesetzt wird, würde hierbei zu unerwünschten Schwankungen der Elektronenenergien führen. Deshalb erfolgt die Stabilisierung über eine Regelelektronik mit Anpassung der Extraktionsspannung, wie sie nur für Einzelemitter einsetzbar ist. Zudem wird die Spitze durch das Ausheizen im Vakuum bei Temperaturen von $T > 1000$ °C regelmäßig gereinigt. Besonders interessant ist die Erzeugung vieler paralleler Elektronenstrahlen mit einigen μm Abstand durch FE-Arrays für lithographische Verfahren. Die extremen Anforderungen an die Stromstabilität ($\Delta I < 5$ % auf einer ns-Skala) können allerdings bis heute nicht erfüllt werden. Die dafür erforderlichen Verfahren, wie z.B. das Reinigen der Emitter bei bis zu 1200 °C, sind mit den Randbedingungen nicht kompatibel. Denkbar sind das Reinigen der Spitzen durch den Strom selbst (Pulsheizen) oder der Einsatz neuer Materialien, die alternative strombegrenzende Mechanismen aufweisen (z.B. Ladungsträgerverarmung in dotierten Halbleitern).

Auf der Basis von Feldemissionstrioden mit Emissionsspitzen werden erste kleine Vollfarben-FEDs (12 inch) der Firma Pixtech auf dem Markt angeboten. Die höchsten Anforderungen werden hierbei an die Langzeitstabilität (10.000 h) gestellt. Stromschwankungen im ns- oder μs -Bereich sind für den Betrachter nicht sichtbar. Die Homogenisierung der Emission erfolgt auch hier durch eine resistive Schicht unterhalb der Spitzen. Das Produktionsverfahren ist allerdings kostspielig und bisher nicht auf größere Flächen ($> 12''$) skalierbar. Ein anderer Ansatz ist die Verwendung von CNTs auch in Trioden, wie sie von Samsung propagiert wird. Erste Prototypen wurden bereits vorgestellt, zeigen aber fehlerhafte Pixel und einen nur unzureichenden Bildkontrast. Angestrebt werden eine vereinfachte Produktion und eine Verbesserung der Langzeitstabilität auch bei moderaten Vakuumbedingungen (HV).

5 Si-Spitzenarrays für die Elektronenstrahlolithographie

FE-Spitzenarrays sollen für den Einsatz als kalte Kathode in der Mehrstrahlolithographie (MSL) optimiert werden [200,207]. Die maskenfreie Lithographie soll es in Zukunft erlauben, Strukturen kleiner als 100 nm auf eine Vorlage zu schreiben [167]. Derzeit wird für die Belichtung von Mikrochips ultraviolettes Licht verwendet, und die Miniaturisierung der Strukturen ist auf ca. 100 nm begrenzt. Die MSL erfordert eine äußerst genaue Positionierung der Emittier (einige nm), eine geringe Strahldivergenz (< 10 Grad), geringe Stromfluktuationen ($< 5\%$) und hohe Schaltfrequenzen (GHz). Eine Kathode mit maximal $5\ \mu\text{m}$ Tiphöhe, $10\text{-}20\ \mu\text{m}$ Tipabstand und integrierter Extraktionselektrode scheint geeignet, diese Bedingungen erfüllen zu können. Solche Kathoden lassen sich unabhängig von Form und Emissionsmaterial mit unterschiedlichen Elektrodenkontaktierungen ausstatten.

Die einfachste Variante arbeitet mit je einem gemeinsamen Potential für die Emissionsspitzen und die Extraktionselektrode. Alle Emittier sind der gleichen elektrischen Feldstärke ausgesetzt und können nicht einzeln gesteuert werden. Lediglich der Gesamtstrom kann mit Hilfe eines hochohmigen Serienwiderstands oder einer aktiven Spannungsadaption kontrolliert werden. Dieser Typ soll in der Entwicklungsphase für Vorversuche eingesetzt werden.

Die technisch aufwendigere Variante mit einer individuellen Kontaktierung jeder Spitze und der dazugehörigen Lochanode ermöglicht dagegen eine Stromkontrolle jedes Einzelemitters. Dieser Typ ist unter den gegebenen Anforderungen, insbesondere der hohen Stromstabilität, im endgültigen Design zu bevorzugen. Um große Kapazitäten im Regelkreis durch lange Zuleitungen zum Array zu vermeiden, sollte auf zukünftigen Kathoden die Kontrollelektronik für den Emissionsstrom direkt auf dem Wafer integriert werden [182]. Dadurch wird der Einsatz von Silizium als Substratmaterial motiviert [193]. Es ist allerdings bekannt, dass Emittier aus n- oder p-dotiertem Silizium teilweise ausgeprägte Stromfluktuationen aufweisen und somit die geforderte Emissionsstabilität trotz integrierter Stromkontrolle nicht erfüllen [174,194]. Auch das Oxidieren der Siliziumoberfläche in der Umgebungsluft kann die Emissionseigenschaften eines Arrays verschlechtern. Deshalb soll ein Teil der Spitzen mit einem geeigneten Material beschichtet werden, das stabilere FE-Eigenschaften aufweist. Die Spitzenradien dürfen dabei $20\text{-}40\ \text{nm}$ nicht überschreiten, da bei einer Emittierhöhe von nur $3\text{-}5\ \mu\text{m}$ eine geometrische Feldüberhöhung von $\beta \geq 100$ gewährleistet sein muss. Andernfalls würde das erforderliche Extraktionsfeld auf Werte von $E > 50\ \text{V}/\mu\text{m}$ steigen. Die Beschichtungsdicke ist somit auf $d \leq 10\ \text{nm}$ begrenzt. Es werden folgerichtig nur leicht zu deponierende reine Metalle als Beschichtungsmaterial verwendet, wobei Wolfram mit seinem hohen Schmelzpunkt und einer guten Wärmeleitfähigkeit der aussichtsreichste Kandidat zu sein scheint [Tab. 5-1].

Zur Charakterisierung unbehandelter und metallbeschichteter Proben wurden freistehende Spitzen ohne integrierte Extraktionselektrode präpariert. Zur Beurteilung der materialabhängigen FE-Charakteristiken sind diese Strukturen Kathoden mit integriertem Gate vorzuziehen. Das vereinfachte Herstellungsverfahren ermöglicht eine bessere Reproduzierbarkeit der Probenpräparation und damit FE-Tests an einer großen Anzahl von Einzelemittieren.

Element	Austrittsarbeit	Schmelztemperatur	spez. Widerstand	Wärmeleitfähigkeit	E-Modul
Silizium	4,8 eV Bandlücke $E_G = 1,12$ eV	1410 °C	$2,3 \cdot 10^5 \Omega\text{cm}^1)$ $3 - 6 \Omega\text{cm}^2)$	80 - 150 W/mK	113 GPa
Platin	5,3 eV	1773 °C	$10,6 \mu\Omega\text{cm}$	71,6 W/mK	170 GPa ³⁾
Wolfram	4,55 eV	3400 °C	$5,4 \mu\Omega\text{cm}$	173 W/mK	411 GPa ³⁾
Chrom	4,4 eV	1900 °C	$13,2 \mu\Omega\text{cm}$	94 W/mK	279 GPa ³⁾

¹⁾ undotiert ²⁾ verwendete Substrate ³⁾ polykristallin

Tab. 5-1 : Materialkonstanten der verwendeten Emissionsmaterialien. Alle Werte beziehen sich, sofern nicht anders angegeben, auf Temperaturen von 0-100 °C.

In der Literatur werden fast ausschließlich FE-Tests an einer einzelnen Emissionsspitze oder an bis zu 10.000 parallel emittierenden Spitzen demonstriert [183]. Die FE-Tests an freistehenden Strukturen im FERM vermeiden Leckströme an Isolatoren und Veränderungen der Vakuumbedingungen an den FE-Spitzen durch Verunreinigungen. Die Korrelation der FE-Eigenschaften mit hochauflösenden SEM-Aufnahmen für möglichst viele Einzelemitter ist ebenfalls wünschenswert. Dabei ist eine Charakterisierung der Proben im hochauflösenden SEM vor den FE-Tests problematisch. Das HSEM wird bei einem Basisdruck von $p = 10^{-6}$ mbar betrieben und arbeitet zudem mit ölgeschmierten Pumpen. Durch Elektronenbeschuss kann es, insbesondere bei der Fokussierung auf einzelne Spitzen, zu Kohlenstoffablagerungen auf der Probenoberfläche kommen. Diese sind im Anschluss an eine hochauflösende Aufnahme leicht zu erkennen. In einer Übersichtsaufnahme fallen rechteckige Gebiete mit verändertem Sekundärelektronenfaktor auf. Dieser Effekt wurde an Metallproben wiederholt beobachtet. Da schon die Ablagerung einzelner Atome auf einer Emissionsspitze die FE-Charakteristik verändert, wurde auf die Vorcharakterisierung im HSEM verzichtet. Das in das FERM integrierte SEM arbeitet im UHV und bei maximal 10 kV. Wird das Fokussieren auf einzelne Spitzen bei der Ausrichtung der Elektroden vermieden, sind entsprechende Ablagerungen unwahrscheinlich. Veränderte Sekundärelektronenfaktoren werden i.d.R. nicht beobachtet.

Das Substrat und das Beschichtungsmaterial der Proben wurden systematisch variiert. Es sollen zunächst grundlegende Untersuchungen im FERM durchgeführt werden, um einen geeigneten Emitter für Strukturen mit integrierter Anode zu entwickeln. Da schnelle Stromfluktuationen wie hochfrequentes Rauschen, Stufen oder Peaks unerwünscht sind, sollen die Frequenzspektren des Emissionsstromes und das $I(t)$ -Verhalten bei konstanter Extraktionsspannung mit einer Zeitauflösung $dt \sim 1$ ms untersucht werden. Aus den hieraus gewonnenen Daten sollen, in Verbindung mit numerischen Simulationsrechnungen, die Anforderungen an eine Kontrollelektronik abgeschätzt werden. Hierbei müssen die Kapazitäten, die bei verschiedenen Designs der Kathode auftreten, berücksichtigt werden. Zunächst sollen die Standardemissionsparameter wie Extraktionsfeldstärke und Stromlimits bestimmt werden. Darüber hinaus sollen Langzeitexperimente durchgeführt werden.

Ziel ist es, in Verbindungen mit unseren Kooperationspartnern, die FE-Arrays gezielt weiterzuentwickeln und deren Eignung für die geplante Anwendung zu bewerten, bzw. Faktoren zu erkennen, die die Erfüllung der angestrebten Emissionsparameter gefährden.

5.1 Subtraktives Herstellungsverfahren von Si-Tipemittern

Die Kathoden wurden am Institut für Mikrotechnik Mainz (IMM) mit dem „Inductive Coupled Plasma“-Verfahren (ICP) präpariert [Abb. 5-1]. Es handelt sich um einen subtraktiven Trockenätzprozess, bei dem die freistehenden Si-Spitzen unter Verwendung von SF₆-Gas aus unterschiedlichen Siliziumsubstraten herausgeätzt werden. Es wurden p- und n-dotierte einkristalline Substrate mit 100-Achsenorientierung oder elektrisch isolierendes Si₃N₄ verwendet.

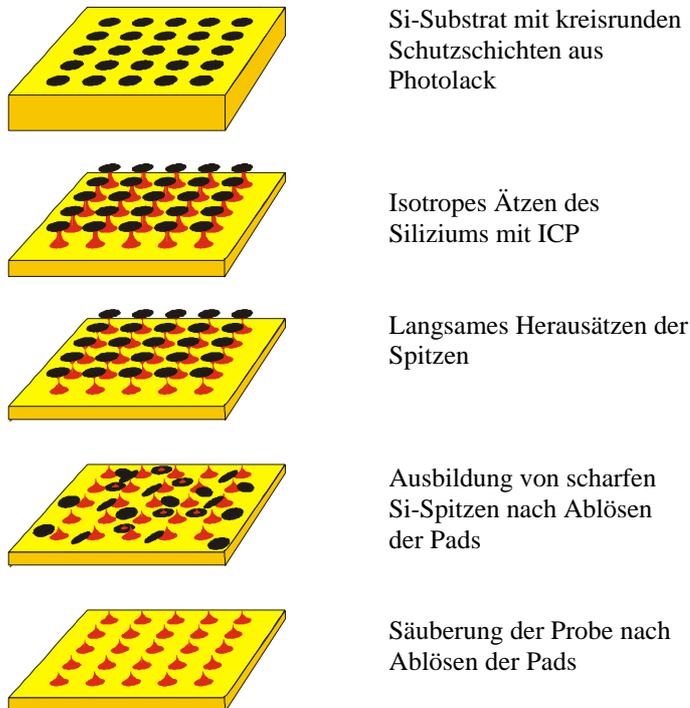


Abb. 5-1 :

Subtraktiver Herstellungsprozess zur Präparation von Siliziumemittern mit 3-5 µm Tiphöhe am Beispiel eines 5x5 Arrays mit einheitlichen Paddurchmessern.

Zunächst werden mit Hilfe eines UV Projektions-Lithographie-Verfahrens kreisrunde 1,2 µm dicke Schutzschichten (Pads) aus Photolack (AZ 1512) deponiert. Das Silizium wird dann während des ICP-Prozesses unterhalb des Photolacks isotrop abgetragen, wobei die Ätzfront gegen das Zentrum unterhalb der Pads konvergiert. Die durchschnittliche Ätzzeit eines ca. 8 µm großen Pads beträgt vier Minuten. Ein Array umfasst jeweils 5x5 kreisrunde Pads gleicher Größe. Das Inkrement von einem zum nächst größeren Array auf einer Probe beträgt 200 nm. Mit zunehmender Padgröße auf dem Wafer vergrößert sich auch die bis zum Durchätzen des Halses erforderliche Ätzzeit. Beim Ablösen der Schutzkappe bildet sich eine scharfe Si-Spitze aus. Identische Strukturen sind jeweils doppelt auf einer Probe vorhanden. Alle Strukturen auf einer Probe werden somit dem gleichen Verfahren ausgesetzt. Zu kleine Strukturen werden somit überätzt und stumpfen ab, wogegen zu große Strukturen auch nach dem Ätzen noch eine Kappe auf der Spitze besitzen. Im Bereich gerade abgelöster Schutzkappen bilden sich die schärfsten Strukturen mit Spitzenradien $r \geq 15$ nm. Anschließend werden die Proben mit einem organischen Ablacker (AZ100) gereinigt. Zudem können die Spitzen durch Oxidation und anschließendes selektives Ätzen (STS-Verfahren) von SiO₂ zusätzlich geschärft werden. Dieser Prozess lässt sich allerdings nicht auf das geplante Verfahren zur Herstellung von Strukturen mit integrierter Extraktionselektrode übertragen. Besonderes Augenmerk ist hierbei auf die resultierende Oberflächenqualität der Proben zu richten, da trotz eines lateral über die Probe homogenen Ätzverfahrens die Oberfläche lokal stark aufgeraut werden kann. Ein Teil der Siliziumproben wurde nach der Ausbildung der Spitzen mit ca. 7,5 nm

dicken Metallschichten überzogen. Dazu werden die Proben zunächst für eine Minute bei 16 % Sauerstoffpartialdruck sputtergeätzt. Die Probe wird dazu auf +450 V Potential gelegt. Die Metalldeposition (W, Pt oder Cr) erfolgt mittels Magnetronsputters bei $5 \cdot 10^{-3}$ mbar Ar-Absolutdruck und einer Sputterleistung von $3,34 \text{ W/cm}^2$. Durch hochauflösende SEM-Photos und EDX-Analyse konnten geschlossene Metallschichten, ohne Bildung einzelner nichtbeschichteter Inseln auf der Oberfläche, nachgewiesen werden.

5.2 Probenübersicht

Die FE-Untersuchungen an freistehenden Emittoren mit 3-6 μm Tiphöhe wurden ausschließlich im FERM durchgeführt. Dabei wurden Wolframanoden mit Spitzendurchmessern von 5-15 μm verwendet. Tab. 5-2 gibt eine Übersicht über die untersuchten Si-Tiparrays und deren wichtigste Emissionseigenschaften. FE-Messungen in der IMLS sind nicht praktikabel, da auf einem Leuchtbild mit einer lateralen Auflösung von 20 μm keine direkte Zuordnung der Leuchtpunkte zu den einzelnen Emissionsspitzen möglich ist. Zudem besteht bei einer Probengröße von 20-20 mm^2 und Feldstärken $E > 20 \text{ V}/\mu\text{m}$ die Gefahr parasitärer Feldemission aus Partikeln oder Kratzern auf der Probenoberfläche.

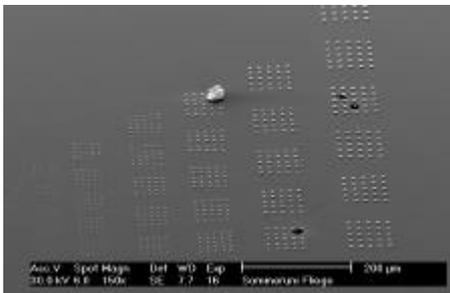
Wie in Kapitel 8.1 beschrieben, befinden sich auf einer Probe jeweils zwei identische Felder mit jeweils 5x5 Spitzen gleicher Dotgröße. Abb. 5-2 gibt einen Überblick über die Anordnung der Arrays auf einem bereits im FERM getesteten Wafer. In Aufnahme a sind drei kleine schwarze Krater zu erkennen, die bei lokalen Vakuumentladungen während eines FE-Tests entstanden sind.

Name	Substrat	Beschichtung	opt. Array	Präparation	U (10 nA) (d=6 μm)	Uniformität ΔU	Emitt. Spitzen U-map / I-map	max. Strom pro Spitze
Si-p-1	p-dop.	keine	7.8	keine	432 V	102 V	68 % n.m	> 100 nA
Si-W	p-doped	100 nm W	7.8	keine	870 V	167 V	n.m. n.m.	5 nA - 2 μA
SiN-W	Si ₃ N ₄	100 nm W	7.2	keine	1403 V	n.m.	n.m. n.m.	n.m.
SiN-Pt	Si ₃ N ₄	100 nm Pt	7.2,7.4	keine	1140 V	120 V	96 % n.m.	n.m.
Si-p-3	p-dop.	keine	8.2	zusätzlich geschärft	230 V	80 V	36 % n.m	n.m.
Si-p-2	p-dop.	keine	8.2	nach 1. FE-test mit W beschichtet	300 V	50 V	64 % n.m	> 100 nA
Si-p-W	p-dop.	7,5 nm W	8.2		525 V	85 V	96 % 64 %	10 nA - 1 μA
Si-n-W	n-dop.	7,5 nm W	8.0	keine	441 V	113 V	72 % 32 %	4 nA - 1 μA
Si-n-Pt	n-dop.	7,5 nm Pt	7.8	keine	372 V	63 V	92 % 68 %	0,2 - 0,7 μA
Si-n-Cr	n-dop.	7,5 nm Cr	8.0	keine	427 V	100 V	100 % 64 %	10 - 100 nA
Si-n	n-dop.	keine	7.8,8.0	keine	217 V	21 V	64 % 64 %	> 70 nA

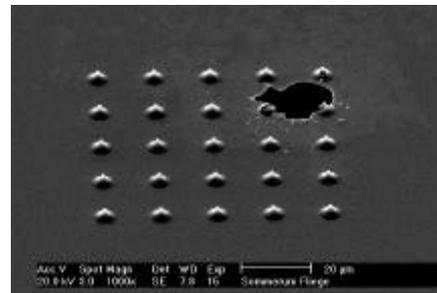
Tab. 5-2 : Probenamen und Präparationsverfahren freistehender Si-Spitzen und deren wichtigste FE-Eigenschaften. In Spalte 3 sind jeweils die Beschichtungsdicke und das Beschichtungsmaterial angegeben. Spalte 4 beschreibt die Größe des optimal geätzten 5x5 Arrays. Spalte 6 gibt die durchschnittliche Einsatzspannung bei 1-10 nA und 6 μm Elektrodenabstand für das am stärksten emittierende Array an. In Spalte 7 ist die Standardabweichung vom in Spalte 6 angegebenen Mittelwert angegeben. Spalte 8 gibt den prozentualen Anteil der Spitzen an, die beim U- und I-mapping FE zeigten. Spalte 9 beschreibt die maximale Stromtragfähigkeit von Einzelspitzen.

5.3 Si-Spitzen mit 100 nm Metallbeschichtung

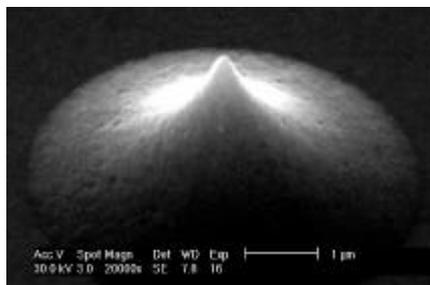
Um Probleme mit der elektrischen Kontaktierung, eine Ablösung der Beschichtung und lokale Aufheizphänomene zu vermeiden, wurden die ersten FE-Tests zunächst an den Proben SiN-W, Si-W, SiN-Pt mit mechanisch stabilen 100 nm dicken Wolfram- bzw. Platinbeschichtungen durchgeführt. Die resultierenden Spitzradien lassen allerdings keine Einsatzfeldstärken unterhalb von $200 \text{ V}/\mu\text{m}$ erwarten. Die schärfsten Spitzen befinden sich in Arrays mit den Dotgrößen $7.2 \mu\text{m}$ und $7.8 \mu\text{m}$. Der Variation des Substratmaterials ist durch den möglichen Einsatz von Si_3N_4 im späteren Herstellungsprozess von Strukturen mit integrierter Extraktionselektrode motiviert. Um das emissionsstärkste 5×5 Array eines Feldes im FERM zu bestimmen, wurden auf Probe SiN-W fünf Arrays ansteigender Größe mittels U-maps bei $I \leq 10 \text{ nA}$ untersucht. Es wurde ein nomineller Abstand $d = 10 \mu\text{m}$ vom Fußpunkt der Emissionsspitzen zur $\varnothing 15 \mu\text{m}$ Anode eingestellt. Der Elektrodenabstand berechnet sich bei einer Tiphöhe von $3\text{-}5 \mu\text{m}$ zu $5\text{-}7 \mu\text{m}$. Die statistische Auswertung von fünf Spannungskarten ist in Abb. 5-3b dargestellt. Wie erwartet liegen die durchschnittlichen Einsatzfeldstärken deutlich über $200 \text{ V}/\mu\text{m}$. Das Array der Größe $7.2 \mu\text{m}$ emittiert am stärksten, wobei ein leichtes Überätzen für die Strukturen mit $6.6\text{-}7.0 \mu\text{m}$ Pads nur zu einem moderaten Anstieg der Einsatzfeldstärke bis zu $340 \text{ V}/\mu\text{m}$ führt. In Abb. 5-2c ist eine optimal geätzte Spitze nach der Metallbeschichtung dargestellt. Der Spitzenradius beträgt $r = 110 \text{ nm}$. Nicht ausreichend geätzte Strukturen emittieren mit Feldstärken ab $E > 400 \text{ V}/\mu\text{m}$ nur äußerst schwach. In Abb. 5-2d ist zu erkennen, dass eine solche Struktur nach Entfernen des Photolacks einen flachen Abschluss anstatt einer Emissionsspitze aufweist. Die FE erfolgt aus der Kante der Ebene.



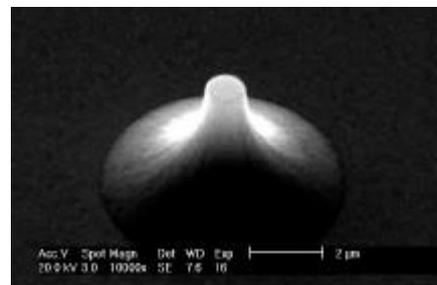
a : 5×5 Arrays unterschiedlicher Größe nach FE-Tests.



b : Array $8.0 \mu\text{m}$ nach FE-Tests und einer unkontrollierten Entladung .



c : Optimal geätzte Struktur mit einer ursprünglichen Dotgröße von $7,2 \mu\text{m}$.



d : Nicht ausreichend geätzte Struktur mit einer ursprünglichen Dotgröße von $9,0 \mu\text{m}$.

Abb. 5-2 a-d : SEM-Photos von wolframbeschichteter (100 nm) Probe SiN-W.

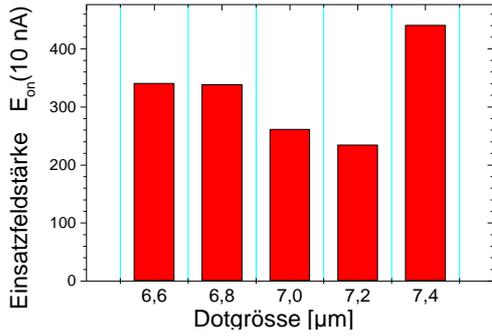
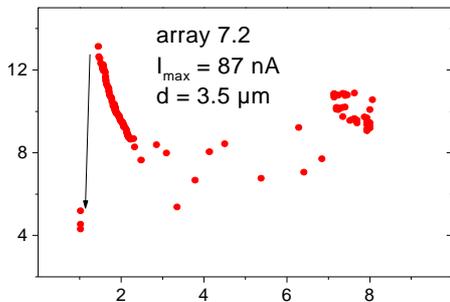
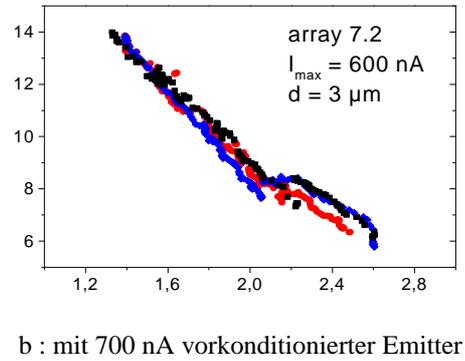
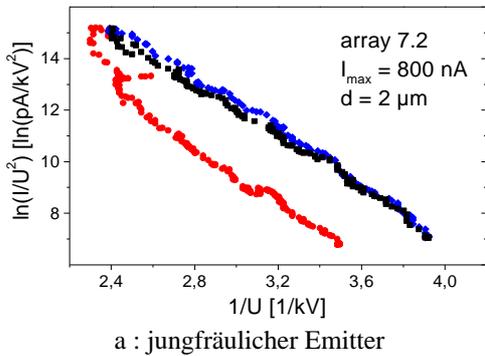


Abb. 5-3 : Statistische Auswertung von U-maps auf wolframbeschichteter (100 nm) Probe SIN-W. Durchschnittliche Einsatzfeldstärke (10 nA) von Einzelemittern unterschiedlicher Dotgröße.

Die Emissionsspitzen sind durch die Metallbeschichtung untereinander und mit der Probenunterseite elektrisch kurzgeschlossen. Man erwartet bei einer Beschichtungsdicke von 100 nm keinen Einfluss des Substratmaterials auf die I(U)-Kennlinien. Folgerichtig sollten die Kennlinien ein lineares FN-Verhalten aufweisen. In Abb. 5-4 a,b sind die Kennlinien eines jungfräulichen und eines stromkonditionierten Emitters vergleichend in FN-Darstellung aufgetragen. Emitter a zeigt eine Stabilisierung und ein Ansteigen des Feldemissionsstromes durch kurzes Konditionieren bei 800 nA. Die Stabilisierung der Emission ist auf das Entfernen von Adsorbaten auf der Oberfläche zurückzuführen. Nach der Konditionierung ergab sich eine lineare FN-Kennlinie und eine um 30 % reduzierte Einsatzfeldstärke. Abb. 5-4b zeigt die I(U)-Kennlinie eines Emitters, der bereits zuvor mit 700 nA konditioniert wurde. Bis auf einen Strombereich unterhalb von 10 nA wird die I(U)-Kennlinie beim Stromanstieg bzw. -abfall reversibel durchlaufen. Generell zeigte sich, dass eine konstruktive Stromkonditionierung bei einem Druck von $p = 10^{-9}$ mbar für einige Minuten irreversibel ist. Somit wurde schon bei den ersten Vortests deutlich, dass die Konditionierung durch eine anfängliche Strombelastung von 1 nA - 800 nA zur Verbesserung der FE-Stabilität beiträgt.



- 1. Stromanstieg
- ♦ 1. Stromabfall
- ? 2. Stromanstieg

Abb. 5-4 a-c : FN-Plots von Einzelemittern auf wolframbeschichteter (100 nm) Probe SIN-W. Die durch U(z)-Plots ermittelten Elektrodenabstände werden mit d angegeben.

Abb. 5-4c zeigt die FN-Kennlinie einer äußerst instabilen Spitze. Es kommt bei einem Strom von 87 nA zu einer Vakuumentladung. Da die Wolframanode zu keinem Zeitpunkt der Messungen ausgewechselt oder beschädigt wurde, muss von einer kathodeninitiierten Entladung ausgegangen werden. Die Emission setzt schon bei 35 V/ μm ein, was bei der gegebenen Geometrie der Spitzen nicht ohne Verunreinigungen oder zusätzliche feldüberhöhende Strukturen möglich ist. Die FN-Kurve weist zunächst eine negative Steigung auf. Das lässt auf das Abbrennen eines elektrisch leitenden Partikels auf der Oberfläche oder einer zusätzlichen feldüberhöhenden Struktur schließen. Bei 87 nA wird eine kritische Leistung an der Emissionsstelle erreicht, die zum Verdampfen des Emitters oder zur Oberflächenrekonstruktion führt. Die anschließende Plasmabildung verursachte eine Vakuumentladung, die zur Zerstörung von Teilen der Kathode führte. Ein ähnliches Verhalten wurde bei der mit 100 nm Platin beschichteten Probe SiN-Pt beobachtet. In Abb. 5-5 ist ein typischer U-map eines Arrays mit Platinbeschichtung dargestellt. Die stärksten Emittoren benötigen 150 V/ μm für 10 nA und liegen im Zentrum des Arrays. Das U-mapping erfolgt entlang der horizontalen Achse von unten nach oben. Im unteren und oberen Bereich sind „Versetzungen“ von einer zur nächsten Scanlinie zu erkennen, die die Emissionsverstärkung von einzelnen Emittoren beschreiben. Dabei haben lokale Ereignisse offenbar globale Auswirkungen auf das gesamte Array. Eine Veränderung der Anode konnte anhand von elektronenmikroskopischen und optischen Untersuchungen ausgeschlossen werden. Die Ursache für die Verstärkung kann anhand dieser Messung nicht abschließend geklärt werden. Wahrscheinlich ist, dass es zu mikroskopischen Entladungen gekommen ist, durch die zusätzliches Material auf der Probenoberfläche deponiert wurde. Die Auswirkung von μm -großen Entladungen auf die FE-Eigenschaften von bis zu mm-großen Flächen wurde auch bei CNTs beobachtet [Kap. 7.3].

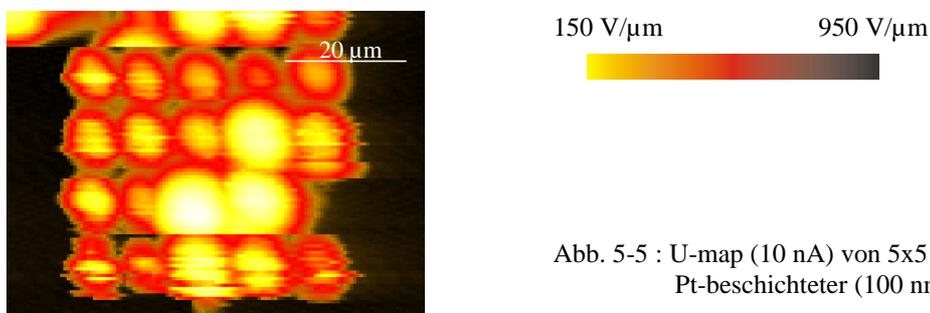


Abb. 5-5 : U-map (10 nA) von 5x5 Array 7,2 μm auf Pt-beschichteter (100 nm) Probe SiN-Pt.

5.4 Reines Silizium und dünne Metallschichten

Das Emissionsverhalten von unbehandelten Siliziumspitzen soll mit dem von metallbeschichteten (7,5 nm) Spitzen im folgenden vergleichend dargestellt werden. Insbesondere die Uniformität der Emission über ein 5x5 Array ist von Interesse, da eine mögliche Oxidation der Si-Spitzen an Luft die Emissionsstärke beeinflussen kann. Verfahren zur Entfernung der Oxidschichten sind zu den geplanten Anwendungen nicht kompatibel und sollen hier keine Anwendung finden. Vielmehr sollen die Auswirkungen von Metallbeschichtungen auf Silizium auf die FE-Uniformität und -Stabilität untersucht werden.

5.4.1 Unbeschichtete n-dotierte Si-Spitzen

In Abb. 5-6 a-d sind die U- und I-maps der am stärksten emittierenden Arrays auf Probe Si-n dargestellt. Eine Emission erfolgte, bei einer Extraktionsspannung bis 2,4 kV, von nur 60 % der Spitzen. Entsprechend können auch nur die am stärksten emittierenden Spitzen in den I-maps reidentifiziert werden. Nur etwa 40 % der Spitzen lassen sich bei geeigneter Extraktionsspannung in den I-maps abbilden. Dabei führte ein lokaler Strom von 70 nA offensichtlich zu keiner Veränderung der Emissionsstärke und die Emissionsstellen werden kreisrund dargestellt. In Abb. 5-6a tritt die FE ab 150 V auf. Die durchschnittliche Extraktionsspannung für die emittierenden Spitzen beträgt 217 V. Wie erwartet ist die durchschnittliche Extraktionsfeldstärke mit $36 \text{ V}/\mu\text{m}$ fast eine Größenordnung kleiner als für Proben mit 100 nm Metallbeschichtung. Die starke Inhomogenität der Emission ist auf eine unterschiedliche Oxidation des Siliziums im Bereich der Emissionsspitzen [93] oder nicht uniform geätzte Spitzen zurückzuführen. Vergleichende Messungen mit metallbeschichteten Spitzen belegen den Einfluss von Oxidschichten [Kap. 5.4.3]. Ein lokaler Nachweis von SiO_2 im Bereich der tatsächlich emittierenden Fläche ist mit den zur Verfügung stehenden Methoden nicht möglich. Sowohl das im HSEM integrierte EDX als auch das Auger-Elektronenspektrometer im FERM verfügen nicht über die dafür notwendige laterale Ortsauflösung von 10 nm. Das Gleiche gilt für p-dotierte Spitzen in Kap. 5.4.2. Zudem führte im vorliegenden Fall eine starke Vakuumentladung, verursacht durch einen Defekt in der Stromregelung, zur fast vollständigen Zerstörung der Probe, die eine nachträgliche Korrelation von Probenmorphologie und FE-Charakteristik unmöglich machte. Zulässige Rückschlüsse lassen sich aber aus den drei metallbeschichteten Proben machen, deren Si-Substrat unter identischen Bedingungen bearbeitet wurde.

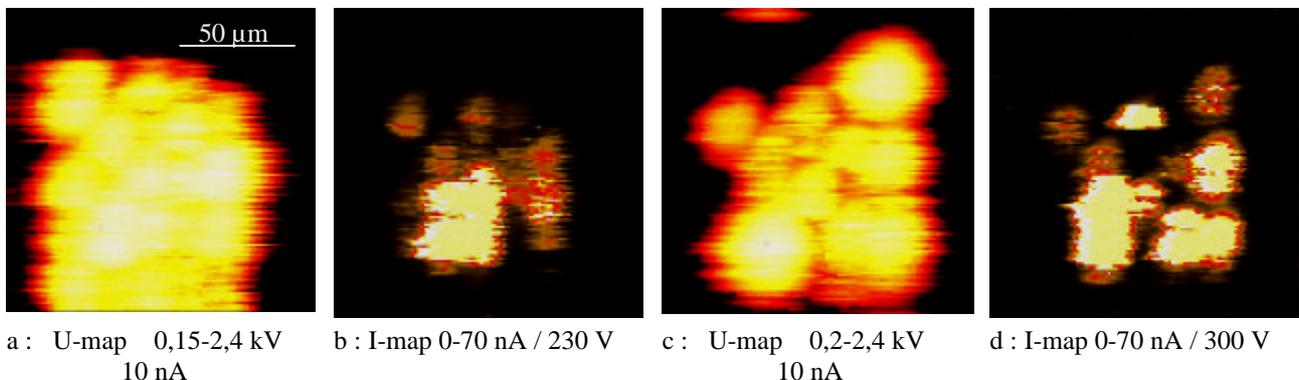


Abb. 5-6 a-d : U-maps (a,c) und korrespondierende I-maps (b,d) auf unbeschichteter n-dotierter Probe Si-n. Elektrodenabstand (Spitze-Anode) $d = 6 \mu\text{m}$, $\varnothing 15 \mu\text{m}$ -Anode.

Spitzen aus n-dotiertem Silizium zeigen, wie reines Metall, lineare FN-Kennlinien. Abb. 5-7 a,b zeigen zwei $I(U)$ -Kennlinien in FN-Darstellung mit Strömen bis zu 50 nA bzw. 100 nA. In Abb. 5-7b ist eine leichte Konditionierung für Ströme unterhalb von 1 nA zu erkennen. Ansonsten werden die Kennlinien reversibel durchlaufen. Die gute Linearität lässt zudem eine exzellente Stromstabilität vermuten, wie sie für reines n-dotiertes Silizium nicht zu erwarten ist. In den vorliegenden Messkurven wurde ein Messpunkt über 1-2 s gemittelt, so dass über schnelle Fluktuationen anhand der FN-Plots keine Aussage gemacht werden kann. Abb. 5-7 c,d zeigen das Verhalten eines instabilen Emitters vor und nach einem 24h Dauertest bei $I < 80 \text{ nA}$. Nach einer anfänglichen Degradation kommt es auch durch die Konditionierung nicht zu einer verbesserten

Stromstabilität. Vielmehr steigt die erforderliche Extraktionsspannung durch eine weitere Degradation der Emissionsspitze um 25 % an.

An Probe Si-n wurden umfangreiche Stabilitätstests mit konstanter Extraktionsspannung und hoher Zeitauflösung durchgeführt. Abb. 5-8 a-c zeigen drei $I(t)$ -Kurven mit den charakteristischen beobachteten Sprüngen des Emissionsstromes. Die Messungen wurden mit dem Signalanalysator durchgeführt und die Zeitauflösung betrug 3 ms. Im anwendungsrelevanten Strombereich um 10 nA kommt es bei ca. 20 % der Spitzen zu einer bistabilen Emission mit Sprüngen zwischen zwei diskreten Strömstärken. Abb. 5-8a zeigt Sprünge zwischen 2 nA und 8 nA mit einer Wechselfrequenz von 5-10 Hz. Abb. 5-8b stellt das spontane Absinken des Emissionsstromes von 4 nA auf 3 nA dar. Das Rauschen ist in beiden Fällen mit ca. 10 % Gesamthub ebenfalls relativ groß. Abb. 5-8 a,b demonstrieren bereits die Notwendigkeit, den Emissionsstrom mit einer Zeitauflösung unterhalb von 100 ms zu messen. In fast allen Veröffentlichungen werden die Emissionsströme mit herkömmlichen Amperemetern gemessen, die mit Integrationszeiten oberhalb von 500 ms arbeiten. Die hier dargestellten schnellen Stromfluktuationen bleiben somit, wie auch in den in Abb. 5-8 a,b gezeigten FN-Kurven, unerkant. Noch deutlicher wird der Effekt in Abb. 5-8c demonstriert. Es sind spontane Einbrüche des Emissionsstromes um 75 % zu erkennen. Dabei sinkt die Emission ca. 20 mal pro Sekunde für einige ms von 1,6 nA auf 0,4 nA ab. Für alle drei Abbildungen können die "Schaltzeiten" anhand der durch die Apparatur gegebenen Zeitauflösung mit $t < 1$ ms abgeschätzt werden. In keinem der Fälle kann die geforderte Stromstabilität von 5 % erreicht werden. Zudem sind extreme Sprünge des Emissionsstroms um bis zu 75 % in dem gegebenen Zeitfenster schwer zu stabilisieren. Um eine ausreichende Stromstabilität zu gewährleisten, müsste die Anpassung der Extraktionsspannung auf Basis einer ausreichend schnellen Regelschleife erfolgen. Theoretische Überlegungen zu den Anforderungen an eine solche Regelung werden in Kap. 5.5 gemacht. Erwartungsgemäß zeigen die Einzelspitzen auf Probe Si-n ein lineares FN-Verhalten. Die Emission wird durch einen ersten Stromfluss von einigen nA zwar stabilisiert, zeigt aber bei fast allen Emittlern und Strombereichen Schwankungen von mehr als 10 %.

Das lineare FN-Verhalten weist auf die ausreichende Anzahl freier Ladungsträger im LB hin. Bei einer reduzierten Anzahl der Elektronen würde man bei steigendem Emissionsstrom mit einem Abknicken der FN-Kurve mit reduzierter Steigung rechnen. Dieser Effekt darf nicht als Erhöhung des Feldüberhöhungsfaktors β interpretiert werden, da die Bedingungen für die Berechnung von β_{FN} auf Basis der FN-Formel nicht mehr erfüllt sind. In Abb. 5-9 ist die FE bei konstanten Extraktionsspannungen mit und ohne Bestrahlung mit sichtbarem Licht vergleichend dargestellt. Insgesamt wurde dieser Test an zehn Emissionsspitzen bei Strömen zwischen 1 nA und 500 nA durchgeführt. Bei keiner Messung konnte ein Einfluss von Licht auf die Emissionsstärke nachgewiesen werden. Bei einer Ladungsträgerverarmung in der Spitze würden durch Photonenanregung zusätzliche Elektronen ins LB angeregt, was die FE verstärken sollte. Anhand der FE-Kennlinien und der Lichtexperimente kann so nachgewiesen werden, dass eine Dotierung mit einem spezifischen Widerstand von $3 \text{ } \Omega \text{ cm}$ bei 300 K ausreichend ist, um in den geforderten Strombereichen genügend freie Ladungsträger zur Verfügung zu stellen. Es kommt zu keiner Absenkung des Ferminiveaus innerhalb der Emissionsspitze.

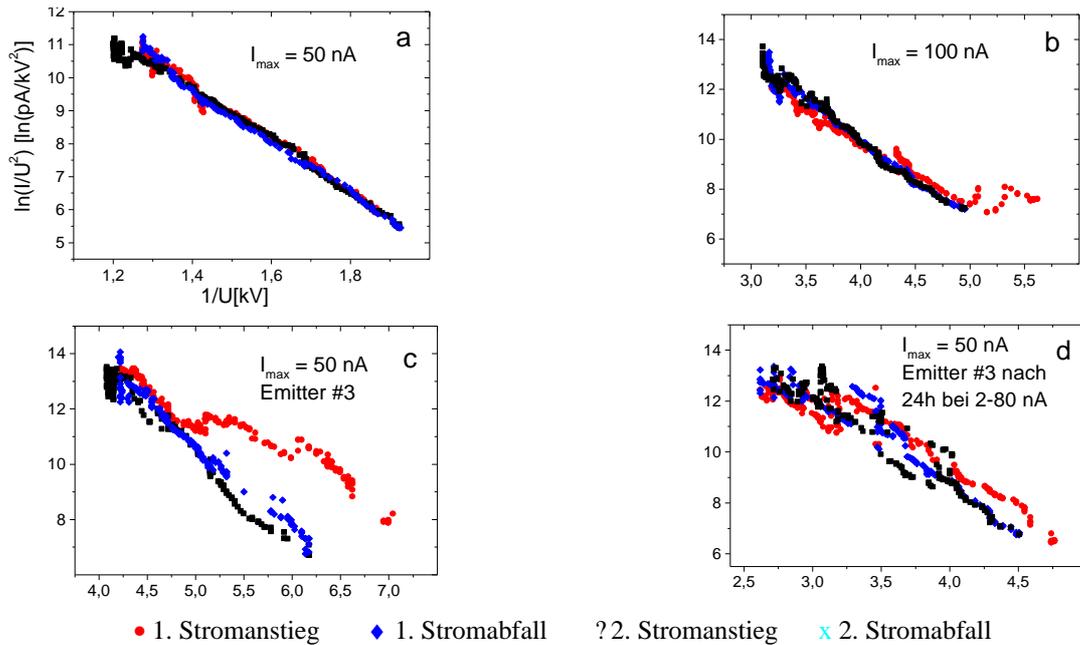


Abb. 5-7 a-d : FN-Plots von drei Einzelspitzen auf n-dotierter unbeschichteter Probe Si-n.

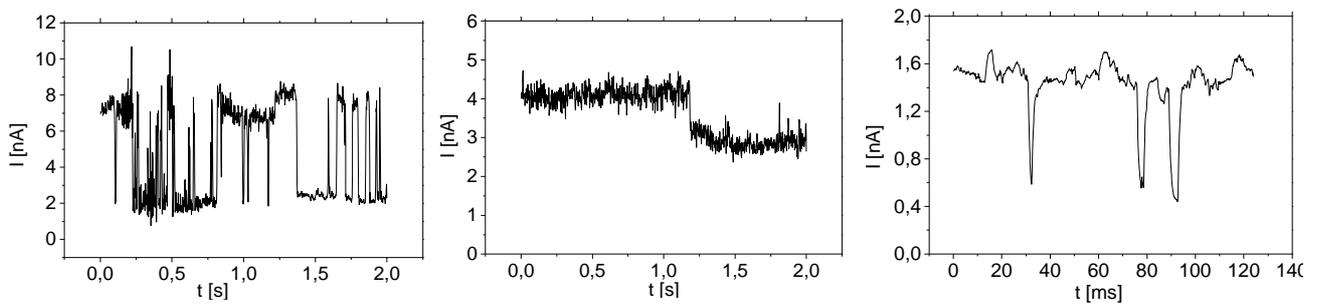


Abb. 5-8 a-c : $I(t)$ -Kurven in linearer Darstellung von drei Einzelemittlern auf Probe Si-n.

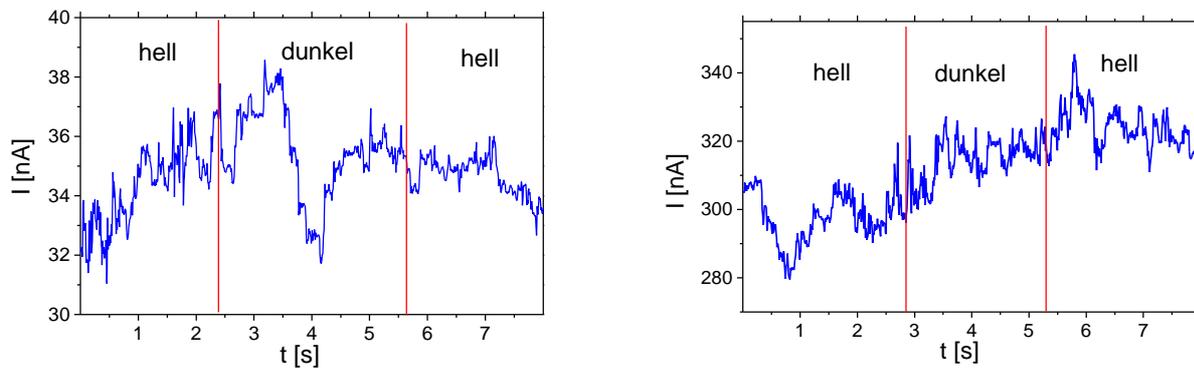


Abb. 5-9 a-b : $I(t)$ -Kurven in linearer Darstellung von zwei Einzelemittlern auf Probe Si-n unter zeitlich unterbrochener Bestrahlung mit sichtbarem Licht. Die Lichtleistung beträgt $0,25 \text{ W/cm}^2$.

5.4.2 Unbeschichtete p-dotierte Si-Spitzen

Abb. 5-10 zeigt ein U-map des am stärksten emittierenden Arrays auf Probe Si-p-2. Wie auch für n-dotiertes Silizium kann mit 64 % nur ein Teil der Spitzen dargestellt werden, die zudem starke Schwankungen in der Extraktionsfeldstärke zeigen. Ein zusätzliches Schärfen von p-dotierten Spitzen durch Oxidation und anschließendem selektiven Ätzen von SiO_2 verstärkt dieses Problem. Die stärksten Emittierer auf Probe Si-p-3 zeigen schon bei 170 V und $6 \mu\text{m}$ Elektrodenabstand FE. Aus Tab. 5-2 ist zu entnehmen, dass die durchschnittliche Einsatzspannung der emittierenden

Spitzen 230 V beträgt, aber nur 36 % der Spitzen FE zeigen. Generell stellt die Oxidation der Siliziumoberfläche an Luft ein zentrales Problem für die Anwendung dar [Kap. 2.1.2].

Reines p-dotiertes Silizium zeigt im Gegensatz zu allen metallbeschichteten und n-dotierten Spitzen kein FN-Verhalten. Abb. 5-11 zeigt vier FN-Plots bis 100 nA von Einzelemittern auf Probe Si-p-1. Ähnlich wie metallbeschichtete Spitzen zeigen die meisten Kennlinien (a,b,d) zunächst eine Stabilisierung der Emission durch einen lokalen Strom von einigen nA. Die Konditionierung kann sowohl konstruktiv wie auch destruktiv auf die FE-Stärke wirken, wie es in Kap. 5.4.3 für W-beschichtete Spitzen beobachtet und diskutiert wird. Die konditionierten Spitzen zeigen bei kleinen Strömen bis zu einigen nA zunächst lineare FN-Kennlinien. Es kommt zum Tunneln von Elektronen aus dem bei 300 K mit wenigen Ladungsträgern gefüllten Leitungsband. Ab Strömen von 3 nA - 20 nA knicken die FN-Kurven zu niedrigeren Steigungen ab. In diesem Bereich kommt es zur Ladungsträgerverarmung in einer einige nm dicken p-dotierten Schicht unterhalb der Emissionsoberfläche. Es stehen nicht genügend freie Ladungsträger zur Verfügung und es kann zudem zu einer Hysterese beim Durchlaufen der I(U)-Kennlinie kommen [Abb. 5-11 b]. Ab Strömen von 20 nA bis 100 nA kommt es zur zusätzlichen Ionisation von Ladungsträgern ins LB, die anschließend ins Vakuum emittiert werden. Oberhalb dieses Strombereichs werden alle Kennlinien reversibel durchlaufen. Alle emittierenden Spitzen tragen einen Strom von mindestens 100 nA ohne zerstört zu werden. Die qualitative Form der FN-Plots entspricht den Beobachtungen, wie sie an einigen p-dotierten Siliziumemittern gemacht wurden [92].

Um diese Interpretation der Kennlinien zu beweisen, wurde zusätzlich die Abhängigkeit der FE von der Bestrahlung mit sichtbarem Licht untersucht. Als Lichtquelle wurde eine 100 W Halogenlampe mit aufgesetztem flexiblen Lichtleiter verwendet. Das Licht wurde von außen seitlich in die UHV-Kammer eingestrahlt. Kommt es tatsächlich zu einer Ladungsträgerverarmung im mittleren Strombereich, deren Dicke einige nm nicht überschreitet, so sollten durch Photonenbestrahlung einzelne Elektronen ins Leitungsband angeregt werden und den Emissionsstrom erhöhen. Dieser Effekt ist nicht mit dem Photoeffekt zu verwechseln, bei dem die Elektronen durch Bestrahlung mit kurzwelligem Licht über die Potentialbarriere hinweg ins Vakuum gelangen. In diesem Fall könnten die Elektronen direkt mit Hilfe einer Potentialdifferenz von nur einigen Volt zur Anode hin abgesaugt werden. Eine Unterscheidung der beiden Effekte ist durch feldstärkeabhängige Messungen, wie auch durch Vergleichsmessungen an n-dotiertem Silizium, möglich.

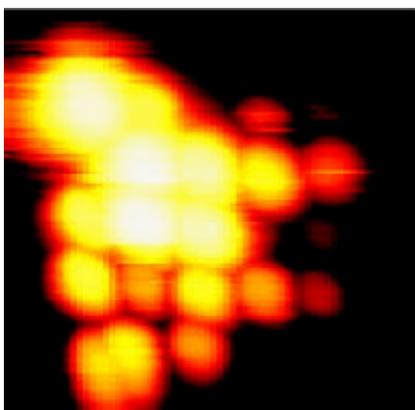


Abb. 5-10 : U-map des am stärksten emittierenden 5x5 Arrays mit 7,6 μm Pads auf Probe Si-p-2.

Abb. 5-12a zeigt die I(U)-Kennlinie einer Einzelspitze in halblogarithmischer Darstellung mit ausgeprägter Sättigung des Emissionsstromes um 20 nA. Die Kammer ist dabei, wie bei allen vorausgegangenen Messungen, abgedunkelt. Zwischen 360 V und 650 V Extraktionsspannung ist kein signifikanter Anstieg der Emission größer als 20 % zu beobachten. Damit weist diese Emissionsspitze den größten Plateaubereich aller gemessenen Spitzen auf. Abb. 5-12b demonstriert den Einfluss von sichtbarem Licht auf die Emissionsstärke im Plateaubereich. Die Lichtleistung auf der Probenoberfläche berechnet sich dabei zu maximal $25 \text{ mW/cm}^2 \pm 10 \text{ mW/cm}^2$. Bei einer Extraktionsspannung von 395 V wurde die Leistung der Halogenlampe mit angeschlossenem Lichtleiter innerhalb von 16 s bis zum Maximalwert gesteigert. Der Emissionsstrom steigt linear mit der Lichtleistung an und zeigt auch bei maximaler Bestrahlung noch keine Sättigung. Bei der gegebenen Lichtleistungsdichte kann eine Steigerung der Emission um einen Faktor Sieben erreicht werden. Bei p-dotiertem Silizium handelt es sich eindeutig um photosensitive FE. Abb. 5-12c beschreibt den Lichteinfluss auf die FE in Abhängigkeit des Emissionsstromes für den selben Emittor. Dazu wurde das Licht bei gegebener Extraktionsspannung zwischenzeitlich ausgeschaltet. Für einen Strom unterhalb von 0,1 nA, der weit unterhalb des Plateaus liegt, ist kein Einfluss des Lichts nachzuweisen [Abb. 5-12 a]. Dadurch kann die Emission von Elektronen durch den Photoeffekt generell ausgeschlossen werden. Die Beobachtung bestätigt die Annahme einer FN-artigen Emission, die bei ausreichender Anzahl freier Ladungsträger unabhängig vom einfallendem Licht ist. Bei ca. 1 nA lässt sich die Emission durch Lichtbestrahlung um ca. 40 % steigern. Es handelt sich somit um einen Übergangsbereich, in dem freie Ladungsträger mit photonengeregten Elektronen konkurrieren. Mit weiter ansteigendem Emissionsstrom steigt der Anteil photonengeregter Elektronen bis hin zum Plateaubereich, an dem, wie zuvor, eine Steigerung der Emission um den Faktor Sieben beobachtet wird. Oberhalb des Plateaus bei 150 nA konkurrieren die angeregten Elektronen mit Elektronen, die durch das Eindringen des äußeren Feldes in die Spitze ionisiert werden. Entsprechend kleiner fällt mit einem Faktor Drei der Anstieg der FE durch Lichtbestrahlung aus.

Abb. 5-13 zeigt die lichtabhängige Emissionsstärke eines weiteren Emittors auf Probe Si-p-1. Der Plateaubereich ist dabei weniger ausgeprägt als bei Emittor #1. Im Bereich zwischen 550 V und 900 V kommt es ohne Lichtbestrahlung zu einem Anstieg des Emissionsstromes von 20 nA auf 28 nA. Ein solches Verhalten kann mit der Existenz von, durch Verunreinigungen verursachten, zusätzlichen Zwischenzuständen unterhalb des LBM beschrieben werden. Diese werden kontinuierlich im eigentlichen Sättigungsbereich der Spitze ionisiert. Entsprechend kann durch Lichteinstrahlung nur eine Steigerung der Emission um den Faktor Zwei erreicht werden. Da die Störstellen auch bevorzugt durch Licht angeregt werden, kommt es nun zu einem Sättigungsbereich bei Lichtbestrahlung zwischen 900 V und 1 kV. Die Emission wird größtenteils durch angeregte Ladungsträger verursacht, ohne dass es schon zur einer feldinduzierten Ionisation von Dotierungsniveaus in gleicher Größenordnung kommt. Im selben Spannungsbereich oberhalb von 900 V steigt die I(U)-Kennlinie nur um ca. 80 % an. Thermische Effekte, d.h. Ladungsträgerionisation durch eine steigende Temperatur, können im Bereich des Plateaus ausgeschlossen werden, da alle Spitzen einen um mindestens 30-fach höheren Strom als im Plateaubereich tragen.

Das abweichende $I(U)$ -Verhalten und der unterschiedlich starke Einfluss von Licht auf die FE von p-dotierten Spitzen sind wiederum durch die Oxidation der Emissionsspitze zu beschreiben. Zunächst konnte dies anhand der stark inhomogenen Emission über ein 5×5 Array gezeigt werden. Die stärkste Ausprägung von Plateaus in der $I(U)$ -Kennlinie und damit der größte Einfluss von sichtbarem Licht auf die Emission wird für saubere, nicht oxidierte Siliziumoberflächen erwartet. Emitter #1 auf Probe Si-p-1 erfüllt diese Bedingung am besten und soll im folgenden zur Abschätzung der Anwendbarkeit von p-dotiertem Silizium dienen. Die Abhängigkeit der Stärke des Lichteinflusses von der Ausbildung eines Stromplateaus erklärt widersprüchliche Angaben zur Kennlinienform von p-dotiertem Silizium in der Literatur. Trotz vergleichbarer Dotierung von ($1 \Omega\text{cm}$) konnte keine Sättigung des Stromes beobachtet werden [188]. Dieser Fall korrespondiert mit Spitzen dieser Arbeit, die starke Verunreinigungen aufweisen. Auch der Zusammenhang zwischen der Ausbildung eines Plateaus und der Anzahl der gleichzeitig emittierenden Spitzen [89] kann erklärt werden. Für 1.000 parallel emittierende Spitzen wurde ein schwaches Plateau beobachtet. Für nur zehn p-dotierte Spitzen trat keine Sättigung auf. Entgegen der gegebenen geometrischen Erklärungen scheint die Existenz einiger nicht oxidierter Spitzen bei einer größeren Gesamtanzahl von Emittieren wahrscheinlich. Diese Spitzen dominieren aufgrund ihrer geringeren Extraktionsspannung den Emissionsstrom und führen zur Ausbildung des erwarteten Plateaus.

Die Anwendung von p-dotiertem Silizium für FE-Anwendungen wird durch die gute Emissionsstabilität motiviert. Hierbei erwartet man insbesondere im Plateaubereich eine verbesserte Kurzzeitstabilität mit reduzierten Emissionsschwankungen. Das sollte auch unter Lichteinfluss im Plateaubereich gelten, da dort die Anzahl der freien Ladungsträger über den gleichmäßigen Photonenbeschuss reguliert wird. Oberflächenoxide können die Emissionsstabilität durch die Ausbildung unkontrollierbarer Energieniveaus deutlich verschlechtern. Die FE aus diesen Zuständen können zu einer Verbreiterung der TEDs bis hin zu einigen 10 eV führen. Ungeachtet dessen wird die FE aus Siliziumemittern in der Literatur generell als instabil beschrieben [195].

Bereits in Abb. 5-13 ist zu erkennen, dass die Emission im Sättigungsbereich mit und ohne Lichtbestrahlung die beste Linearität aufweist. In Abb. 5-14 und Abb. 5-15 sind die $I(t)$ -Kennlinien einer Emissionsspitze mit ausgeprägtem Plateaubereich ohne und mit Lichtbestrahlung vergleichend dargestellt. Alle Messungen wurden mit dem Signalanalysator durchgeführt. Auf einer Sekundenskala lassen sich im Bereich des Plateaus, unabhängig von der Lichtbestrahlung, Stromstabilitäten von $\Delta I < 0,5 \%$ erzielen. Das gilt nur für Spitzen mit einem ausgeprägten Plateaubereich in der $I(U)$ -Kennlinie. Eine erreichbare Stromsteigerung von mindestens 100 % im Plateaubereich ist die Voraussetzung für diese stabilisierte Emission. Die Stärke des Lichteinflusses korreliert in jedem Fall mit der Ausbildung eines Plateaus und kann als Indikator für die zu erwartende Stromstabilität fungieren.

Das größte Problem bei p-dotierten Siliziumspitzen ist die unzureichende Uniformität der Emission mit unterschiedlichen $I(U)$ -Kennlinien der einzelnen Spitzen. Damit verbundenen ist der variierende Einfluss von Licht auf die Emission im Plateaubereich. Gelingt es, dieses Problem in Zukunft mit einem für die Anwendung kompatiblen Säuberungsverfahren zu beheben, gilt es zwei weitere Probleme zu lösen.

Der Einsatz von p-dotierten Si-Spitzen als photosensitives Bauelement erfordert bei der hier gegebenen Geometrie einen Basisstrom von 5-30 nA. Für saubere Spitzen ist das kontrollierte Schalten von Strömen innerhalb einer Größenordnung durch Lichtbestrahlung möglich. Zusätzliche Messungen müssen noch die Eignung für den Hochfrequenzbereich (GHz) zeigen. Da die Elektronen nach ihrer Anregung spontan emittiert werden und der Emissionsstrom durch die Zahl der bereitgestellten Ladungsträger begrenzt wird, ist mit solch kurzen Schaltzeiten zu rechnen. Anders als in Festkörperbauelementen müssen keine Rekombinationszeiten der Elektronen-Loch-Paare oder Kapazitäten an Grenzflächen berücksichtigt werden. Ein solcher Test ist im FERM derzeit nicht möglich, da Messungen mit Frequenzen $f > 1$ kHz bauartbedingt nicht durchführbar sind [Kap. 3.1.1]. Zudem ist eine entsprechend ansteuerbare schnelle Lichtquelle erforderlich.

Problematischer stellt sich die Ansteuerung von p-dotierten Spitzen im GHz-Bereich dar, wenn der Emissionsstrom über die Extraktionselektrode gesteuert werden soll. Durch das Eindringen des elektrischen Feldes in die Emissionsspitze und die damit verbundene Bandverbiegung im Festkörper kann es zu thermischen Instabilitäten kommen. Theoretische Berechnungen zeigen, dass es durch die induzierten Wirbelströme zu einer Erhitzung der Spitze kommen kann [96]. Die Spitze wird thermisch zerstört oder es werden zusätzliche Elektronen in Leitungsband angeregt, die im stromstabilisierenden Plateaubereich des $I(U)$ -Plots zur Emission beitragen.

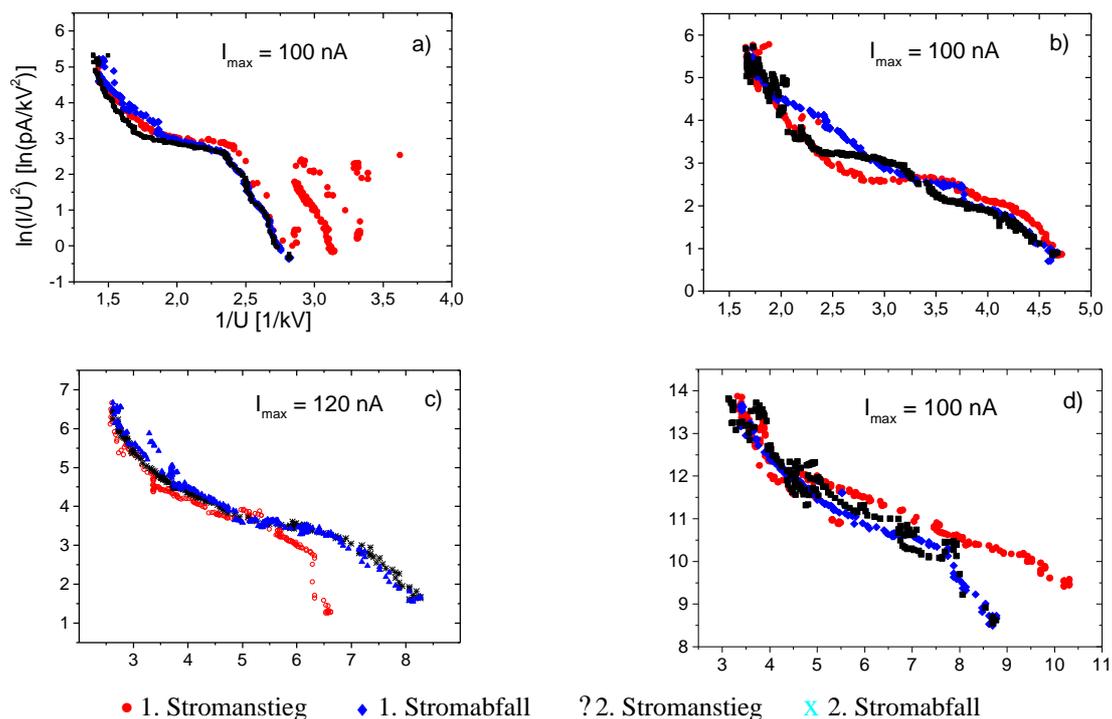
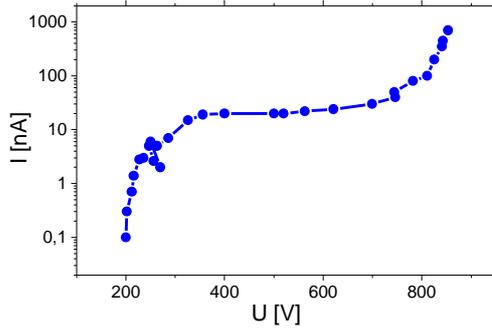
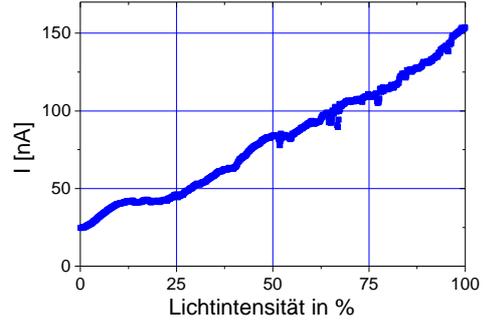


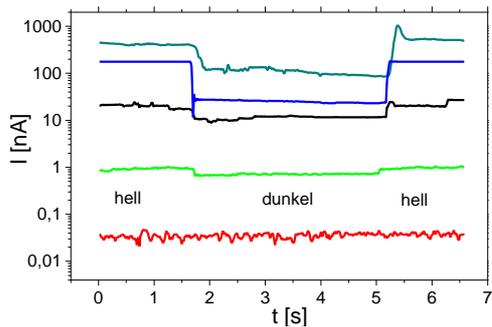
Abb. 5-11 a-d : FN-Plots von Einzelemissionsspitzen auf p-dotierter Probe Si-p-1. \varnothing 15 μ m Anode, $d = 7$ μ m.



a : Strom-Spannungs-Kennlinie in dunkler UHV-Kammer bei 7 μm Elektrodenabstand.



b : FE-Strom als Fkt der Lichtintensität bei 395 V und 7 μm Elektrodenabstand.



c : $I(t)$ -Kurven bei jeweils konstanter Spannung mit und ohne Bestrahlung mit sichtbarem Licht.

Abb. 5-12 a-c : FE aus Einzelmittler #1 auf p-dotierter Probe Si-p-1 unter Lichteinfluss.

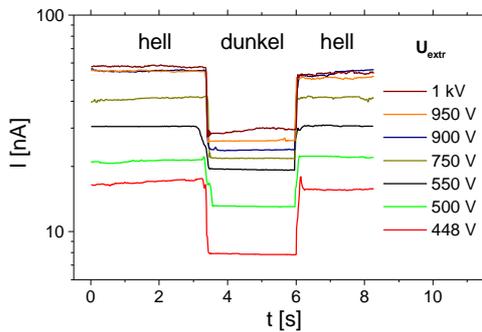


Abb. 5-13 : $I(t)$ -Plots im Strom-Sättigungsbereich mit und ohne Bestrahlung mit sichtbarem Licht. Einzelmittler #4 auf unbeschichteter p-dotierter Probe Si-p-1 bei 6 μm Elektrodenabstand.

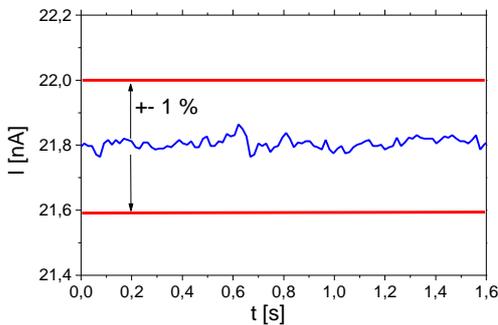


Abb. 5-14 : $I(t)$ -Plot bei 390 V im mittleren Bereich eines ausgeprägten Plateaus im $I(U)$ -Plot von Einzelmittler #5 auf Probe Si-p-1 ohne Lichtbestrahlung. Rote Balken indizieren Stromschwankung von 1 %.

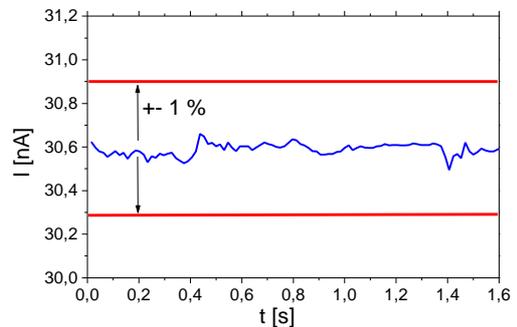
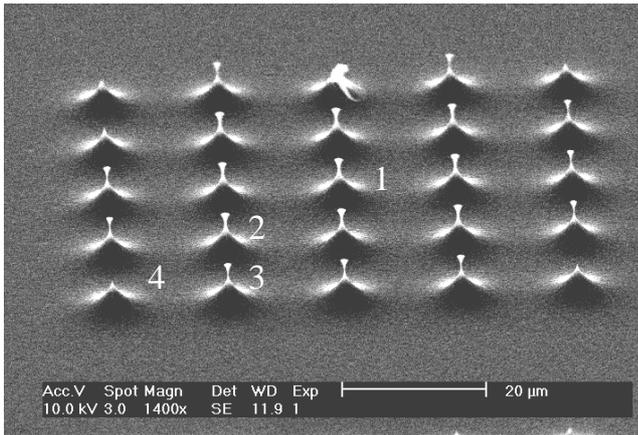


Abb. 5-15 : $I(t)$ -Plot bei 360 V im mittleren Bereich eines ausgeprägten Plateaus im $I(U)$ -Plot von Einzelmittler #5 auf Probe Si-p-1 mit Lichtbestrahlung. Rote Balken indizieren Stromschwankung von 1 %.

5.4.3 W-beschichtete Si-Spitzen

Abb. 5-16 und Abb. 5-17 zeigen HSEM-Photos (Aufnahmewinkel 65° zur Oberflächennormalen) von Probe Si-n-W (7,5 nm W-Beschichtung) nach den FE-Tests. Die angegebenen Spitzenradien wurden entsprechend dem Aufnahmewinkel rechnerisch korrigiert. Abb. 5-6 zeigt in der Übersicht ein Array mit 8,2 μm Paddurchmesser. Es ist deutlich zu erkennen, dass ein Großteil der Strukturen nicht vollständig ausgebildet wurde und einen Hals mit aufsitzendem Plateau aufweist. Die vier beispielhaft angeführten Einzelemitteraufnahmen demonstrieren den zum Rand des Arrays hin abnehmenden Durchmesser der Strukturen. Die Ausbildung von Spitzen erfolgte nur an den äußersten Ecken [Abb. 5-17 a-d]. Trotz eines nominellen Spitzenabstandes von mehr als 15 μm kommt es offensichtlich zu einer Abschirmung der inneren Strukturen während des Trockenätzprozesses. Im Zentrum des Arrays weist die unterätzte Struktur noch einen Durchmesser von 500 nm auf. Die Ausbildung einer Spitze im Zentrum erfordert das weitere Ätzen der Struktur und bewirkt gleichzeitig das Abstumpfen der Spitzen im Randbereich des Arrays. Anhand der nächstkleineren Struktur mit 8,0 μm Paddurchmesser lässt sich die Auswirkung des Überätzens untersuchen. In Abb. 5-17 ist zu erkennen, dass die Spitzen relativ uniform ausgebildet wurden. Bei einem proportionalen Zusammenhang zwischen erforderlicher Ätzrate und Paddurchmesser sind erst bei einer maximalen Größe von 7,6 μm vollständig ausgebildete Spitzen im Zentrum zu erwarten. Offensichtlich bewirkt der vorzeitige Wegfall der seitlichen Strukturen eine überhöhte Ätzrate im Zentrum des Arrays. Tatsächlich sind die Spitzendurchmesser im Randbereich des 8,0 μm Arrays mit 30-100 nm nicht größer als im Zentrum. Die HSEM-Photos lassen aufgrund der variierenden Spitzendurchmesser Schwankungen der Einsatzfeldstärke um einen Faktor 3 erwarten. Die an freistehenden Spitzen auftretenden, nicht uniformen Ätzraten sind bei den später geplanten Herstellungsverfahren nicht zu erwarten. Die Ausbildung einer Spitze unterhalb einer schützenden Lochelektrode, wie er für Strukturen mit integriertem Gate geplant ist, lässt keinen Abschirmungseffekt der Spitzen zu. Die geometrischen Feldüberhöhungsfaktoren β_{geo} lassen sich anhand von Abb. 1-2 sehr einfach abschätzen. Für Spitzenradien zwischen 50 nm und 120 nm liegt β_{geo} zwischen 52 und 122. Für typische Oberflächenfeldstärken von 4.500 V/ μm lassen die HSEM-Photos FE bei Feldstärken zwischen 37 V/ μm (260 V) und 86 V/ μm (600 V) erwarten.

In Abb. 5-18 ist das entsprechende U-map über das 8,0 μm Array dargestellt. Durch die Metallbeschichtung der Oberfläche konnte die Uniformität der Emission, verglichen mit den unbeschichteten Si-Spitzen, deutlich verbessert werden. Der negative Einfluss der Oxidschichten wird durch die Beschichtung unterdrückt. Die elektrische Leitfähigkeit des Si-Substrats sollte keinen Einfluss die I(U)-Kennlinien haben. Die durchschnittlich benötigte Einsatzspannung erhöhte sich durch die Beschichtung auf 441 V bzw. 73 V/ μm . Diese Verdoppelung von E_{on} lässt sich zum Teil durch die größeren Spitzenradien erklären. Diese steigen durch die Beschichtung, je nach ursprünglichem Radius, um einen Faktor zwischen 1,07 und 1,4 an.



Übersichtsaufnahme von leicht unterätzttem 5x5 Array mit 8,2 µm Pads.

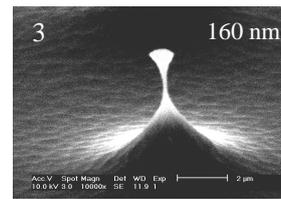
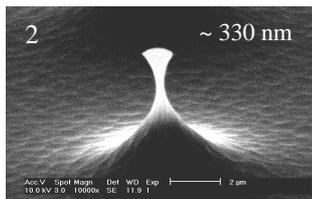
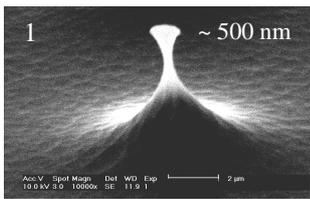


Abb. 5-16 : HSEM-Photos von 7,5 nm W-beschichteter Probe Si-n-W. Angabe des Durchmessers des verbliebenen Halses in nm.

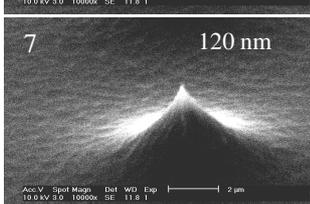
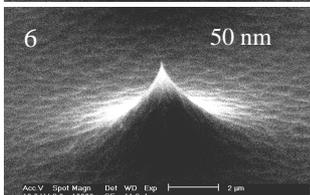
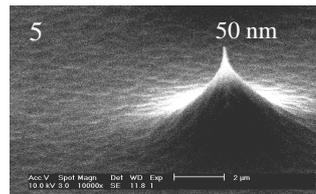
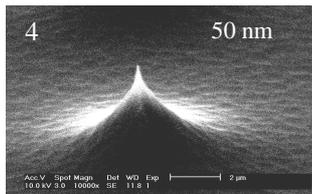
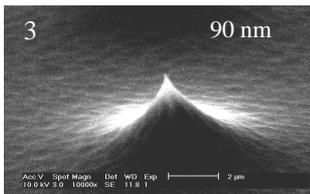
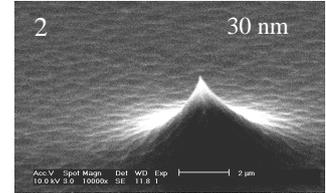
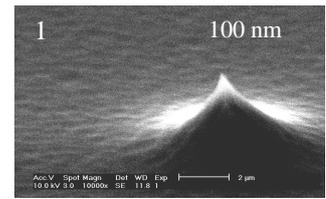
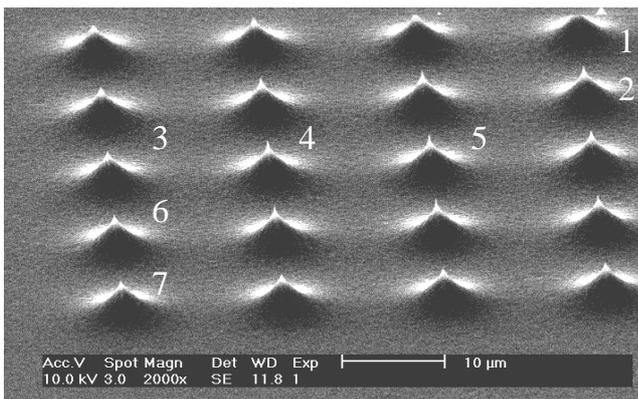


Abb. 5-17 : HSEM-Photos von Probe Si-n-W (7,5 nm W-beschichtet).
 großes Bild : Übersichtsaufnahme vom linken Teil des 5x5 Arrays mit 8,0 µm Pads.
 kleine Bilder : Einzelspitzen mit Angabe des Spitzendurchmessers und der Position im Array (1-7).

Zwei Emissionsstellen sind beim Scannen deaktiviert oder zerstört worden. In Abb. 5-18 sind in der zweiten Spalte des Arrays zwei Fehlstellen zu erkennen, die anfangs über mindestens drei Scanlinien emittiert haben. Offensichtlich befand sich das Stromlimit dieser Spitzen unterhalb der verwendeten 10 nA. Da keine Auswirkungen auf die FE-Charakteristik benachbarter Spitzen auftreten, ist die Deaktivierung ohne eine Plasmabildung oder Verdampfen von Teilen der Kathode erfolgt. Die Strombelastbarkeit von metallbeschichteten Spitzen wird im folgenden anhand von Einzelemitteruntersuchungen untersucht. In Spalte vier des Arrays befinden sich drei Spitzen, die bis zu 400 V/ μm nicht emittieren.

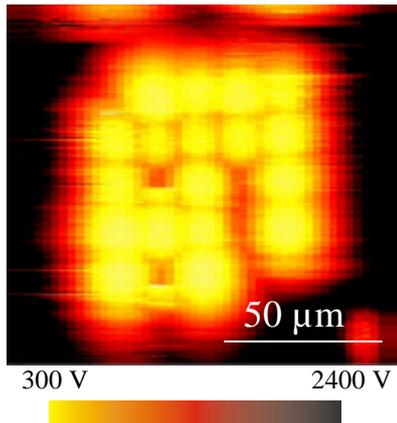


Abb. 5-18 : U-map eines 5x5 Arrays mit 8,0 μm Pads auf Probe Si-n-W. Mittige Spitze entspricht Emitter 5 in Abb. 5-17. $d = 6 \mu\text{m}$, $I = 10 \text{ nA}$.

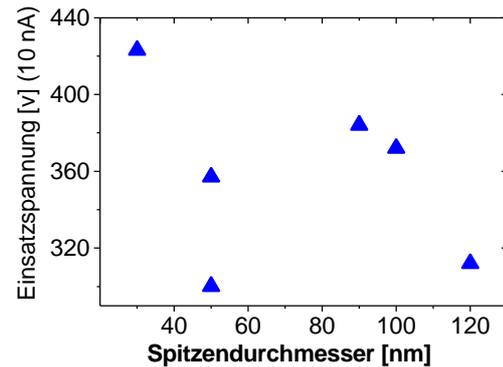


Abb. 5-19 : Extraktionsspannung bei 10 nA und 7 μm Elektrodenabstand als Fkt des Spitzendurchmessers für Probe Si-n-W.

Das U-map zeigt zunächst, dass die Abschätzung von E_{on} anhand der SEM-Photos zutrifft. Abb. 5-19 zeigt den Zusammenhang zwischen den geometrisch bestimmten Spitzendurchmessern und der für 10 nA benötigten Extraktionsspannung anhand von sechs Spitzen bei 7 μm Elektrodenabstand. Die zu erwartende Proportionalität zwischen den beiden Größen ist nicht gegeben. Vielmehr zeigt die schärfste Spitze (30 nm) mit 442 V eine der höchsten und die 120 nm-Spitze mit 314 V eine der niedrigsten Einsatzspannungen. In solchen Fällen wird häufig die Existenz von im SEM nicht sichtbaren Unterstrukturen postuliert. Diese einige nm-großen Strukturen können im sub- μm -Bereich zu einer zusätzlichen Feldüberhöhung führen. Der umgekehrte Fall hoher Einsatzspannungen trotz kleiner Spitzenradien bleibt unklar. Im Falle der niedrigen Einsatzfeldstärken kann ein indirekter Nachweis geführt werden. So lassen sich aus den $I(U)$ -Kurven unter Annahme der bekannten Austrittsarbeit die β -Werte aus der Steigung des FN-Plots berechnen. Aber auch hier kann, wie in Kap. 1.4.2 beschrieben, nur schwer zwischen zusätzlichen elektronischen Effekten, wie sie durch Adsorbatatome verursacht werden, und geometrischen Ursachen unterschieden werden. Die maximale Strombelastbarkeit der Emitter muss aber ebenfalls empfindlich von der Oberflächentopographie abhängen. Insbesondere bei der Existenz von Nanostrukturen sollte I_{max} auf einige 10 nA reduziert sein. Es wurden zunächst 12 lokale FN-Plots aufgenommen und der Strom teilweise bis zur Zerstörung des Emitters erhöht. Alle $I(U)$ -Kurven wurden ohne Spannungsregelung bestimmt, um die Selbstlimitierung des Stromes beim Abbrennen einer Mikrostruktur zu nutzen und eine mögliche Veränderung der Nachbaremitter durch unkontrollierte Entladungen zu vermeiden.

Abb. 5-20 zeigt zunächst sechs beispielhaft ausgewählte FN-Plots, die alle auftretenden FE-Effekte beschreiben. Alle Kennlinien lassen sich im Fall stabiler FE nach einer anfänglichen Stromkonditionierung exzellent mit der FN-Theorie beschreiben. Folgerichtig lassen sich auch für alle gemessenen Emitter β_{FN} -Werte aus der FN-Steigung ermitteln. Sie liegen, in guter Übereinstimmung mit β_{geo} und den aus dem U-map ermittelten Feldstärken, zwischen 34 und 210. Die Emitter können anhand ihres Konditionierungsverhaltens unterschieden werden.

1. Zerstörung durch Stromfluss

Abb. 5-20a zeigt die Degradation einer Emissionsspitze von 50 nm Durchmesser mit $\beta_{\text{FN}} = 174$ unterhalb von 40 nA. Die FE zeigt schon bei kleinen Strömen starke Fluktuationen, wie es bei stabileren Emittern aufgrund thermischer Instabilitäten erst bei um ein bis zwei Größenordnungen höheren Strömen beobachtet wird.

2. Spontane Degradation

Abb. 5-20b beschreibt die Degradation einer Si-Spitze mit 120 nm Durchmesser. Entgegen einer langsamen, durch Restgasbeschuss verursachten Degradation kommt es zu einem spontanen Abfall des Emissionsstroms bei ursprünglich 20 nA. Gleichzeitig verringert sich der lokale Feldüberhöhungsfaktor β_{FN} von 53 auf 34. Der Prozess ist irreversibel. Dieses Verhalten beschreibt das Abbrennen einer nm-großen Unterstruktur, deren Stromtragfähigkeit aufgrund der geringen Emissionsfläche nur einige 10 nA beträgt. Die Messung kann als Indiz für die Existenz zusätzlicher feldüberhöhender Strukturen auf den Emissionsspitzen herangezogen werden.

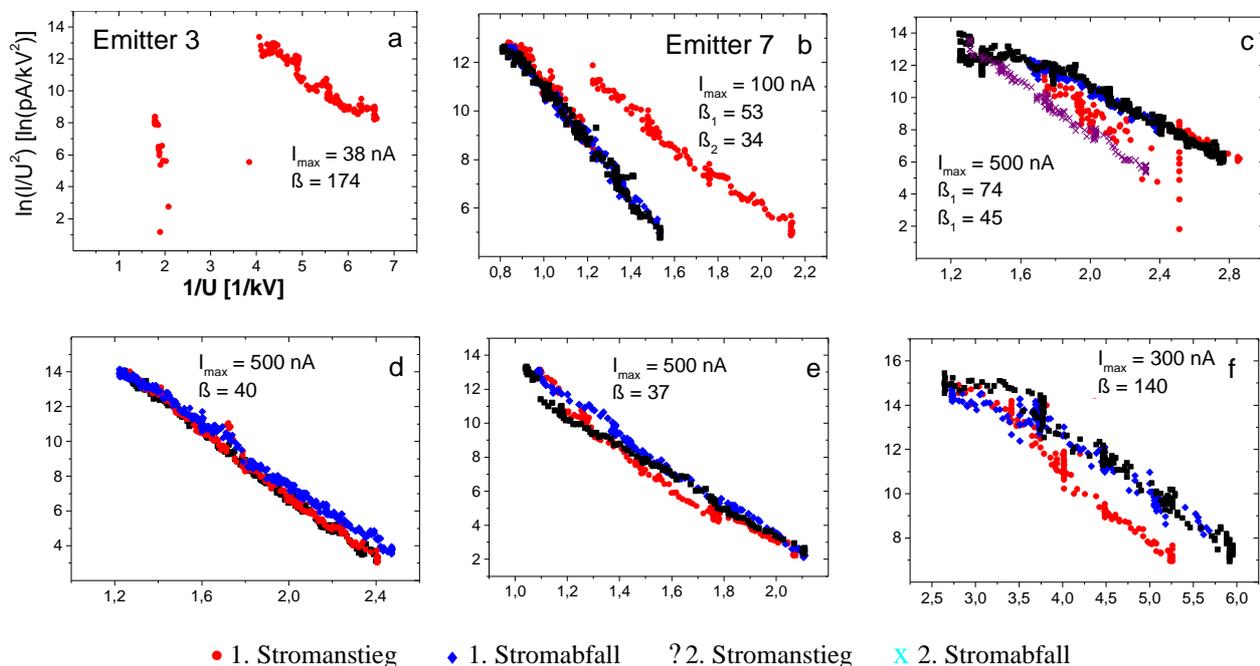


Abb. 5-20 a-f : FN-Plots von Einzelemissionsspitzen auf Probe Si-n-W. Abstand $d = 7$ μm . Für die Berechnung der β_{FN} -Werte wurde eine Austrittsarbeit von 4,5 eV vorausgesetzt.

3. Bi- oder multistabile Emission

In einigen Fällen werden reversible Sprünge der Stromstärke zwischen zwei oder mehreren Emissionszuständen beobachtet. Der FN-Plot in Abb. 5-20c zeigt solche Sprünge zwischen zwei Zuständen. Eine zunächst stabile Emission bei niedrigen Feldstärken geht in eine instabile Emission bei höheren Feldstärken über. Durch eine Konditionierung bei 500 nA wird zunächst eine reversible starke Emission und anschließend ein Sprung auf den Ast niedrigerer Emission verursacht. Für solche Sprünge können geometrische Ursachen ausgeschlossen werden. Die Sprünge von β_{FN} zwischen 74 und 45 beschreiben keine Veränderung der Spitzentopographie. Auch die Ad- und Desorption von Adsorbatatomen scheint bei reversiblen Sprüngen des Emissionsstromes nicht plausibel. Allgemein können solche Schwankungen mit der lokalen Veränderung der Austrittsarbeit oder der Elektronenaffinität der Oberfläche erklärt werden. Dies setzt die Existenz von zusätzlichen an der Oberfläche anhaftenden Atomen voraus. Auch das Ein- und Ausschalten von resonanten Tunnelzuständen durch Adsorbatatome ist möglich. Die aus der Steigung des FN-Plots ermittelten β_{FN} -Werte beschreiben nicht mehr ausschließlich die Probenmorphologie. Diese Tatsache muss, insbesondere im Fall von instabilen Emissionszuständen, bei der Interpretation von β_{FN} -Werten berücksichtigt werden.

4. Stabile Emission

Abb. 5-20 d,e zeigen reversible FN-Kurven bis zu 500 nA von relativ schwachen Emittoren ($\beta_{\text{FN}} = 40$ bzw. 37). Die hohe Strombelastbarkeit in Verbindung mit der geringen Feldüberhöhung entspricht den Erwartungen. Auffällig ist, dass Emittoren, die keine oder nur geringe Konditionierungseffekte zeigen, gleichzeitig auch die geringsten Stromfluktuationen aufweisen. Im FN-Plot lassen sich solche Schwankungen als „Ausfransungen“ erkennen. Der Zusammenhang zwischen Stromfluktuationen und Konditionierungseffekten zeigt den Einfluss von auf der Oberfläche anhaftenden Adsorbatatomen. Ist eine Emissionsfläche von Anfang an sauber, zeigt sie stabile Emission und keine Veränderungen durch Stromfluss. Nur im Fall von topographischen Veränderungen kommt es zu einer irreversiblen Veränderung der FN-Kurve.

5. Aktivierung

Abb. 5-20f zeigt die FE aus einer Spitze, die durch einen Stromfluss von 300 nA aktiviert wird. Zudem zeigt sie im Hochstrombereich ein Abknicken der FN-Kurve. Prinzipiell gelten hier die gleichen Überlegungen, die für bi- und multistabile Zustände gemacht wurden. Das Ablösen von emissionsbehindernden, elektrisch neutralen Atomen ist wahrscheinlich. Geometrische Effekte, wie sie z.B. bei CNTs mit dem Aufrichten einzelner Röhren im elektrischen Feld beobachtet wurden, sind für die vorliegenden Strukturen auszuschließen.

Abb. 5-21 zeigt die Korrelation zwischen den lokalen Feldüberhöhungsfaktoren β_{FN} und der maximalen Stromtragfähigkeit von Einzelemissionsspitzen auf Probe Si-n-W. Insbesondere Spitzen mit einer geringen Feldüberhöhung $\beta_{\text{FN}} < 60$ zeigen mit bis zu 1 μA die höchsten Absolutströme. Wie erwartet führen große β_{FN} -Werte zu kleineren Stromtragfähigkeiten mit $I_{\text{max}} < 100$ nA. Diese Tendenz lässt sich durch die höheren Stromdichten in kleineren Strukturen mit höherem β_{FN} erklären. Die Absolutwerte liegen allerdings sehr deutlich unterhalb von Werten, wie man sie für massive Metallspitzen beobachten kann. Massive W- oder Mb-Spitzen zeigen teilweise bis zu

0,5 mA stabile FE [183]. Die vorliegenden beschichteten Strukturen zeigen offensichtlich weitere Effekte, die ein vorzeitiges Zerstören der Spitze zur Folge haben. Neben einer mangelhaften thermischen Ankopplung der W-Schicht an das Si-Substrat kann eine Spitze, wie in Kap. 1.3.1 beschrieben, auch durch mechanischen Stress zerstört werden. In der Literatur wird dieser Effekt zwar nur für weiche Metalle wie Aluminium beschrieben, dünne Metallschichten auf Silizium wurden aber nicht in Betracht gezogen. Die thermische Leitfähigkeit von Wolfram ist etwa doppelt so groß wie die von Silizium [Tab. 5-1] und kann somit eine um Größenordnungen reduzierte kritische Stromdichte nicht erklären. Es wird jedoch deutlich, dass im Fall dünner Schichten auf Silizium, im Vergleich zu massiven Metall- oder Siliziumspitzen, mit zusätzlichen Problemen bei der Stromstabilität gerechnet werden muss.

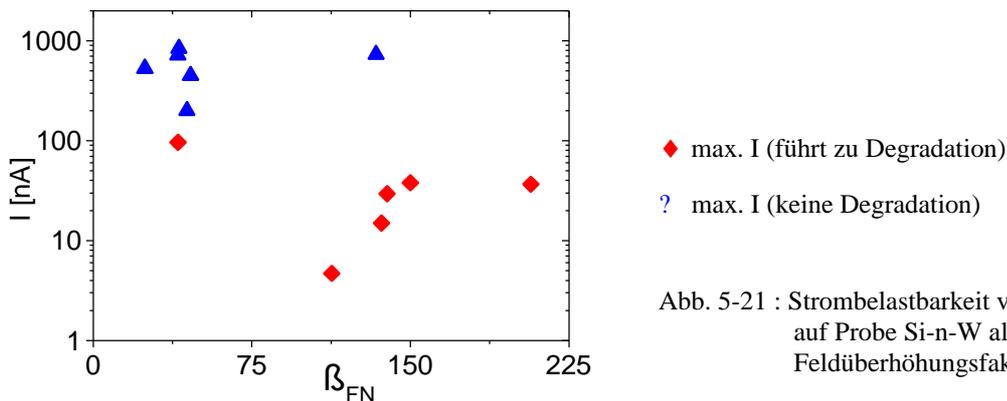


Abb. 5-21 : Strombelastbarkeit von Einzelspitzen auf Probe Si-n-W als Fkt der Feldüberhöhungsfaktoren β_{FN} .

Wie aus Tab. 5-2 zu entnehmen ist, wurde Probe Si-p-W erst nach einer Vorcharakterisierung im FERM mit Wolfram beschichtet (vorher Si-p-2). Ziel war es, den Einfluss der Metallbeschichtung auf die Uniformität und die Stromstabilität zu bestimmen. Um Entladungen, die eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse zunichte machen würde zu verhindern, wurden keine Hochstromtests durchgeführt. Die Einsatzspannungen von Probe Si-p liegen ähnlich wie bei Probe Si-n deutlich unter denen der beschichteten Proben [Abb. 5-10]. So emittierten die stärksten Emitter bei 7 μm Elektrodenabstand schon bei 140 V. Nur 64 % der Spitzen zeigten Emission, was auf die Oxidation von Teilen der Siliziumoberfläche schließen lässt.

Auf Probe Si-p-W wurden die optimal geätzten Arrays mittels U-mapping bestimmt. Abb. 5-22 zeigt die U-maps von Array 8,2 μm und dem leicht überätzten Array 8,0 μm . Dazu korrespondierend sind die entsprechenden I-maps bei jeweils 700 V Extraktionsspannung angegeben. Ein Vergleich mit den Einsatzspannungen von Kathode Si-n-W zeigt, wie erwartet, zunächst keinen Einfluss der Dotierungsart des Substrats auf die FE von metallbeschichteten Spitzen. In den U-maps können 96 % bzw. 92 % der Spitzen dargestellt werden. Aufgrund der guten Uniformität von Array 8,2 μm können auch im I-map 80 % der Spitzen reidentifiziert werden. In einem praktischen (Dioden- bzw. Trioden-) Betrieb entspricht diese Größe der Anzahl der emittierenden Spitzen ohne Stromstabilisierung bzw. Spannungsadaption. Bei Array 8,0 μm ist dieser Wert bei gleicher Extraktionsspannung entsprechend der höheren Einsatzspannung auf 24 % reduziert. Ein Vergleich der in den U-maps angegebenen Spannungswerte mit den Stromstärken im I-map zeigt im Fall der 8,2 μm Pads, dass die Emitter mit der geringsten Einsatzspannung nicht zwangsläufig die höchsten Ströme bei gegebenem Feld aufweisen. Die Spitze mit der höchsten Stromstärke gehörte mit 519 V nicht zu den stärksten Emittieren. Anhand der Verschmierung der

Rasterzeilen in den I-maps lassen sich für alle Emittor die Strominstabilitäten ablesen. Offensichtlich kommt es beim Scannen mit Strömen unterhalb von 100 nA zu Konditionierungseffekten, wie sie auch bei vorausgegangenen Einzelemittoruntersuchungen festgestellt wurden. Diese Instabilitäten sind charakteristisch für eine Vielzahl von Emittoren und sollen im folgenden ebenfalls näher untersucht werden.

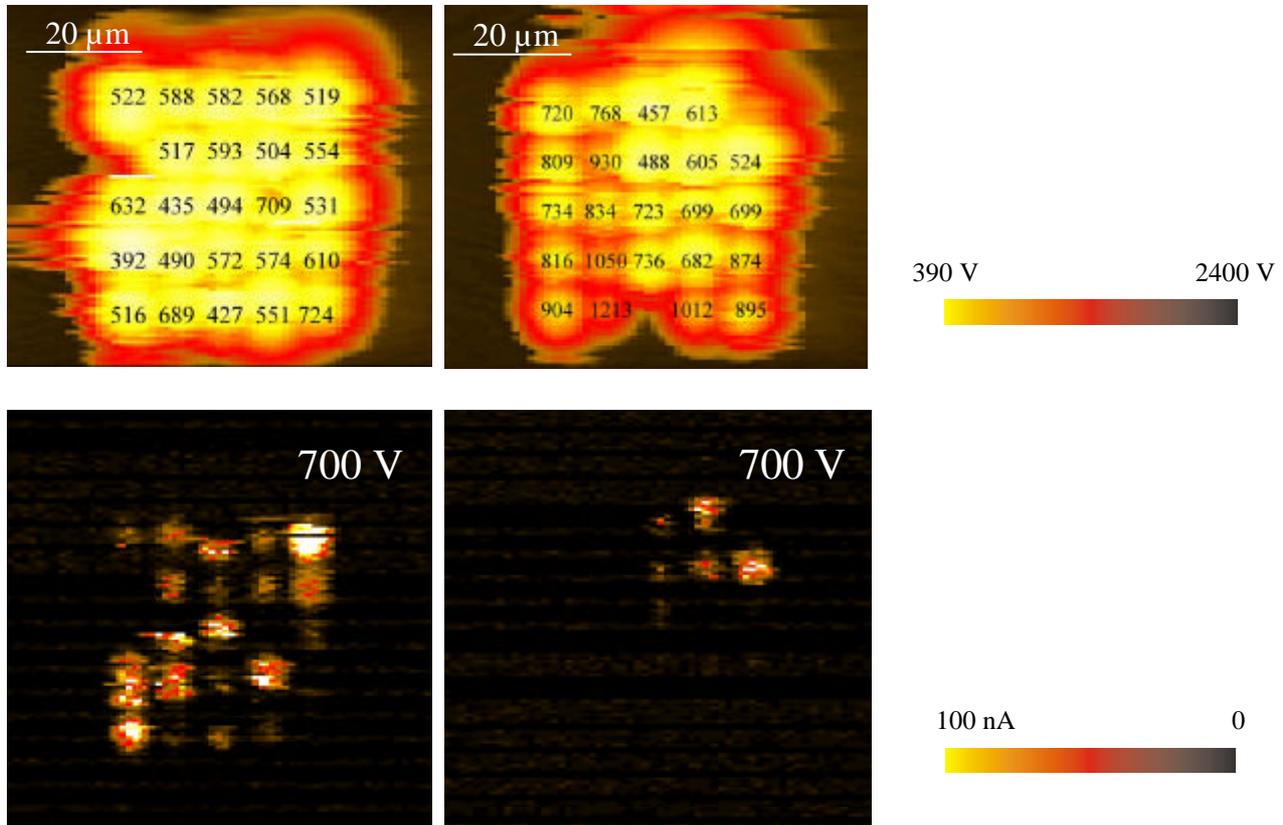


Abb. 5-22 : U-maps (oben) und I-maps (unten) von Array mit 8,2 μm Pads (links) und 8,0 μm Pads (rechts) auf Probe Si-p-W bei jeweils 7 μm Elektrodenabstand. Die Zahlenangaben in den U-maps geben die minimale Extraktionsspannung für 10 nA an.

Nach Abschluss der FE-Tests wurden die relevanten Arrays auf Probe Si-p-W im HSEM untersucht. Abb. 5-25 zeigt die Emissionsspitzen auf Array 8,2 μm gemäß ihrer Position in den U- und I-maps. Fünf Spitzen sind während der FE-Tests zerstört worden. Die Zerstörung erfolgte durch lokal begrenzte Entladungen und führte nicht nur zum Abbrennen der schärfsten Struktur oben an der Spitze, sondern zum völligen Abschmelzen der Spitze fast bis zu deren Fußpunkt. Eine Konditionierung bzw. Homogenisierung der Emission über ein Array durch kontrolliertes Abbrennen oder Abstumpfen von Einzelemittoren, wie es bei CNTs durchaus anwendbar ist, ist nicht möglich. Die Ursache liegt in den im Vergleich zu CNTs großen makroskopischen Feldstärken. Es kann während der Plasmabildung zur erneuten Ausbildung von ausreichend feldüberhöhenden Strukturen durch geschmolzenes Material kommen, das wiederum die Emission aufrecht erhält. Darauf folgend zeigen die Proben in Abb. 5-25 große Mengen geschmolzenen Materials um die abgebrannte Spitze herum. Dies deckt sich mit Erfahrungen, die mit Kathoden mit integrierter Extraktionselektrode gemacht wurden. Dort kann die Zerstörung nur einer einzelnen Spitze zu einem Kurzschluss zwischen den Elektroden führen, der das gesamte Array unbrauchbar macht.

In Abb. 5-23 ist die Rauschleistung W bis zur Messgrenze von 3 kHz in Abhängigkeit der durchschnittlichen Stromstärke für einen typischen Einzelemitter dargestellt. Ein Spektrum wird dabei über 500 Einzelspektren gemittelt, um eine ausreichende Messdauer von einigen Minuten zu gewährleisten. Eine solche Messzeit ist notwendig, um im niederfrequenten Bereich um 10 Hz eine ausreichende Statistik zu erhalten. Die ermittelten $I(t)$ -Kurven von einigen Sekunden Länge werden jeweils mit Hilfe der Fast-Fourier-Transformation in das Leistungsspektrum umgerechnet. Die Rauschleistung bis $f_s = 20$ Hz beschreibt im vorliegenden Fall das Stoßrauschen im niederfrequenten Bereich, wie es auch bei n-dotiertem Silizium in $I(t)$ -Tests beobachtet wurde. Allerdings treten im Gegensatz zu Silizium eine Vielzahl von Stromstärken auf [Abb. 5-24], was auch als Mehrpegel-Stoßrauschen bezeichnet wird. Die Übergangsfrequenz f_s von 20 Hz beschreibt dabei direkt die Häufigkeit der Übergänge zwischen den unterschiedlichen diskreten Strompegeln. Oberhalb von 100 Hz kommt es in doppelt logarithmischer Darstellung zu einem linearen Abfall der Rauschleistung mit einer $S \propto f^{-\alpha}$ Proportionalität, wobei α als Spektralindex bezeichnet wird [81]. Anhand des Spektralindex kann eine Abschätzung der Charakteristik des Rauschens gemacht werden. So werden für das Funkelrauschen α -Werte von 0,8 - 1,2 und für das Stoßrauschen von 1,8-2,2 oberhalb von f_s erwartet. Anhand von Abb. 5-23 ergibt sich unabhängig von der Stromstärke ein Wert von $\alpha = 1,8$. Dieser demonstriert den dominanten Einfluss des Stoßrauschens auf die Emissionsstabilität. Bis zu der apparativ bedingten Messgrenze (3 kHz) kann dabei der Einfluss eines frequenzunabhängigen weißen Rauschens ausgeschlossen werden. Dieses würde zu einer Sättigung der Kurve mit konstanter Rauschleistung bei steigender Frequenz führen. In Halbleiter-Bauelementen wird das Stoßrauschen generell durch ungewollte Störungen im Kristallaufbau hervorgerufen. Es kommt zu rein zufälligen Störimpulsen und abrupten Schwankungen von Transport oder Induktionsprozessen [88]. Übertragen auf die FE zeigt sich der dominierende Einfluss von Einzelereignissen auf die Stromstabilität im Frequenzbereich bis 3 kHz. Einzelereignisse sind hierbei Ad- und Desorption von Atomen, die spontane Änderung der Austrittsarbeit durch Ausbildung von elektrischen Dipolen auf der Emissionsfläche sowie das spontane Auftreten von resonanten Tunnelströmen durch virtuelle Energiezustände auf der Oberfläche. Funkel- oder weißes Rauschen, wie sie durch statistische Schwankungen in der Emission auftreten könnten, sind im vorliegenden Fall nicht nachweisbar.

Zusätzlich zu den Rauschspektren ist die Darstellung von $I(t)$ -Kurven für die Beurteilung der Emissionsstabilität unverzichtbar. So werden selten auftretende Einzelereignisse ($n < 1/s$) von den Rauschspektren nicht erfasst. Es sind Integrationszeiten von einigen Stunden erforderlich, um sie zuverlässig zu erfassen. Mit einer $I(t)$ -Kurve sind sie dagegen einfach darstellbar und die Bedeutung des Effekts für spätere Anwendung kann abgeschätzt werden. In Abb. 5-25 ist ein solches Einzelereignis dargestellt. Bei einem lokalen Emissionsstrom um 60 nA mit Schwankungen um 5 % tritt plötzlich ein Strompeak von einigen ms Länge auf. Es kommt zu einem Ausschlag von 6-8 nA mit höheren und niedrigeren Strompegeln. Solche Peaks sind für die Elektronenstrahlolithographie inakzeptabel. In Kap. 5.5 wird zudem gezeigt, dass sie nicht ohne weiteres durch stromstabilisierende Bauelemente unterdrückt werden können. Die $I(t)$ -Tests mit ms Zeitauflösung führen zu einer Neubewertung der Stromstabilitäten. Im Fall von W-Schichten ist die Verbesserung der Stabilität durch Stromkonditionieren nicht ausreichend.

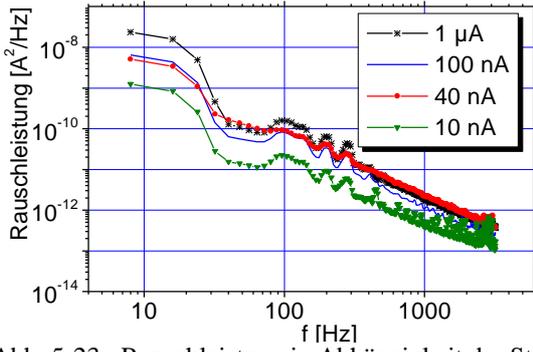


Abb. 5-23 : Rauschleistung in Abhängigkeit der Stromstärke von Einzelemitter auf Probe Si-n-W.

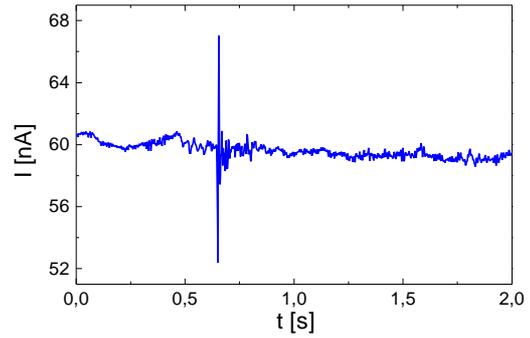


Abb. 5-24 : I(t)-Test von Einzelemitter auf Probe Si-n-W.

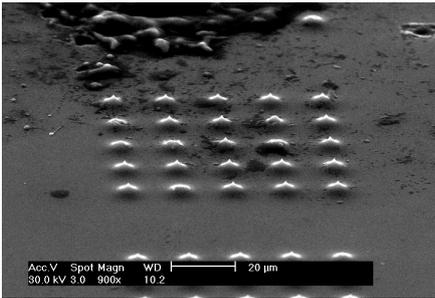


Abb. 5-25: HSEM-Photos von W-beschichteter Probe Si-p-W nach FN-Tests.

großes Bild : Übersichtsaufnahme 5x5 Array mit 8,2 μm Pads.
 kleine Bilder : Einzelemitter des 5x5 Arrays.

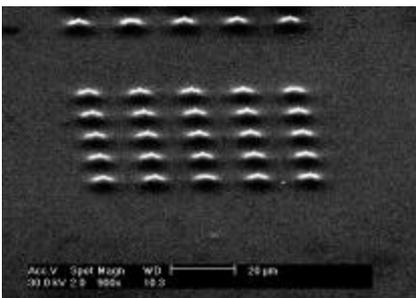
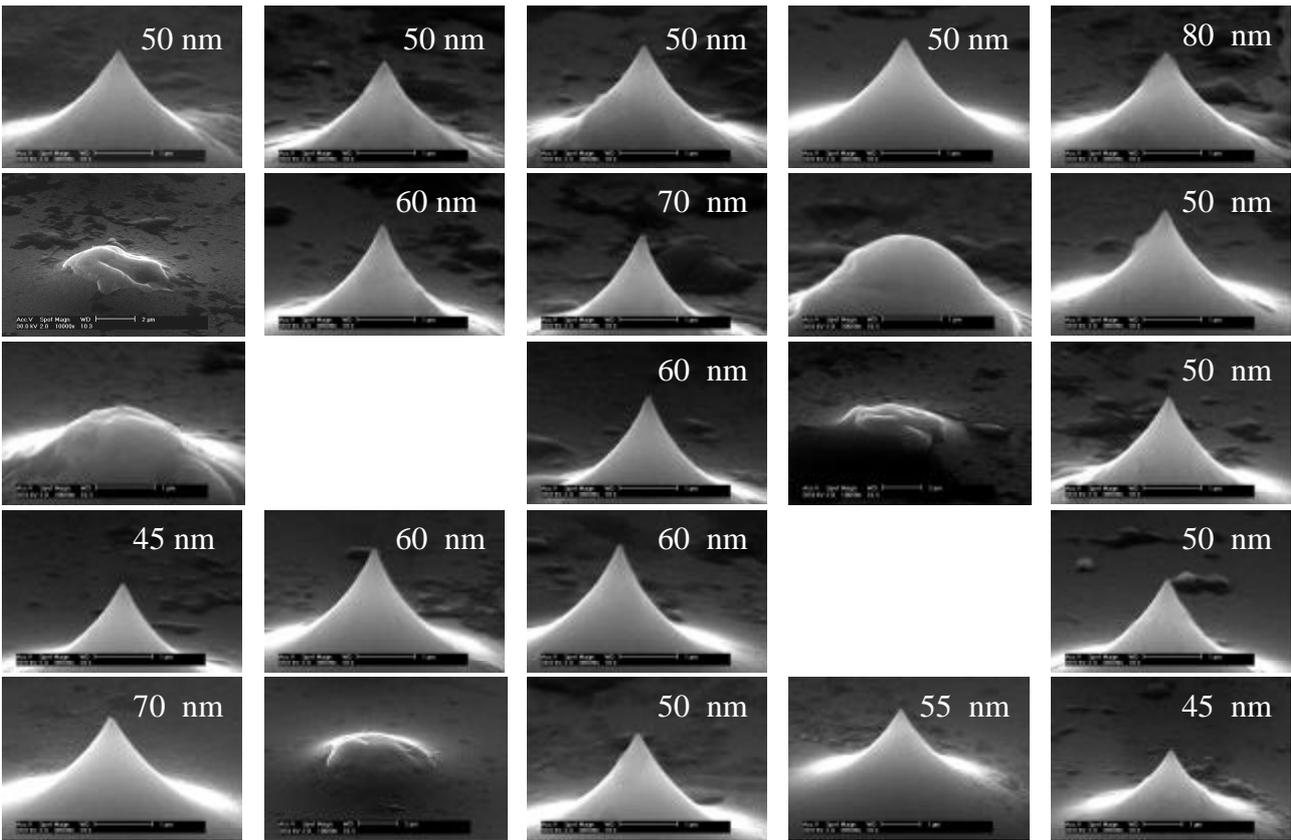


Abb. 5-26 : HSEM-Photo von W-beschichteter Probe Si-p-W nach FN-Tests. Übersichtsaufnahme leicht überätztes 5x5 Array mit 8,0 μm Pads.

5.4.4 Pt-beschichtete Si-Spitzen

Abb. 5-27 zeigt ein U-map über ein $7,4 \mu\text{m}$ Array auf Probe Si-n-Pt. Wie die W-Beschichtungen bewirkt auch eine Beschichtung der Oberfläche mit Platin eine deutliche Verbesserung der Uniformität der Emission. Verglichen mit 60 % emittierenden n-dotierten Si-Spitzen lassen sich bei Pt-Beschichtung alle Spitzen im U-map identifizieren. Die durchschnittlich benötigte Einsatzspannung berechnet sich zu 372 V bzw. $62 \text{ V}/\mu\text{m}$, obwohl die Austrittsarbeit mit 5,3 eV verglichen mit Wolfram (4,5 eV) größer ist. Unter Berücksichtigung der exponentiellen Abhängigkeiten in der FN-Formel erwartet man für Platin eine um 28 % höhere Einsatzfeldstärke als für Wolfram. Das vorliegende Array konnte aber uniformer ausgebildet werden, was auch in den deutlich geringeren Schwankungen der Extraktionsspannung zum Ausdruck kommt [Tab. 5-2].

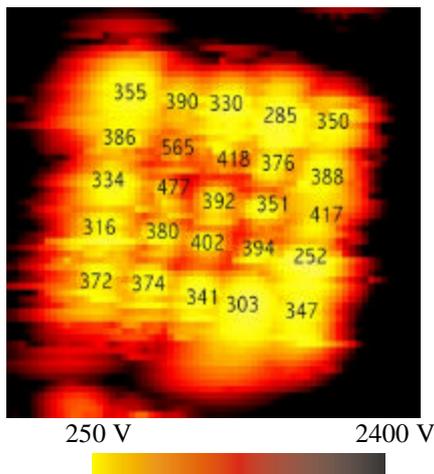


Abb. 5-27 : U-map von 5×5 Array mit $7,4 \mu\text{m}$ Pads auf Probe Si-n-Pt. $d = 7 \mu\text{m}$, \varnothing Anode $10 \mu\text{m}$, 10 nA .

In Abb. 5-28 sind sechs typische FN-Plots von Einzelspitzen auf Probe Si-n-Pt dargestellt. Eine Spitze (a) wurde bei einem Strom von 200 nA vollständig zerstört. Im Gegensatz zu der W-beschichteten Probe lieferten alle Spitzen einen Strom von mindestens 70 nA , ohne zerstört zu werden. Die bessere Uniformität der Einsatzspannungen spiegelt sich somit auch in reduzierten Schwankungen von I_{max} wider. Ansonsten lassen sich keine generellen Unterschiede zu Wolfram erkennen. Die Emission wird durch einen anfänglichen Stromfluss von 1 nA bis 40 nA stabilisiert. Auffällig ist, dass ein solcher Effekt an massiven Mb-Spitzen von anderen Autoren erst bei Pulsheizen mit 5 Hz und $200 \mu\text{A}$ beobachtet wurde [42]. In diesem Fall wurde eine thermische Reinigung bei Stromdichten um $10^8 \text{ A}/\text{cm}^2$ vermutet, wie sie hier, im vorliegenden Fall bei $I = 0,025 - 1 \cdot 10^4 \text{ A}/\text{cm}^2$, ausgeschlossen werden kann. An Probe Si-n-Pt treten wiederum alle zuvor beobachteten Strom-Konditionierungseffekte auf. Abb. 5-28b zeigt ein Beispiel für den leichten Abfall des Emissionsstroms. Abb. 5-28 e und f demonstrieren Emissionsverstärkungen. In Abb. 5-30 ist eine instabile Emission zu erkennen. Der Emissionsstrom schwankt bei konstanter Spannung um ca. eine Größenordnung. Dieser Effekt tritt unabhängig von der Stromstärke auf. Die ermittelten Feldüberhöhungsfaktoren $\beta_{\text{FN}} \leq 443$ korrelieren mit den dazu ermittelten Extraktionsspannungen von minimal 80 V . Ein Feldüberhöhungsfaktor der gegebenen Größe, wie er bei W-Beschichtung nicht beobachtet wurde, erlaubt FE schon bei $60 - 70 \text{ V}$. Die Veränderung der Austrittsarbeit durch Dipole auf der Oberfläche oder resonantes Tunneln über Oberflächenzustände können zu solchen Abweichungen von der FN-Theorie führen. Geometrische Ursachen wie zusätzliche Nanospitzen sind unwahrscheinlich da mit $I_{\text{max}} \geq 700 \text{ nA}$ (bzw. 300 nA) hohe Ströme erzielt werden. Zusätzlich ist in Abb. 5-28 b,d zu erkennen, dass die unrealistisch

hohen β_{FN} -Werte mit deutlichen Schwankungen des Emissionsstromes verbunden sind. Der negative Einfluss von Adsorbaten auf die Emissionsstabilität kann somit indirekt nachgewiesen werden.

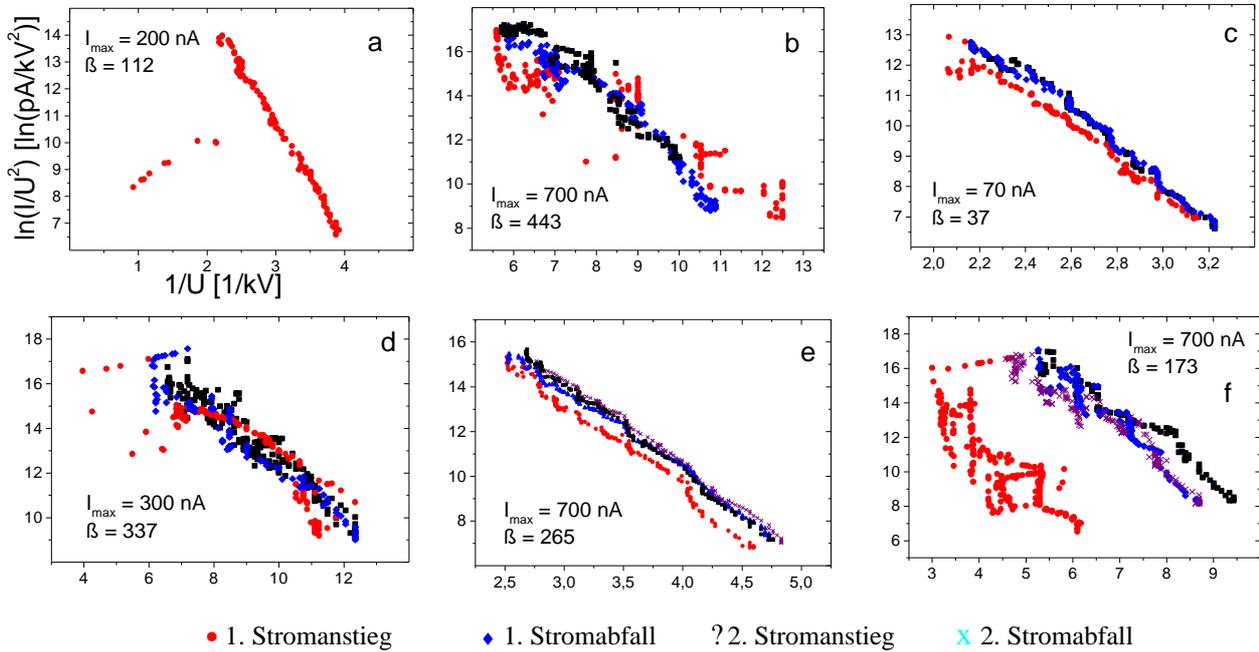


Abb. 5-28 a-f : FN-Plots von Einzelemissionsspitzen auf mit 7,5 nm Platin beschichteter Probe Si-n-Pt. \varnothing 15 μm Anode, $d = 6 \mu\text{m}$. Für die Berechnung der β_{FN} -Werte wurde eine Austrittsarbeit von 5,3 eV vorausgesetzt.

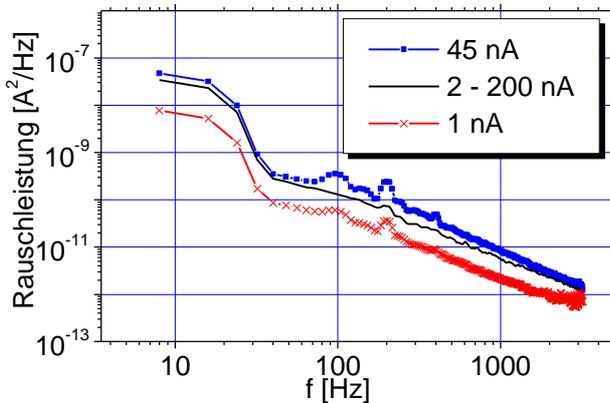


Abb. 5-29 : Rauschleistung in Abhängigkeit der durchschnittlichen Stromstärke von Einzelemitter auf Probe Si-n-Pt.

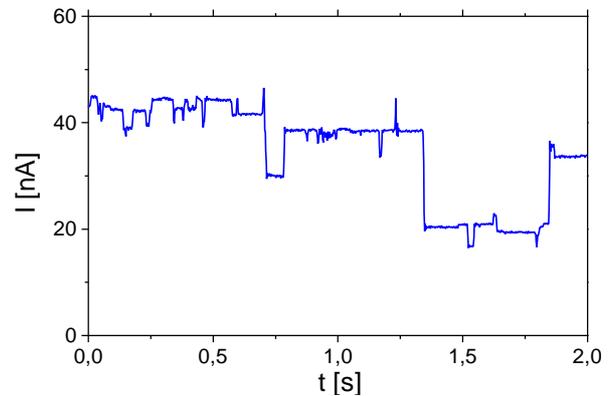


Abb. 5-30 : $I(t)$ -Test bei konstanter Extraktionsspannung von Einzelemitter auf Probe Si-n-Pt.

Abb. 5-29 zeigt das Rauschleistungsspektrum eines typischen Einzelemitters auf Probe Si-n-Pt für Stromstärken von 1 - 200 nA. Die Spektren sind mit denen der W-beschichteten Emitter weitgehend identisch. Oberhalb der Grenzfrequenz von $f_s = 20 \text{ Hz}$, die die Häufigkeit von Stromsprüngen beschreibt, errechnet sich der Spektralindex ebenfalls zu $\gamma = 1,8$. In Abb. 5-30 ist ein $I(t)$ -Test desselben Emitters dargestellt, der ebenfalls die Dominanz des Stoßrauschens demonstriert. Während die einzelnen diskreten Stromlevel nur geringe Anteile an Funkelrauschen zeigen, ergeben sich erhebliche Sprünge zwischen diesen Plateaus um bis zu 20 nA. Platin zeigt, wie Wolfram, eine nicht ausreichende FE-Stabilität.

An Probe Si-n-Pt wurde der Versuch unternommen, die Probe mit Hilfe von Argon-Sputtern mit der im FERM integrierten Ionenkanone zu säubern. Ziel ist es, eine nur wenige Atomlagen dicke

Schicht abzutragen und eine saubere, nicht mit Adsorbatatomen verunreinigte Oberfläche zu erzeugen. Der Argonstrahl wird, wie der Elektronenstrahl des SEMs, über die Oberfläche gerastert und man erhält ein Abbild der Oberflächenmorphologie durch Detektion der emittierten Sekundärelektronen. Die Ortsauflösung ist dabei aufgrund der limitierten Fokussierung des Ionenstrahls auf 2 – 5 μm begrenzt, so dass zwar ein 5x5 Array, nicht aber einzelne Spitzen gezielt und kontrolliert gesputtert werden können. Abb. 5-31 zeigt die Stromstabilität eines typischen Einzelemitters in Abhängigkeit der Sputterrate. Die Ionenenergie wurde auf 4 kV, das bestrahlte Gebiet auf 120 x 100 μm^2 und der Strahlstrom auf 10 nA eingestellt. Für Platin ergibt sich bei 30 s Sputterzeit eine Abtragung von 1,2 nm und entsprechend bei 90 s von 3,6 nm. Die benötigte Extraktionsspannung steigt mit der Sputterrate an. Bei 6 μm Elektrodenabstand steigt die Spannung für einen Emissionsstrom von 50-400 nA von 546 V auf 965 V an. Eine Stabilisierung des Stromes konnte an keiner der Spitzen erreicht werden, vielmehr kommt es nach 90 s Sputtern zu Stromsprüngen zwischen 20 nA und 300 nA verglichen mit 100 nA und 450 nA vor der Behandlung. An keiner der fünf untersuchten Spitzen konnte eine Verbesserung der Stromstabilität festgestellt werden. Anfängliche Vermutungen nach den ersten beiden Tests, es könnte nach dem Sputtern zu einer erneuten elektronenstrahlinduzierten Deposition von Material auf der Spitze gekommen sein, haben sich nicht bestätigt. Die Bestrahlung erfolgte dabei durch die Repositionierung des Nadelhalters nach dem Sputtern mit Hilfe des SEMs. Im vorliegenden Fall wurde allerdings auf das Entfernen des Nadelhalters verzichtet und die Probe unter der Nadel hervorgefahren. Dies ermöglichte die Repositionierung der Emissionsspitze unter der Anode, ohne die Probe mit dem SEM ausrichten zu müssen. Erst anschließend an den I(t)-Test wurde mit dem SEM sichergestellt, dass derselbe Emitter erneut angefahren wurde.

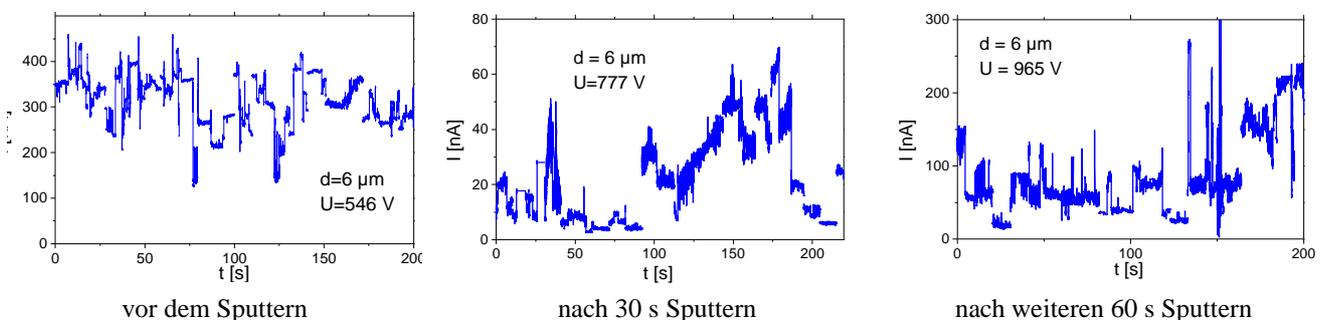


Abb. 5-31: I(t)-Tests bei konstanter Extraktionsspannung von Einzelemitter #8 auf Probe Si-n-Pt in Abhängigkeit der Sputterrate.

Die Ursache für dieses Verhalten kann in der Implantation von Ar in der Oberfläche liegen, die dann wiederum die metallische Emission aus der Oberfläche stören. Zudem kann es in dem Zeitraum zwischen Sputtern und FE-Tests, der bei einigen Minuten liegt, bei einem Druck von $p = 10^{-9}$ mbar schon wieder zu einer Bedeckung der Oberfläche mit fast einer Monolage gekommen sein [Kap. 1.4]. Das Ergebnis demonstriert, dass mit einfachen Sputterverfahren, die zudem noch destruktiv auf die Emission wirken, keine Verbesserung der Emissionsstabilität zu erreichen ist. Auf Sputterversuche an weiteren Proben wurde verzichtet, da das Verfahren die Proben weitestgehend zerstört.

5.4.5 Cr-beschichtete Si-Spitzen

Chrom weist von den verwendeten Metallen die geringste Härte und die geringste thermische Leitfähigkeit auf [Tab. 5.1]. Somit werden für Cr-Beschichtungen die geringsten Stromtragfähigkeiten erwartet. Anhand der Ergebnisse sollen die Auswirkungen der Materialkonstanten auf die FE-Charakteristik von dünnen Schichten auf Silizium abgeschätzt werden.

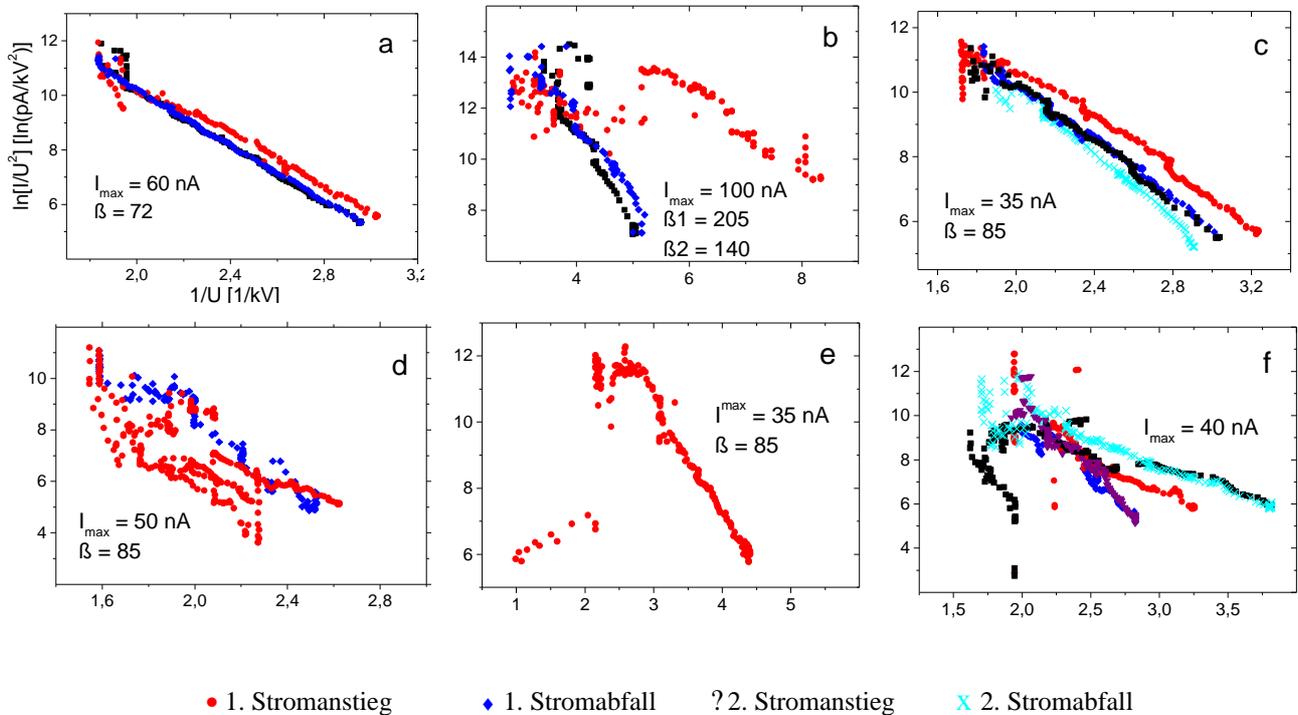


Abb. 5-32 a-f : FN-Plots von Einzelemissionsspitzen auf Probe Si-n-Cr (7,5 nm Chrom). \varnothing 15 μ m Anode, d = 6 μ m. Für die Berechnung der β -Werte wurde eine Austrittsarbeit von 4,4 eV vorausgesetzt.

Alle Spitzen eines 5x5 Arrays emittierten bei Spannungen bis 800 V und 6 μ m Elektrodenabstand. Die Homogenisierung der FE durch die Beschichtung mit Metall konnte somit für alle Materialien nachgewiesen werden. Abb. 5-32 zeigt sechs charakteristische I(U)-Kennlinien in FN-Darstellung. Insgesamt wurden 25 Emitter untersucht und keine der Spitze zeigte stabile FE oberhalb von 100 nA. Über 50 % der Spitzen degradierten bei 10 - 40 nA (b,e) oder zeigten eine multistabile Emission (f). Letztere zeigt bei den aufeinander folgenden Durchläufen der I(U)-Kennlinie jeweils ein annähernd lineares FN-Verhalten mit unterschiedlichen Steigungen. Im Strombereich um 30-40 nA wird die Emission instabil. Dieses Verhalten demonstriert, wie die Emission durch wechselnde Oberflächenzustände beeinflusst wird. Der aus den FN-Kurven gewonnene Wert β_{FN} , der unter Annahme der bekannten Austrittsarbeit aus der Steigung ermittelt wurde, verliert seine physikalische Funktion als geometrischer Feldüberhöhungsfaktor. Unrealistisch hohe β_{FN} -Werte, wie sie bei z.B. bei Pt-Beschichtung auftraten, können somit erklärt werden. Abb. 5-32 a und c zeigen lineares FN-Verhalten mit einer Schwächung der Emission durch Konditionieren bei 60 nA bzw. 35 nA. Die aus den FN-Plots ermittelten Feldüberhöhungsfaktoren β_{FN} korrelieren für Abb. 5-32 a-e mit Werten zwischen 72 und 205 weitgehend mit den ermittelten Einsatzspannungen von 250 - 650 V.

Die erwarteten reduzierten kritischen Stromdichten und die damit verbundenen Instabilitäten der FE-Ströme konnten an Cr eindeutig nachgewiesen werden.

5.5 Simulation einer Stromstabilisierung

Auf der Basis der vorliegenden Ergebnisse wurden einige Berechnungen durchgeführt, die ein stromstabilisierendes Element direkt unterhalb der Emissionsspitze simulieren. Dabei wird von einem Bauelement ausgegangen, das den Strom auf einen voreingestellten Wert von 1 nA begrenzt (z.B. Transistor). Es wurde ein numerisch arbeitendes Programm auf Basis des Computerprogramms Maple V entwickelt.

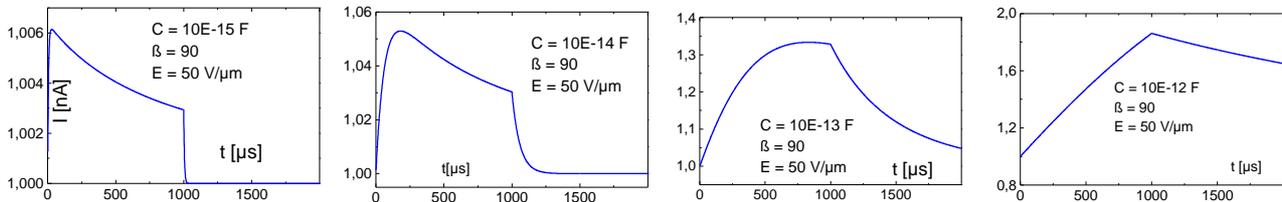


Abb. 5-33 : Simulation der $I(t)$ -Kurve eines mittels Stromlimitierung auf 1 nA stabilisierten Emitters in Triodenkonfiguration in Abhängigkeit der elektrischen Kapazität der Anordnung. Simuliert wird ein linearer Anstieg des Stromes um den Faktor 2 innerhalb einer 1 ms aufgrund der Verdoppelung des Faktors S in der FN-Formel.

Abb. 5-33 zeigt die Simulationen des Emissionsstromes in Abhängigkeit der Kapazität C_{out} zwischen Extraktionselektrode und Emmitter. Der Strom wird dabei auf einen für die Elektronenstrahlolithographie typischen Wert von $I_{soll} = 1$ nA begrenzt. Es wird von einem linearen Anstieg der Emissionsfläche S um einen Faktor 2 innerhalb von $t = 1$ ms ausgegangen. Die Feldüberhöhung wird mit $\beta = 90$ angenommen und die Austrittsarbeit beträgt 4,5 eV (W). Der relative Stromanstieg liegt bei den simulierten Kapazitäten und einer Zeitkonstante von 1 s zwischen 0,6 % und 90 %. Rechnerisch ergibt sich für $C_{out} \cdot t = \text{konst.}$ jeweils derselbe Kurvenverlauf, d.h. für einen möglichen Wert von $t = 1$ μ s und einem maximalen Stromanstieg um 0,6 % dürfte C_{out} maximal 10^{-18} F betragen. Typische Geometrien von Triodenstrukturen weisen Kapazitäten von $C = 10^{-15}$ - 10^{-14} F auf. Eine effektivere Stabilisierung lässt sich nur durch die Erhöhung des Emissionsstromes I selbst erreichen. Abb. 5-34 zeigt die Peakhöhe als Funktion der Sollstromstärke I_{soll} unter denselben Bedingungen wie zuvor. Die Vergrößerung von I_{soll} von 1 nA auf 10 nA führt bei $C_{out} = 10^{-14}$ F zu einer Reduktion der Peakhöhe von 5 % auf 1 %. Die Abhängigkeit der Peakhöhe von I_{soll} ist auch in doppelt logarithmischer Darstellung nicht linear. Bei der gegebenen Kapazität würden allerdings Stromsprünge von nur 0,01 – 1 μ s Dauer, wie sie durchaus zu erwarten sind, unrealistisch hohe Stromwerte von einigen 100 mA erfordern, um das Stabilitätskriterium von $dI < 5$ % zu erfüllen. Die Stabilisierung von I durch Bauelemente oder resistive Schichten unterhalb des Emitters sind somit für Lithographieverfahren nicht geeignet. Auch ein aktives Regelverfahren, wie die Anpassung der Spannung an der Extraktionselektrode in Verbindung mit einer Strommessung, ist für Arrays nicht durchführbar. Die benötigten Zeitkonstanten $t < 1$ μ s für eine solche Regelung sind bei den gegebenen Bedingungen nicht zu erfüllen.

Das Ergebnis hat weitreichende Konsequenzen für die Anforderungen an die Kathode. Das Emissionsmaterial selbst muss die geforderte FE-Stabilität aufweisen. Passive Bauelemente unterhalb einer Emissionsspitze können den Strom nicht auf der geforderten Zeitskala stabilisieren.

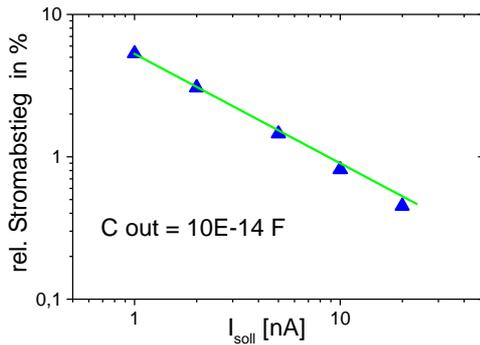


Abb. 5-34 : Simulation des maximalen Stromanstiegs in Abhängigkeit der Sollstromstärke bei 10^{-14} F Kapazität der Elektroden. Simuliert wird ein linearer Anstieg des Stromes um Faktor 2 innerhalb einer 1 ms aufgrund der Verdoppelung des Faktors S in der FN-Formel.

5.6 Bewertung

Der Einsatz des FERMs in Verbindung mit freistehenden Strukturen ermöglichte vergleichende FE-Tests an einer großen Zahl von Emissionsspitzen. Die starke Streuung der FE-Charakteristiken, trotz identischer Präparation benachbarter Spitzen auf einer Probe, demonstriert die Notwendigkeit, mit einer möglichst großen Statistik zu arbeiten.

Die wichtigsten FE-Charakteristiken aller Proben sind in Tab. 5-2 vergleichend dargestellt. Unbeschichtete Si-Spitzen zeigen, unabhängig von der Dotierung, eine ausgeprägte Streuung der benötigten Extraktionsspannung, was auf eine ungleichmäßige Oxidation der Oberfläche an Luft zurückzuführen ist. Während n-dotiertes Silizium lineare FN-Kennlinien und meist bistabile Emission zeigt, konnte bei einigen p-dotierten Siliziumspitzen die Ausbildung einer Ladungsträger-Verarmungszone an der Emissionsfläche nachgewiesen werden. Die damit verbundene Ausbildung eines Plateaus in der $I(U)$ -Kennlinie führte zu stabiler Emission im Sättigungsbereich des Stromes. Die Emission kann durch Bestrahlung mit sichtbarem Licht erhöht werden. Instabile Emission wurde dagegen an Spitzen beobachtet, die nur ein schwach ausgeprägtes oder kein Plateau in der $I(U)$ -Kennlinie zeigen. Es ist von Defektzuständen in der Bandlücke des Halbleiters auszugehen. Spitzen aus reinem p-dotiertem Silizium ohne Verunreinigungen sind prinzipiell für elektronenoptische Anwendungen geeignet. Die Breite der Energieverteilung muss allerdings noch anhand von elektronenspektroskopischen Untersuchungen überprüft werden. Eine Aufweitung über 1 eV hinaus wäre für die Fokussierung der Elektronenstrahlen problematisch. Eine solche Messung ist bei den hier benötigten Feldstärken derzeit im FERM nicht möglich, da eine Lochelektrode mit max. 10 μm Durchmesser über einem Einzelemitter nicht ausgerichtet werden kann. Es ist eine Einzelspitze mit integrierter Extraktionselektrode erforderlich.

Durch Metallbeschichtungen konnte die Uniformität der Emission, mit bis zu 100 % emittierenden Spitzen, deutlich verbessert werden. Allerdings konnte an W-beschichteten Spitzen eine starke Streuung der Stromtragfähigkeit festgestellt werden, was auf thermische Instabilitäten an der Si-Metall-Grenze oder auf mechanische Instabilitäten schließen lässt. Der Einfluss von Adsorbaten auf die Emissionsstabilität konnte eindeutig nachgewiesen werden. Der Vergleich der Feldüberhöhungsfaktoren β_{geo} , der aus den FN-Plots bestimmten Werte β_{FN} und der benötigten Extraktionsspannungen demonstriert den Einfluss von elektrischen Dipolen auf der Emissionsfläche oder die Existenz von resonanten Tunnelzuständen.

Bei der Mehrzahl der Spitzen konnte die Emission durch einen anfänglichen kleinen Emissionsstrom stabilisiert werden. Dabei ist von der Entfernung von Adsorbaten auszugehen

[208]. Die resultierenden Kennlinien zeigen allerdings immer noch keine ausreichende Stromstabilität. Vielmehr führen verbliebene Adsorbatatome zu einem Mehrpegel-Stoßbrauschen, das nicht mit der Ad- und Desorption von Molekülen oder Atomen erklärt werden kann. Diese weitgehend reversiblen Prozesse können nur mit der Veränderung von elektronischen Zuständen der Adsorbatatome erklärt werden und bestätigen somit Messungen, die mit Müllerschen Feldemissionsmikroskopen durchgeführt wurden. Die ausgeprägte Streuung von I_{\max} innerhalb eines Arrays macht eine gezielte Reinigung der Spitzen durch einen kontrollierten, hohen Emissionsstrom unmöglich. Dies gilt auch für geplante Pulsheizverfahren an beschichteten Spitzen. Massive Metallemitter sind deshalb mit Blick auf die Strombelastbarkeit beschichteten Si-Spitzen vorzuziehen.

Keine der Proben konnte die Anforderungen an die Emissionsstabilität oder Uniformität in vollem Umfang erfüllen. Der Einsatz von kalten Kathoden in einer Umgebung, die keine Reinigung mit chemischen oder thermischen Verfahren direkt vor Einsetzen der FE erlaubt, ist problematisch. Nur p-dotiertes Silizium zeigt eine ausreichende Stromstabilität, wobei eine in-situ Entfernung von Oxidschichten gewährleistet werden muss. Dünne Metallbeschichtungen von einigen nm Dicke können zu thermischen Instabilitäten führen. Der Einsatz von Metallen erfordert eine UHV-Umgebung und eine thermische Reinigung der Spitzen vor dem Emissionsprozess. Auf die Integration einer hitzeempfindlichen Steuerelektronik direkt unterhalb der Kathode muss deshalb in diesem Fall verzichtet werden. Ein resistives stromlimitierendes Element unterhalb der Emissionsspitze erfüllt seine Aufgabe aufgrund der unvermeidlichen Kapazitäten in einer Triodenstruktur nicht. Der Strom wird, abhängig von der Stromstärke, erst nach einigen ms stabilisiert, was für Hochfrequenzanwendungen inakzeptabel ist. Zudem machen die damit verbundenen Potentialverschiebungen eine Fokussierung des Elektronenstrahls unmöglich.

Als Konsequenz wird die Weiterentwicklung von p-dotierten Emittern vorgeschlagen. Zum einen sollten in-situ Verfahren zur Entfernung von Oxidschichten und deren Auswirkung auf die FE getestet werden. Zum anderen müssen die FE-Charakteristiken in Abhängigkeit des Dotierungsgrades untersucht werden. Zu erwarten ist die Konkurrenz der verbesserten Stromstabilität für geringe Dotierungen und der engeren Energieverteilung für hohe Dotierung.

6 Si-Tiparrays als kalte Kathode in Diodenstrukturen

Mikrospitzen mit Tiphöhen $h > 20 \mu\text{m}$ eignen sich wegen ihrer niedrigen Extraktionsfeldstärken ($E_{\text{on}} < 20 \text{ V}/\mu\text{m}$) für den Einsatz in flächigen Diodenkonfigurationen. Generell wird eine lateral uniforme Emission und eine ausreichende Langzeitstabilität gefordert. Durch das große Aspektverhältnis h/r wird auch bei moderaten Spitzenradien von $r = 100 \text{ nm}$ eine ausreichende lokale Feldüberhöhung von $\beta_{\text{geo}} > 200$ erreicht. Somit sind die für die Langzeitstabilität und Stromtragfähigkeit kritischen Spitzenradien von $r < 20 \text{ nm}$ nicht erforderlich, um das Array bei makroskopischen Feldern von $E < 20 \text{ V}/\mu\text{m}$ betreiben zu können. Zum mechanischen Schutz vor Restgasbeschuss werden die Spitzen mit unterschiedlichen Schutzschichten überzogen. Dabei ist es wünschenswert, die unter Umständen vorteilhaften elektronischen Eigenschaften des Beschichtungsmaterials mit der mechanischen Schutzfunktion zu kombinieren.

Aufgrund seiner mechanischen Härte und hohen thermischen Leitfähigkeit ist Diamant erfolgversprechend, die geforderten Kriterien zu erfüllen [Kap. 2.2]. Die Verstärkung der Emission durch eine mögliche negative Elektronenaffinität (NEA) der Diamantoberfläche, wie sie propagiert wird, ist dagegen eher zweifelhaft. In dieser Arbeit soll die Ursache für die unerwartet niedrigen Feldstärken bei der FE aus Nanodiamant (ND) auf Si-Spitzen, wie sie bei integralen FE-Tests beobachtet wurde, geklärt werden [136,137,192].

Die FE aus AlN (Gruppe der III-V Verbindungen) ist bislang noch nicht ausreichend untersucht. AlN ist im undotierten Zustand mit einer Bandlücke $E_G = 6,2 \text{ eV}$ und einer Dielektrizitätskonstante von $\epsilon = 9,2$ elektrisch isolierend. Als Donatoren können C, Ge und Se, als Akzeptor Hg eingebaut werden. Es besitzt mit $2400 \text{ }^\circ\text{C}$ einen hohen Schmelzpunkt und mit 3 W/Kcm eine moderate thermische Leitfähigkeit. Bei ersten FE-Tests konnte der Einfluss einer NEA an undotierten Schichten nicht ausgeschlossen werden. Besonderes Interesse erregen derzeit die nicht reproduzierbaren $I(U)$ -Kennlinien aus AlN-beschichteten Si-Spitzen, wie sie bei integralen Messungen beobachtet werden [197].

Einige Proben wurden zuvor an der Moscow State University in einer integralen Messapparatur mit Leuchtschirm, ähnlich der ersten Version der IMLS mit Spacern, vorcharakterisiert.

6.1 Die „vapor liquid solid“-Technik (VLS-Technik)

Silizium Spitzenarrays mit Tiphöhen zwischen $30 \mu\text{m}$ und $100 \mu\text{m}$ wurden am Institute of Crystallography in Moskau mittels eines additiven Verfahrens, der „vapor-liquid-solid“-Technik hergestellt. Dabei werden auf einem Si-Substrat Tropfen aus einer Gold-Silizium Lösung aufgebracht und mit $\text{SiCl}_4 + 2\text{H}_2$ begast. Durch eine endotherme chemische Reaktion bei Temperaturen oberhalb von 600°C reagiert das Gas an der Oberfläche der Lösung zu $\text{Si} + 4\text{HCl}$. Die Lösung wird dadurch mit Silizium übersättigt und das überschüssige Silizium setzt sich an der Grenzschicht zwischen Substrat und Tropfen ab. Unterhalb der Au-Si Lösung wachsen normal zur Oberfläche orientierte Si-Stäbe. Der Durchmesser liegt, abhängig von der Tropfengröße, im μm -Bereich. Nach Abschluss des Wachstums werden die Stäbe durch Ätzen von Silizium unterhalb der noch verbliebenen Gold-Silizium Kappe geschärft. Nach dem Abfallen der Kappe ergeben sich Spitzenradien von $20\text{-}100 \text{ nm}$. Zusätzlich können die Spitzen noch durch Oxidation und anschließendes selektives Ätzen von SiO_2 weiter geschärft werden. Es lassen sich ultrascharfe

Spitzen mit nur einigen Atomen Spitzendurchmesser generieren. Eine detaillierte Beschreibung des Herstellungsprozesses findet sich in der Literatur [190].

Die Diamantbeschichtung erfolgte mittels elektrophoretischer Deposition von Nanodiamant mit 2 - 5 nm Korngröße [191]. Durch eine H₂-Plasmabehandlung in einem Mikrowellen-Plasmasystem wird die erforderliche mechanische Stabilität der Beschichtung erreicht. AlN-Schichten wurden mittels eines RF Magnetron-Sputterverfahrens aufgetragen.

Abb. 6-1 und Abb. 6-2 zeigen hochauflösende SEM-Aufnahmen einer diamantbeschichteten und einer AlN-beschichteten Probe unter einem Aufnahmewinkel von 45 Grad zur Oberflächennormalen. Der Abstand der Spitzen beträgt jeweils 30 µm, die Spitzenhöhe 60 µm bzw. 40 µm. Die Spitzen konnten auf einer µm-Skala uniform ausgebildet werden. Das Verhältnis von Spitzenhöhe h zum Abstand D sollte $h/D < 2$ erfüllen, da es andernfalls zu einer unerwünschten elektrischen Abschirmung der Spitzen untereinander kommt und die geometrische Feldemission reduziert wird. Im FERM tritt dieser Effekt, im Gegensatz zu einer planparallelen Anordnung von flächigen Elektroden, nicht auf, da das elektrische Feld lokal mit Ø 10-30 µm Anoden erzeugt wird. Deshalb sind die im FERM ermittelten Feldüberholungsfaktoren β_{FN} in jedem Fall um einen Faktor 1,5–3 zu klein. Es werden im folgenden ausschließlich Einsatzspannungen bei gegebener Elektrodengeometrie und nicht Einsatzfeldstärken als Messwerte angegeben.

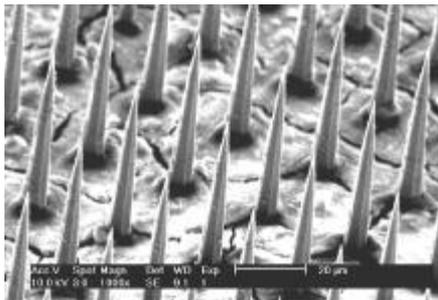


Abb. 6-1 : SEM-Photo von diamantbeschichteten Si-Spitzen auf Probe #66

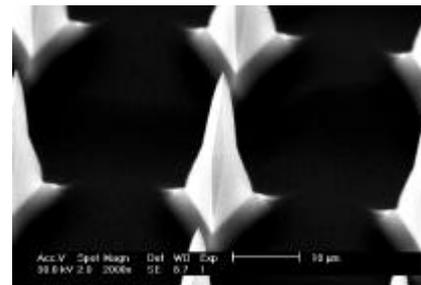


Abb. 6-2 : SEM-Photo von AlN-beschichteten Si-Spitzen auf Probe #63

6.2 Probenübersicht und Präparation

Tab.6-1 gibt eine Übersicht über die untersuchten Proben und deren wichtigste Emissionseigenschaften. Die Daten beruhen auf Messungen im FERM, da die verbesserte Version der IMLS zum Zeitpunkt der Untersuchungen noch nicht fertig gestellt war. Jede Probe verfügt über einen kreisrunden mit Emissionsspitzen bestückten Bereich von 5 mm Durchmesser. So ergibt sich eine Gesamtanzahl von ca. 10^6 Spitzen pro Probe. Um die Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten, wurden alle Scans in einem einheitlichen nominellen Elektrodenabstand von $d = 10 \mu\text{m}$ (Spitze-Anode) durchgeführt. Die Anodendurchmesser $d \geq 10 \mu\text{m}$ bilden einen Kompromiss zwischen dem Wunsch nach möglichst großer Feldüberhöhung (große Anode) und der Notwendigkeit, die Spitzen einzeln ansteuern zu können (kleine Anode). Die Größe der Scanflächen wird durch die erreichbare Tiltgenauigkeit der Probe im FERM begrenzt. Die gewünschte Präzision von maximal 1 µm Fehler im Elektrodenabstand begrenzt die Fläche auf ca. $1,5 \cdot 1,5 \text{ mm}^2$.

Probe	h [μm]	r [nm]	Beschichtung	I_{max} [μA]	U_{min} [V]
#59	35	< 100	ND	10–50	120
#66	60	< 200	ND	10–50	80
#62	35	< 50	10 nm AlN	1–10	150
#63	40	< 50	20 nm AlN	1–10	200
#79	110	100 - 200	2 nm AlN	1–10	200

Tab. 6-1 : Liste der untersuchten Proben und deren wichtigste FE-Charakteristiken.

h = Spitzenhöhe, r = Tipradius, I_{max} = max. Strom/Spitze,

U_{min} = minimale Extraktionsspannung bei 10 μm Elektrodenabstand und 10 nA.

Für die FE-Tests wurden die Proben mit Hilfe eines UHV-kompatiblen Silberleitlacks (Polytec HD21) auf einen Aluminiumstempel geklebt. Abb. 6-3 a zeigt eine SEM-Übersichtsaufnahme. Die Anode ist oberhalb der mit Spitzen versehenen Fläche zu erkennen. Durch das Heranzoomen können Teilbereiche [Abb. 6-3 b] oder einzelne Spitzen dargestellt werden [Abb. 6-3c]. Das Wiederauffinden von einzelnen Spitzen, z.B. nach einer Rasteruntersuchung, erfordert wegen der Uniformität der Proben eine exakte Dokumentation aller durchgeführten Schritte. So wurden vor einer Rasteruntersuchung Übersichtsaufnahmen und Detailphotos von allen Ecken und Rändern eines Scangebiets gemacht. Zusätzlich dienen Auffälligkeiten der Probenmorphologie, wie fehlende Spitzen oder Veränderungen des Sekundärelektronenfaktors, zur Orientierung auf der Probe. Auch die Ausrichtung der Probe wird mittels Markierungen festgehalten. So ist es möglich, nach den Untersuchungen im FERM einzelne Spitzen gezielt im HSEM zu relokalisieren und die Spitzenmorphologie mit den FE-Eigenschaften zu korrelieren.

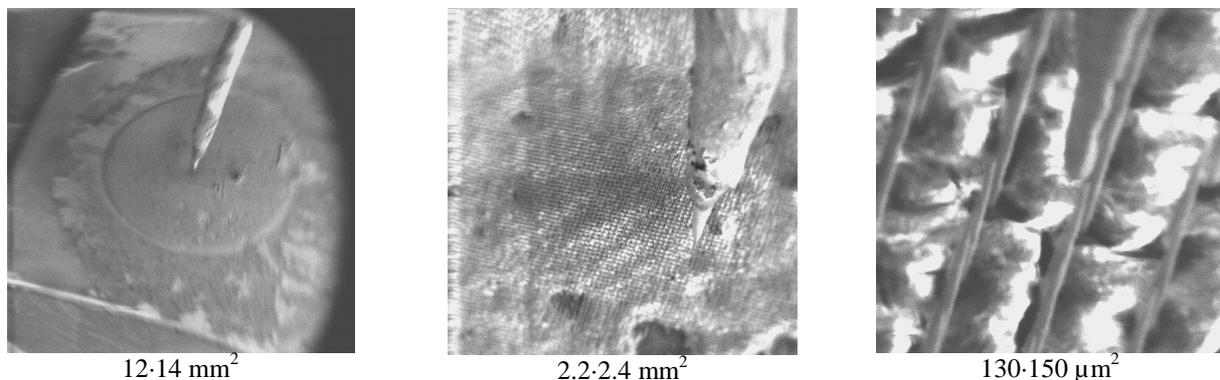


Abb. 6-3 a-c : In-situ SEM Photos von diamantbeschichteter Probe #66 mit W-Anode oberhalb der Spitzen. Beispielhaft dargestellte Photoserie zur Dokumentation eines Scangebiets.

6.3 Nanodiamant auf Si-Spitzen

Diamantbeschichtete Si-Spitzen zeigen in einer Diodenkonfiguration meist nur einen geringen Anteil emittierender Spitzen von weniger als 10 %. Aufgrund der mangelhaften mikroskopischen Möglichkeiten bei Tests mit flächigen Anoden, wie sie standardmäßig durchgeführt werden, sind die Ursachen bisher weitgehend unklar. Neben geometrischen Effekten wird der Einfluss der elektrischen Leitfähigkeit und der Elektronenaffinität der Oberfläche auf die FE-Stärke diskutiert. Zur Klärung des Phänomens wurden zunächst rastermikroskopische Untersuchungen im FERM durchgeführt.

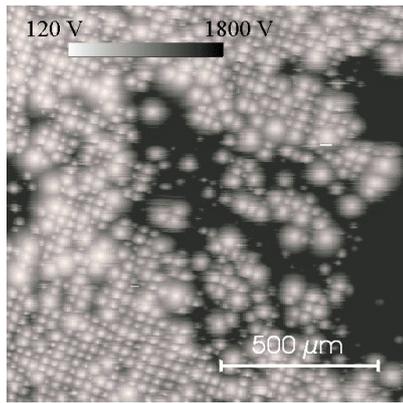


Abb. 6-4 : U-map bei 10 nA auf Probe #66 und 10 μm Elektrodenabstand.

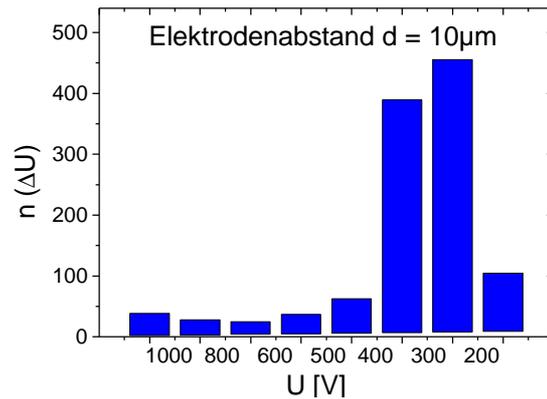


Abb. 6-5 : Statistische Auswertung des links dargestellten U-maps. Gesamtzahl n der Spitzen mit einer Einsatzspannung im Intervall $U \pm dU$ (10 nA).

Abb. 6-4 zeigt einen Spannungsscan bei 10 nA und 10 μm Elektrodenabstand über eine Fläche von $1,3 \cdot 1,3 \text{ mm}^2$ auf Probe #66. Schwarz dargestellte Bereiche emittieren bis 1800 V nicht. Diese Gebiete sind bei den Voruntersuchungen durch elektrische Entladungen zerstört worden und sollen für die folgenden Analysen nicht in Betracht gezogen werden. Der Nachweis solcher Zerstörungen wurde mit Hilfe des in-situ SEMs im FERM durchgeführt. FE-Tests sollten in Zukunft ausschließlich in der IMLS und dem FERM durchgeführt werden, um flächige Entladungen zu verhindern. Die emittierenden Bereiche zeigen deutlich das Raster der Spitzenanordnung mit fast 100 % emittierenden Spitzen. Einzelne fehlende Punkte sind in fast allen Fällen auf das herstellungsbedingte Fehlen einer Spitze zurückzuführen. In einer Diodenanordnung ist das Fehlen von weniger als 5 % der Spitzen jedoch nicht problematisch. Für die rastermikroskopischen Untersuchungen können diese Fehlstellen als Orientierungspunkte genutzt werden.

Die stärksten Emitter zeigen schon ab 120 V Emission. Obwohl beim U-mapping bis 1800 V alle vorhandenen Spitzen zur Emission gebracht werden können, treten ausgeprägte Schwankungen der erforderlichen Spannungen auf. Die große Anzahl der Spitzen erlaubt die statistische Analyse des U-maps. Die Einsatzspannungen von mehr als 1200 Spitzen wurden ausgewertet [Abb. 6-5]. Nur 8 % der Spitzen emittieren unterhalb von 200 V. Diese Spitzen dominieren in einer Diodenkonfiguration die Emission und sind als einzige auf einem Leuchtbild zu erkennen. Die weitaus größere Zahl der Spitzen emittiert zwischen 200 V und 400 V. Vereinzelt treten auch Extraktionsspannungen bis 1000 V auf. Die Dominanz der stärksten Spitzen lässt sich auch anhand der vergleichenden Darstellung von U- und I-maps demonstrieren. Abb. 6-6 zeigt ein U- und I-map desselben Gebiets in Differenzdarstellung. Aufgrund der steilen $I(U)$ -Charakteristik der FE werden Emissionsstellen im U-map bei geeigneten Extraktionsspannungen größer (flächiger) dargestellt als im I-map. Somit sind in der Differenzdarstellung Emitter, die in beiden Modi emittieren als dunkler Punkt mit heller Umrandung zu erkennen. Unter 25 % der im U-map emittierenden Spitzen können beim I-mapping reidentifiziert werden. Es wurde keine Aktivierung von Emittern durch Konditionierung nachgewiesen. Diese Ergebnisse bestätigen zunächst die Beobachtungen, die generell an diamantbeschichteten Spitzen in Diodenkonfigurationen gewonnen wurden. Ein geringer Anteil von Spitzen mit niedriger Extraktionsfeldstärke dominiert das Emissionsbild und es treten keine flächigen Konditionierungseffekte auf.

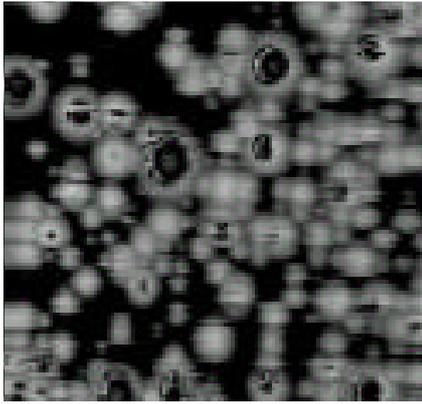


Abb. 6-6 : U-map und I-map von Probe #66 auf einer Fläche von $630 \times 630 \mu\text{m}^2$ bei $d = 10 \mu\text{m}$ und 10 nA bzw. 400 V in Differenzdarstellung. Die stärksten Emittter im U-map (bis 200 V) sind weiß dargestellt. Dunkle Punkte mit weißer Umrandung stellen Emittter dar, die bei beiden Scanmodi FE zeigen.

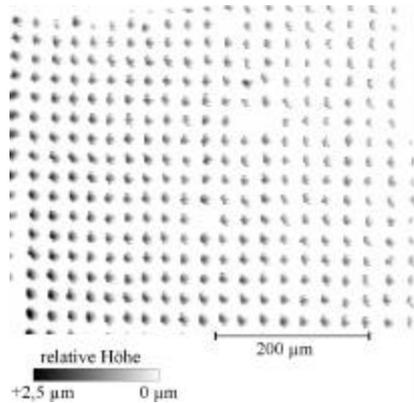


Abb. 6-7 : Z-map bei 25 V und 1 nA auf Probe #66. Anpassung des Elektrodenabstands bei festen I- und U-Werten (STM-Mode).

Abb. 6-7 zeigt ein Z-map bei 25 V und 1 nA über einen $550 \times 500 \mu\text{m}^2$ großen Bereich. Jeder dunkle Punkt stellt dabei eine Spitze und deren relative Höhe dar. Der Tilt ist mit $1 \mu\text{m}$ Fehler auf $700 \mu\text{m}$ in der Diagonalen des Scans offensichtlich schlechter als bei den vorausgegangenen rastermikroskopischen Untersuchungen, was aber beim Z-mapping aufgrund der topographischen Information kein Problem darstellt. Die Höhe der Spitzen konnte sehr homogen ausgebildet werden. Benachbarte Spitzen weisen generell eine Höhendifferenz von weniger als 500 nm auf. Ein inhomogenes Höhenwachstum der Spitzen kann somit als Ursache für die unterschiedliche Emissionsstärke benachbarter Spitzen ausgeschlossen werden. Zudem wird das Fehlen einzelner Spitzen an drei Stellen der Fläche demonstriert.

Zur genaueren Analyse wurde Probe #66 im HSEM untersucht. Emittierende Spitzen aus dem in Abb. 6-4 dargestellten U-map konnten dabei eindeutig reidentifiziert werden. Abb. 6-8 zeigt zwölf typische HSEM-Photos und die dazugehörigen Extraktionsspannungen. Die Diamantschicht ist auf der Oberfläche eindeutig zu erkennen und konnte offensichtlich nicht uniform ausgebildet werden. Die Dicke der Schicht variiert zwischen 0 und 200 nm . Diese Beobachtung gilt für alle untersuchten Spitzen. Die unterste Zeile zeigt abgestumpfte Spitzen aus einem nicht emittierenden Bereich. Die Spitzen sind auf einer Länge von ca. $4 \mu\text{m}$ abgebrannt oder abgebrochen und zeigen bis 1800 V keine Emission. Dies ist auf einen der zuvor beschriebenen destruktiven FE-Vortests zurückzuführen. Mittig sind Spitzen mit typischen Extraktionsspannungen von $312 \text{ V} - 210 \text{ V}$ abgebildet. Die Spitzenradien betragen ca. 100 nm und weisen keine weiteren Auffälligkeiten auf. Die stärksten Emittter in der obersten Zeile zeigen eine veränderte Spitzenmorphologie. Links ist eine solche Spitze mit 120 V Extraktionsspannung dargestellt. Der ursprüngliche Spitzenradius liegt bei 100 nm . Zusätzlich kommt es durch die Diamantbeschichtung zur Ausbildung einer

Mikrospitze, wie sie an reinen Siliziumspitzen nicht beobachtet wird. Das bevorzugte Wachstum der Diamantschicht am oberen Ende einzelner Spitzen kann mit der Konzentration der Feldlinien während des elektrophoretischen Depositionsprozesses erklärt werden. Wie bei der FE wirkt sich hier die Feldüberhöhung der Spitze aus. Eine Mikrospitze führt im Falle ausreichender elektrischer Leitfähigkeit zur gesteigerten Feldüberhöhung und erklärt die niedrigen Einsatzfeldstärken. Zudem zeigte das z-mapping, dass keine größeren elektrisch isolierenden Bereiche auftreten. Die Beschichtung weist folgerichtig eine hohe elektrische Leitfähigkeit auf, wie sie in Kap. 2.2.2 theoretisch beschrieben wurde. Die Inhomogenität der Emission konnte in allen Fällen eindeutig der veränderten Probenmorphologie zugeordnet werden. Auch ein Absinken der Einsatzfeldstärke durch die Diamantbeschichtung im Vergleich mit der unbeschichteten Probe, wie es in Moskau beobachtet wurde, kann so geometrisch erklärt werden. Elektronische Effekte, wie z.B. die viel diskutierte NEA von Diamant, erscheinen dagegen als Ursache für die gesteigerte FE sehr unwahrscheinlich.

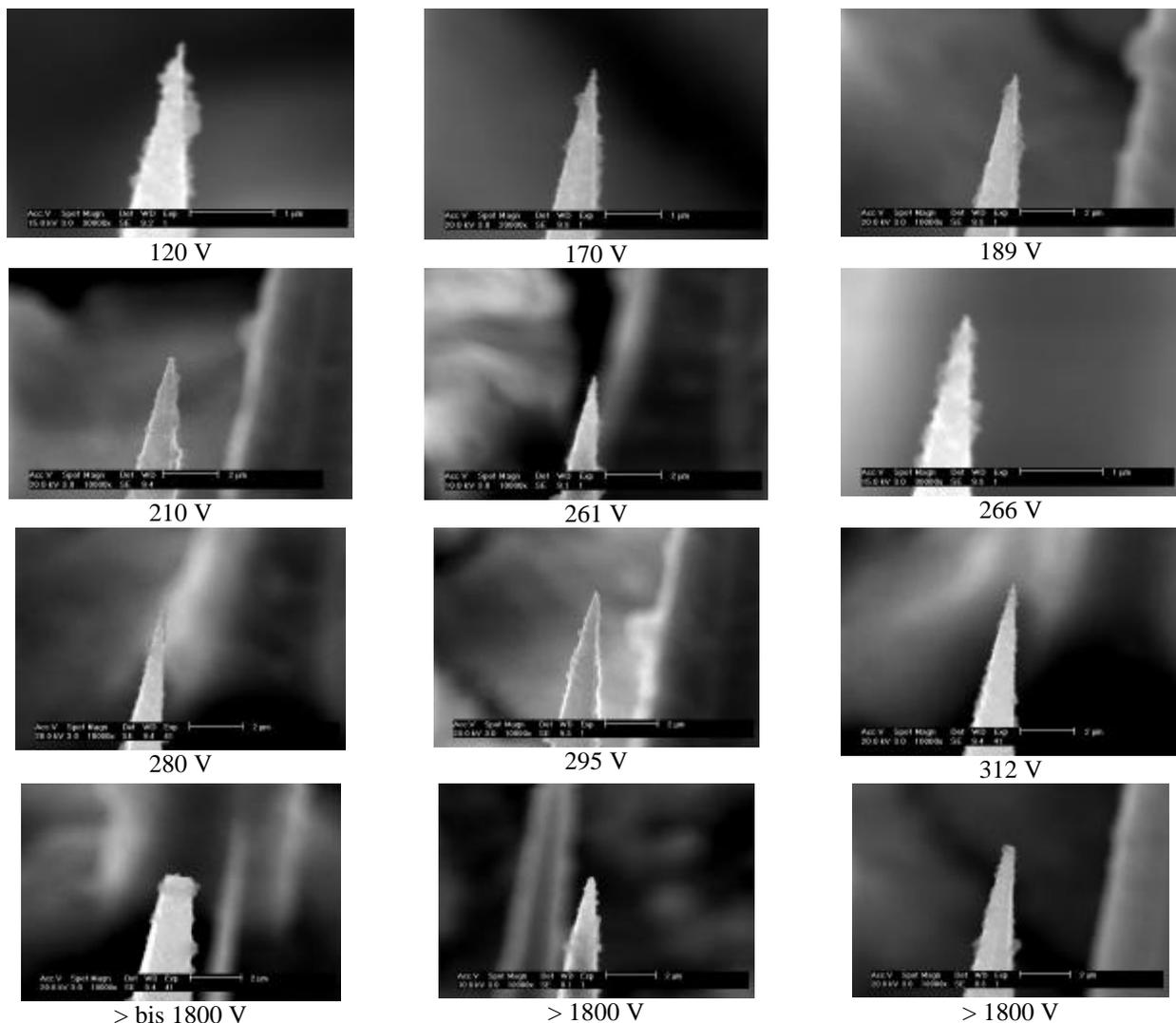


Abb. 6-8 : SEM-Photos von Spitzen auf Probe #66. Benötigte Extraktionsspannungen $U(10\text{nA})$ bei $d = 10 \mu\text{m}$.

Auch die FN-Kennlinien sind in der Mehrzahl der Fälle linear. Abb. 6-9 a-c zeigt drei typische FN-Plots. Die Kennlinie in Abb. 6-9 a weist ein Plateau auf. Nach einem anfänglich instabilen Strom kommt es nach der Stromkonditionierung zur stabilen FE mit $U(10 \text{ nA}) = 400 \text{ V}$. Die relativ

schwache Emission in Verbindung mit einer nicht linearen Kennlinie weist auf FE aus p-dotiertem Silizium hin, wie es für einige nicht ausreichend beschichtete Spitzen zu erwarten ist. Stärker emittierende Spitzen zeigen dagegen ein weitgehend lineares FN-Verhalten. Plot b zeigt eine bis $3 \mu\text{A}$ lineare FN-Kennlinie. Durch Stromkonditionierung kommt es zunächst zu einem Anstieg der Extraktionsfeldstärke, danach wird die Kurve reversibel bis $10 \mu\text{A}$ durchlaufen. Eine solche Konditionierung ist im UHV über längere Zeiträume (h) irreversibel. Rechts dargestellt ist der FN-Plot desselben Emitters nach 30 min Ruhezeit. Es sind keine ausgeprägten Konditionierungseffekte zu erkennen und der Emitter zeigt von Anfang an stabile FE. Diamantbeschichtete Spitzen zeigen generell eine hohe Strombelastbarkeit von $I_{\text{max}} > 10 \mu\text{A}$. Die FN-Kurven der $35 \mu\text{m}$ hohen Spitzen auf Probe #59 zeigen keine generellen Unterschiede zu den $60 \mu\text{m}$ hohen Spitzen auf Probe #66. Die Extraktionsspannungen liegen mit $100 \text{ V} - 500 \text{ V}$ nicht oberhalb der Werte der $60 \mu\text{m}$ hohen Spitzen, wie es die zuvor gemachten Überlegungen zur Feldverteilung im FERM und der elektrostatischen Abschirmung der Spitzen untereinander vermuten ließen. Das FN-Verhalten ist linear, wobei einzelne Spitzen stabile Ströme bis $I_{\text{max}} = 50 \mu\text{A}$ zeigen [Abb. 6-10].

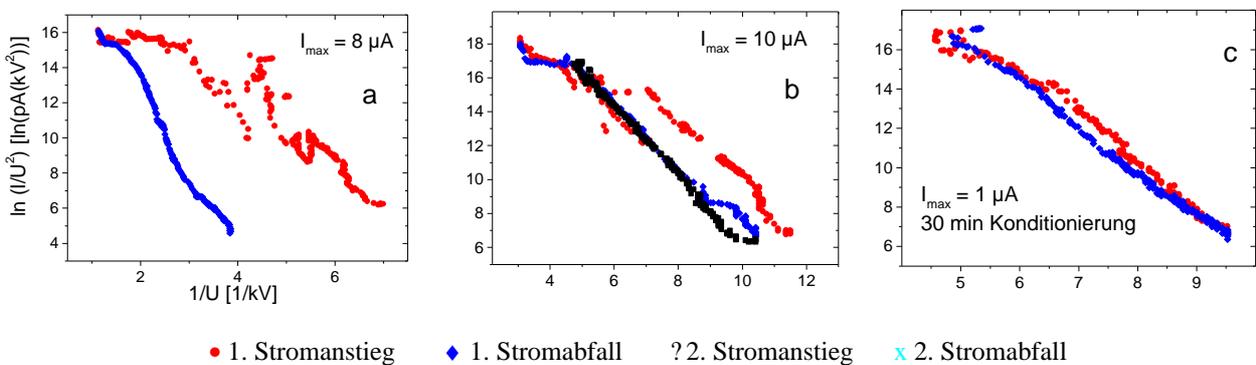


Abb. 6-9 a-c : FN-Plots von Einzelspitzen auf Probe #66 in $10 \mu\text{m}$ Elektrodenabstand.
a,b : jungfräuliche Emitter, c : 30 min nach I-Konditionierung bei $5 \mu\text{A}$.

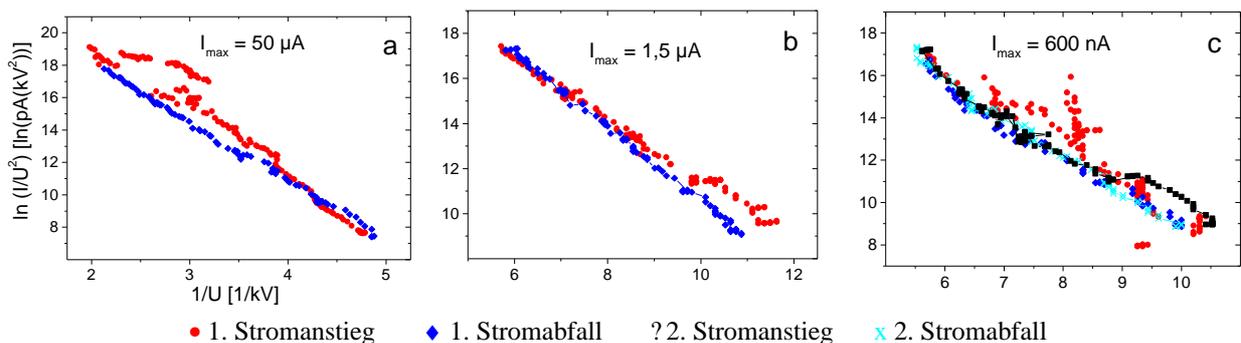


Abb. 6-10 a-c : FN-Plots von Einzelspitzen auf Probe #59 in $10 \mu\text{m}$ Elektrodenabstand.

Die Angabe von β_{FN} -Werten ist generell schwierig, da die Austrittsarbeit ? nicht bekannt ist und eine Bandverbiegung im Bereich der Emissionsspitze nicht ausgeschlossen werden kann. Eine mögliche Verschiebung der Fermikante zu kleineren Energien durch das Eindringen des Feldes in die Spitze oder einen endlichen Spannungsabfall entlang der Spitze kann durch die Elektronenspektroskopie nachgewiesen werden [Kap. 6.3.1].

6.3.1 Elektronenspektroskopie

Die Bestimmung der Energieverteilung von feldemittierten Elektronen (TED) erfolgt mit Hilfe des Auger-Elektronenspektrometers. Zunächst wurde eine kegelförmige Elektrode aus Titanfolie gefertigt, die an ihrem spitzen Ende ein 500 μm großes Loch besitzt. Durch dieses Loch hindurch werden die Elektroden in Richtung der ca. 20 mm entfernten Eintrittsöffnung des hemisphärischen Analysators geschossen. Die Kathode wird für diese Art von Messung auf negatives und die Lochelektrode auf Erdpotential gelegt. Der Analysator ist im Escalab II in einem Winkel von 12,5 Grad zur normalen der Scanebene montiert. Die Lochelektrode wurde zunächst am Nadelhalter montiert und im selben Winkel ausgerichtet. Auch die Probe wurde auf einen entsprechend schrägen Probenhalter geklebt. Dadurch ist die Parallelausrichtung aller Elektroden garantiert. Allerdings bewirkt in dieser Geometrie das Verfahren der Probe eine Veränderung des Elektrodenabstands, der jeweils wieder korrigiert werden muss. Das hinter dem sphärischen Analysator montierte Channeltron zum Nachweis der Elektronen ist äußerst empfindlich gegen eine Übersteuerung, wie sie z.B. bei einer elektrischen Entladung zwischen den Elektroden auftreten kann. Deshalb wurde an der Eintrittsöffnung des Analysators ein Plättchen montiert, das bei Bedarf als Schutz vor die Eintrittsöffnung geschoben werden kann. Zudem kann ein Amperemeter an die Schutzvorrichtung montiert werden, um den transmittierten Strom, der auf die Öffnung trifft zu messen. So ist eine Ausrichtung der Elektronenstrahlen noch vor der eigentlichen Energieanalyse möglich. Die Justage erfolgt, bis ein stabiler Strom in Richtung des Analysators nachgewiesen werden kann. So konnten elektrische Entladungen während einer Energieanalyse in jedem Fall vermieden werden.

Die Ausrichtung der Elektroden erwies sich aufgrund der zuvor beschriebenen ungünstigen Geometrie der Elektroden als äußerst schwierig. Der Elektrodenabstand musste häufig nachjustiert werden. Auch die Stabilität der negativen Spannungsquelle ist von entscheidender Bedeutung. So fließt jede Schwankung dU der Extraktionsspannung unabhängig von der Gesamtspannung als absoluter Fehler in das Energiespektrum ein. Deshalb muss mit möglichst niedrigen Spannungen gearbeitet werden. Der Elektrodenabstand wurde auf ein minimal mögliches Maß von 20 μm eingestellt. Es ergeben sich Spannungen um 200 V und bei einer Stabilität der Spannungsquelle von $U/dU = 10^4$ ist mit einem zusätzlichen Rauschen von 20 meV im Spektrum zu rechnen, was unter den gegebenen Umständen ausreichend niedrig ist. Die Energieauflösung einer Messung hängt in erster Linie von der Breite des Energiefensters dE ab, in dem Elektronen zeitgleich durch den hemisphärischen Analysator zum Channeltron gelangen können. Mit sinkendem dE sinkt auch die Intensität des Messsignals, was wiederum größere Integrationszeiten erfordert. Lange Messzeiten können die Energieanalyse aufgrund von Schwankungen des Emissionsstromes unbrauchbar machen. Nach zahlreichen Vorversuchen haben sich folgende Parameter als optimal erwiesen :

Messart :	linearer Scan über einen Energiebereich $E_{\text{scan}} < 20 \text{ eV}$
Messmodus :	konstantes Energiefenster $dE < 500 \text{ meV}$
Channeltron :	Vorspannung 3,5 kV
Zahlrate :	$n > 10.000/\text{s}$
Integrationszeit :	$t = 0,33 - 1 \text{ s}$
Totale Messzeit :	$T < 30 \text{ s}$
Austrittsarbeit Analysator:	? $A = 4,3 \text{ eV}$ (Clam II) [168]

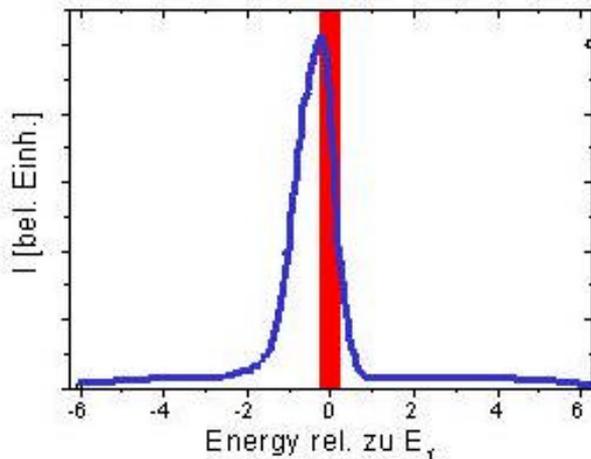


Abb. 6-11 : Energiespektrum von feldemittierten Elektronen aus Probe #59. Die horizontale Achse beschreibt die Energie der Elektronen relativ zur Fermienergie E_f . Der rote Balken beschreibt den messtechnisch bedingten Fehler von ± 200 meV. Die vertikale Achse zeigt die Zählrate (resp. Strom) in beliebigen Einheiten und linearer Darstellung.

Abb. 6-11 zeigt das nach Formel 3.1 ausgewertete Energiespektrum von einem $\varnothing 500 \mu\text{m}$ Bereich unterhalb der Lochelektrode auf Probe #59. Das Kathodenpotential betrug -167 V , der Emissionsstrom am Analysator $I_A = 20 \text{ nA}$. Die Energieauflösung liegt bei ca. 100 meV . Die Form des Energiepeaks entspricht den Erwartungen : Ein steiler Abfall der Kurve an der höherenergetischen Kante und eine flachere Kurve hin zu niedrigeren Energien [138,150,171]. Der Peak liegt $0,2 \text{ eV}$ unterhalb von E_f . Nach den zuvor gemachten Beobachtungen ist von der FE aus nur wenigen Spitzen mit einer Unterstruktur aus Nanodiamant auszugehen. Das Ergebnis zeigt eindeutig, dass die FE aus einem Energiebereich nahe der Fermikante stammt. Ein Spannungsabfall $dU > 0,2 \text{ V}$ über den Diamant oder entlang der Spitze ist definitiv auszuschließen. Somit werden die Vermutungen über eine gute elektrische Leitfähigkeit der Spitzen und deren Beschichtung eindeutig bestätigt. Die Breite des Peaks beträgt auf halber Peakhöhe $1,02 \text{ eV}$, wie er typischerweise an anderen elektrisch leitfähigen Materialien nachgewiesen wurde [196].

6.4 AlN auf Si-Spitzen

Si-Spitzen wurden mit $2 - 20 \text{ nm}$ dicken AlN-Schichten überzogen. In Abb. 6-2 ist zu erkennen, dass die Schichten erheblich uniformer ausgebildet werden konnten als bei der elektrophoretischen Beschichtung mit Nanodiamant. Entsprechend kann man auch eine uniformere Verteilung der Emission erwarten. Die mit 20 nm AlN beschichtete Probe #63 wurde zunächst mit einem U-map bei 10 nA und $10 \mu\text{m}$ Elektrodenabstand rastermikroskopisch untersucht. Abb. 6-12 zeigt ein solches U-map über einer Fläche von $630 \cdot 630 \mu\text{m}^2$. Die stärksten Emittoren zeigen bei 200 V , im Vergleich zu ca. 100 V bei Diamantbeschichtung, FE. Die statistische Analyse von 400 Einzelemittoren des U-maps zeigt ebenfalls ein anderes Verhalten der AlN-beschichteten Proben [Abb. 6-13]. Die Breite der Verteilung von $U(10 \text{ nA})$ ist mit 200 V bis 600 V relativ groß, dafür liegen aber über 98% der Emittoren in diesem Bereich. Es gibt keine nennenswerte Anzahl von besonders starken Emittoren, die bei planparallelen flächigen Elektroden das Emissionsbild dominieren könnten. Nur insgesamt drei Emittoren zeigten erst oberhalb von 600 V FE. Die uniforme Probenmorphologie spiegelt sich in einer einheitlicheren flächigen Emission wider. Es finden sich zunächst keine Hinweise, die das nicht reproduzierbare $I(U)$ -Verhalten bei vorausgegangenem Tests reproduzieren oder erklären könnten. Vielmehr werden alle Emissionsstellen im Plot kreisrund dargestellt, was zudem auf geringe Stromfluktuationen schließen lässt.

Um den Einfluss einer Stromkonditionierung rastermikroskopisch an einer großen Zahl von Emittern erfassen zu können, wurde eine neue Vorgehensweise angewendet. Zunächst wurde an Probe #62 ein konventioneller U-map bei 10 nA auf einer Fläche von $630 \cdot 630 \mu\text{m}^2$ durchgeführt. Es ist somit sichergestellt, dass jeder im U-map sichtbare Emittor mehrmals 10 nA lokalen Strom getragen hat. Ein Übersteuern des Stromes wurde durch ein extrem langsames Rastern mit insgesamt 10h Gesamtdauer zuverlässig verhindert. Im Anschluss wurden I-maps auf einer Fläche von $1,25 \cdot 1,25 \text{ mm}^2$ mit der ursprünglichen Scanfläche des U-maps im Zentrum aufgenommen. Zunächst wurde eine Extraktionsspannung von 150 V verwendet, die keine Emission erwarten lässt. Die Spannung wurde mit einem Inkrement von 50 V von Scan zu Scan gesteigert, bis sich ein sichtbares Emissionsbild ergibt. Abb. 6-14 zeigt das I-map bei 350 V. Das weiße Quadrat im Zentrum markiert die Fläche, in der die Spitzen zuvor lokal 10 nA Strom getragen haben. Außerhalb dieser Fläche sind mit ca. 30 hellen Punkten nur vereinzelt Emissionsstellen zu beobachten. Dies entspricht einem Anteil von 2 % emittierenden Spitzen. Die konditionierte Fläche zeigt ca. 30 % emittierende Spitzen. Offensichtlich führt ein kontrollierter lokaler Stromfluss von nur 10 nA zu einer Aktivierung der Spitzen. Aufgrund der langsamen Rastergeschwindigkeiten betrug die Dauer des gesamten Versuchs bis zum dargestellten I-map drei Tage. Die Aktivierung ist über lange Zeiträume irreversibel und unterscheidet sich damit von der zeitlich begrenzten Erhöhung der FE durch Stromfluss, wie sie an texturiert orientierten Diamantschichten beobachtet wurde. Die irreversiblen I(U)-Kennlinien, die in integralen Elektrodenanordnungen gemessen wurden, können so qualitativ an der Untersuchung von vielen Einzelspitzen bestätigt werden. Der Aktivierungsmechanismus ist aber weiterhin unklar.

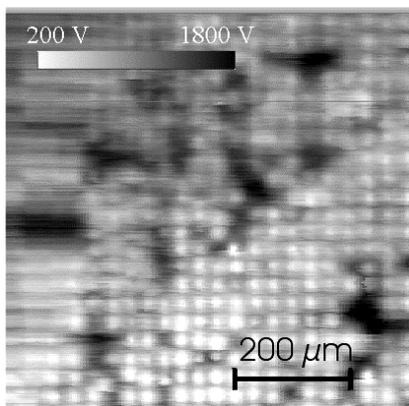


Abb. 6-12 : U-map auf Probe #63 bei 10 nA und 10 μm Elektrodenabstand.

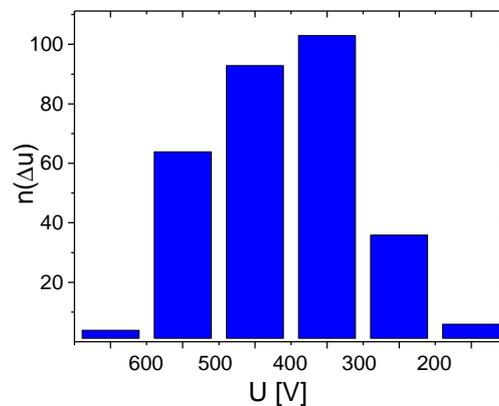


Abb. 6-13 : Statistische Auswertung des links dargestellten U-maps. Gesamtzahl n der Spitzen mit einer Einsatzspannung im Intervall $U \pm dU$ (10 nA).

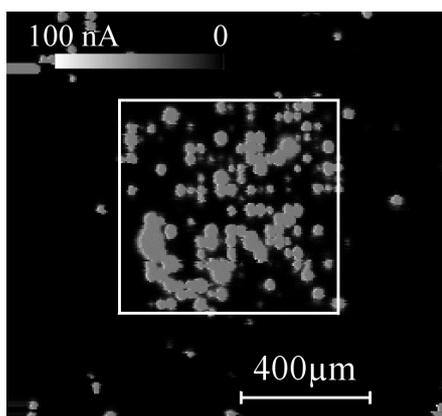


Abb. 6-14 : I-map auf AlN beschichteter Probe #62. $0 \leq I \leq 100 \text{ nA}$, $U = 350 \text{ V}$ and $d = 10 \mu\text{m}$. Die mittige Fläche wurde zuvor mit einem U-map bei 10 nA konditioniert.

Um die Reproduzierbarkeit des beobachteten Aktivierungseffekts zu untersuchen, wurde der Versuch an Probe #63 wiederholt. Als konditionierte Fläche wurden die in Abb. 6-12 zuvor mit einem U-map untersuchten Spitzen in das Zentrum eines $1,25 \cdot 1,25 \text{ mm}^2$ großen I-maps gelegt. Abb. 6-15 zeigt das entsprechende I-map bei 250 V und $10 \text{ }\mu\text{m}$ Elektrodenabstand. Die Aktivierung im Zentrum ist auch hier deutlich zu erkennen, allerdings zeigen sich im oberen Bereich des Scans Bereiche mit fast 100 % emittierenden, zuvor unkonditionierten Spitzen. Im unteren Bereich setzt sich die konditionierte Fläche deutlicher ab. Die Emissionsstellen im konditionierten Bereich sehen eher verschmiert aus, wogegen außerhalb scharfe Punkte zu erkennen sind. Bei einer vorsichtigen Konditionierung mit 10 nA sind die möglichen Emissionswinkel größer als bei einer unregelmäßigen Aktivierung im I-map. Die Irreversibilität der Aktivierung über große Zeiträume, wie im vorliegenden Fall sieben Tage, wird wiederum bestätigt. In der Literatur finden sich keine Messungen oder Analysen zu den unterschiedlichen Arten der Aktivierung von AlN-beschichteten Tipemittern.

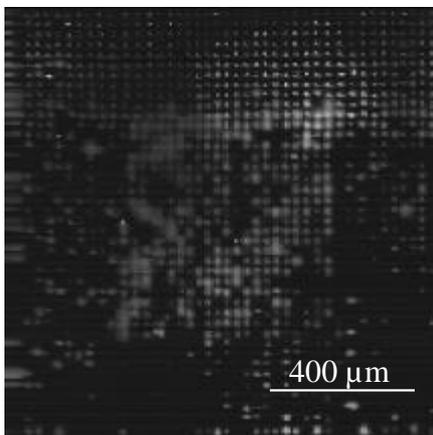


Abb. 6-15 : I-map auf AlN beschichteter Probe #63.
 $0 \leq I \leq 100 \text{ nA}$, $U = 250 \text{ V}$ und $d = 10 \text{ }\mu\text{m}$. Die mittige Fläche von $630 \cdot 630 \text{ }\mu\text{m}^2$ wurde zuvor mit einem U-map bei 10 nA konditioniert.

Nach den rastermikroskopischen Untersuchungen wurde Probe #63 in das HSEM eingebracht, um die Spitzenmorphologien zu untersuchen und ggf. mit der Art der Aktivierung zu korrelieren. Abb. 6-16 zeigt sechs typische HSEM-Photos von Spitzen, die zunächst mit 10 nA kontrolliert stromkonditioniert wurden. Beim I-mapping hat jede dieser Spitzen bis zu 100 nA lokalen Strom getragen. Die Spitzenradien liegen bei $20 \text{ nm} - 50 \text{ nm}$ und es sind nach wie vor uniform ausgebildete Spitzen ohne Auffälligkeiten in der Beschichtung zu erkennen. Geometrische Veränderungen als Ursache für die Aktivierung können somit ausgeschlossen werden. Vielmehr muss eine Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit, der Elektronenaffinität oder der Austrittsarbeit vorliegen. Dieser Aspekt soll in der folgenden Bewertung diskutiert werden.

Abb. 6-17 zeigt sechs typische HSEM-Photos von Spitzen, die ohne vorausgegangene Konditionierung direkt im I-map mit bis zu 100 nA zur Emission gebracht wurden. Die Spitzen liegen im oberen Bereich des in Abb. 6-15 dargestellten I-maps und zeigen, wie auch die Spitzen im Zentrum, bei Spannungen um 250 V FE. Alle Emitter weisen starke topographische Veränderungen auf. Die eigentlichen Emissionsspitzen sind auf einer Länge von $200 - 500 \text{ nm}$ entfernt und es kommt zur Ausbildung von unregelmäßigen Strukturen. Dabei kommt es zur Ausbildung von Plateaus oder zur erneuten Bildung von Mikrositzen.

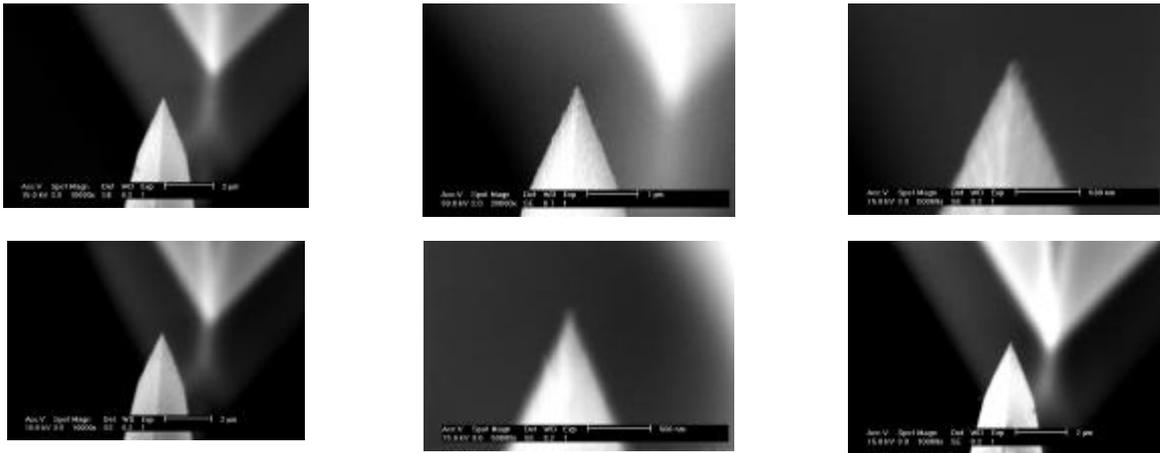


Abb. 6-16: SEM-Photos von Emittlern auf AlN-beschichteter Probe #63 nach der Aktivierung bei 10 nA und anschließendem I-mapping bis 100 nA. (Zentrum Abb. 6-15)

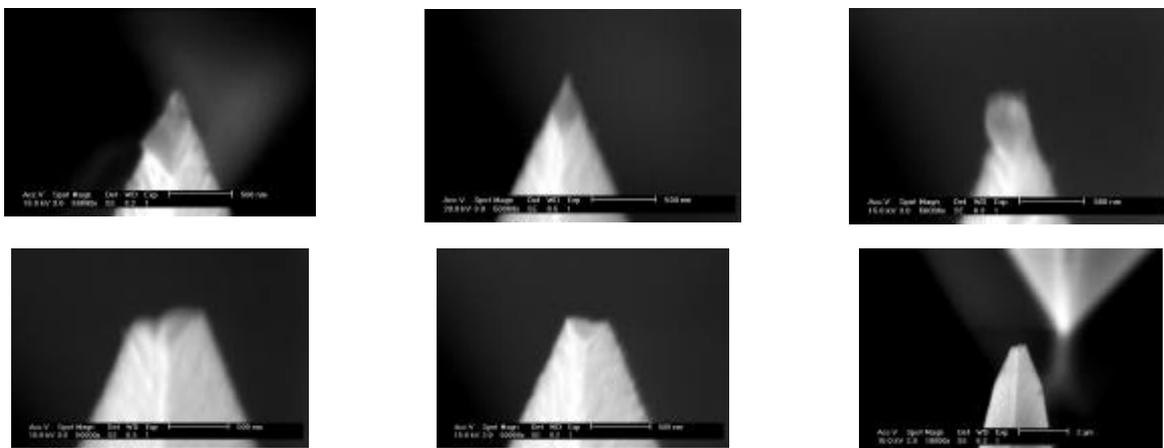


Abb. 6-17: SEM-Photos von Emittlern auf AlN-beschichteter Probe #63 nach Aktivierung mit bis zu 100 nA. (Außenbereich Abb. 6-15)

Die Korrelation der FE-Charakteristiken mit der Spitzentopographie der beschädigten und unbeschädigten Emittler zeigt somit ein sehr überraschendes Ergebnis. Die Stromtragfähigkeit einzelner Spitzen ist eindeutig von deren Vorgeschichte abhängig. Nur durch das kontrollierte Konditionieren bei 10 nA ist gewährleistet, dass die Spitzen im Anschluss zuverlässig Ströme bis 100 nA emittieren. Tests an Einzelspitzen zeigen sogar maximale Ströme zwischen 1 μ A und 10 μ A. Nicht konditionierte Spitzen brennen dagegen bei einer Strombelastung von bis zu 100 nA ab. In vielen Fällen wird eine Aktivierung der FE in Verbindung mit der Entfernung von Adsorbaten gebracht, insbesondere wenn die Probe, wie im vorliegenden Fall, zuvor der Umgebungsluft ausgesetzt war. Dieses kann hier als alleinige Ursache ausgeschlossen werden, da der Aktivierungseffekt über lange Zeiträume irreversibel ist und die Existenz von Adsorbaten keine Auswirkung auf die resultierende Stromtragfähigkeit erwarten lässt. Am wahrscheinlichsten scheint die Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit und damit die mögliche Reduktion der Verlustleistung in der Spitze durch das Stromkonditionieren. Dabei kann eine anfängliche Verlustleistung in der dielektrischen AlN-Schicht zum Aufheizen und zur Ausbildung von elektrisch leitenden Fragmenten führen, wie sie von R. G. Forbes für eine Vielzahl dielektrischer Materialien diskutiert wird [189]. Wenn tatsächlich das Aufheizen für eine Veränderung der AlN-Schicht verantwortlich ist, muss dieser Effekt auch durch Heizen im FERM auftreten.

Die mit 2 nm AlN beschichtete Probe #79 wurde zunächst, wie beide Vergleichsproben, rastermikroskopisch untersucht. Nach dem kontrollierten U-mapping bei 10 nA wurden wiederum I-maps aufgenommen. Abb. 6-18 zeigt das I-map mit dem konditionierten Bereich im Zentrum. Nur dort tritt bei 300 V und 10 μm Elektrodenabstand Emission auf. Offensichtlich nimmt der Konditionierungseffekt mit sinkender Filmdicke zu. Probe #63 (20 nm) zeigte auch außerhalb der konditionierten Fläche zahlreiche Emitter, während Probe #62 (10 nm) nur vereinzelt FE an unbehandelten Spitzen aufwies. Nach dem eindeutigen Nachweis der Aktivierung durch Stromfluss wurde Probe #79 in die Präparationskammer geschleust und dort für 2h bei 250 °C geheizt. Anschließend wurde die Probe wieder in die Analysekammer gebracht, ohne das Vakuum zu brechen. Mit Hilfe von in-situ SEM-Photos wurde das Scangebiet aus Abb. 6-18 reidentifiziert und die Probe entsprechend ausgerichtet. Nach dem Heizen wurde erneut mit 300 V gerastert [Abb. 6-19]. Offensichtlich ist es zu einem etwas größeren Tiltfehler entlang der horizontalen Achse gekommen, so dass im rechten Bildbereich keine Emission zu erkennen ist. Im linken Bildbereich ist dagegen eindeutig zu erkennen, dass die Emission gleichverteilt ist. Es kommt bei 300 V unabhängig von der Vorgeschichte der Emitter zur FE. Das Modell der thermisch induzierten Veränderung der Emitter durch lokalen Stromfluss oder Heizen im HV-Ofen bestätigt sich.

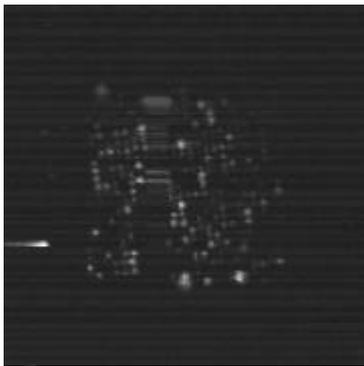


Abb. 6-18 : I-map (1,27·1,27 mm²) auf AlN beschichteter Probe #79 bei U = 300 V und d = 10 μm . Die mittige Fläche von 630·630 μm^2 wurde zuvor mit einem U-map bei 10 nA konditioniert.

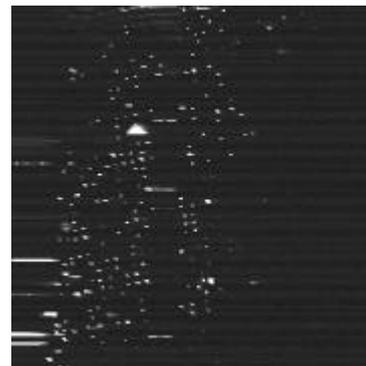


Abb. 6-19: I-map (selbe Fläche wie links) bei U = 300 V und d = 10 μm nach Heizen bei 250 °C für 2h im HV-Ofen.

Anfängliche Vermutungen, es könne sich bei der Aktivierung auch um eine Reduktion der Leitfähigkeit durch Heizen, wie er bei Diamantschichten hoher Qualität beobachtet wurde, handeln, können somit nicht weiter aufrecht erhalten werden [100]. Es liegt aber nicht in jedem Fall eine metallische Leitfähigkeit vor. Abb. 6-20 zeigt einen solchen Plot auf Probe #79 bei 30 μm Elektrodenabstand. Es tritt eine Sättigung des Stromes zwischen 20 nA und 40 nA auf, der auf eine Ladungsträgerverarmung unterhalb der Emissionsfläche hindeutet. Unterhalb von 20 nA zeigt die Kennlinie lineares FN-Verhalten. Bei nur 2 nm Schichtdicke ist auch das direkte Tunneln der Elektronen von p-dotiertem Silizium durch das AlN ins Vakuum denkbar.

Einzelemittertests auf Probe #62 zeigen ein differenzierteres Bild. Abb. 6-21 zeigt sechs exemplarisch ausgewählte FN-Plots. Die Untersuchungen wurden an nicht konditionierten Spitzen durchgeführt. Alle Spitzen zeigen starke Konditionierungseffekte, die in vier von sechs dargestellten Fällen zu einer Aktivierung führen. Die zuvor gemachten Beobachtungen über große Flächen können somit auch anhand der I(U)-Kennlinien von einzelnen Spitzen bestätigt werden. Einzelne Emitter tragen Ströme bis 10 μA , ohne zu degradieren. Die Emitter a-e zeigen nach

anfänglich unruhiger Emission ein lineares FN-Verhalten. Nur Emitter f zeigt nach starker Aktivierung ein Abknicken der FN-Kurve mit reduzierter Steigung.

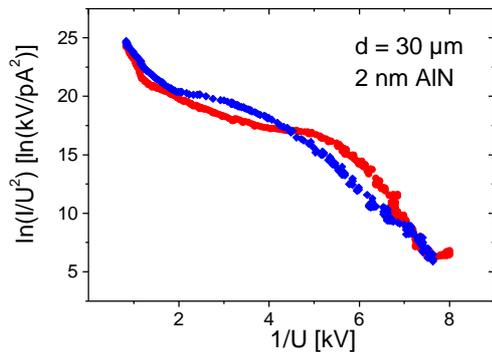


Abb. 6-20 : FN-Plot von Einzelemitter auf Probe #79 in 30 μm Elektrodenabstand nach Heizen bei 250 $^{\circ}\text{C}$.

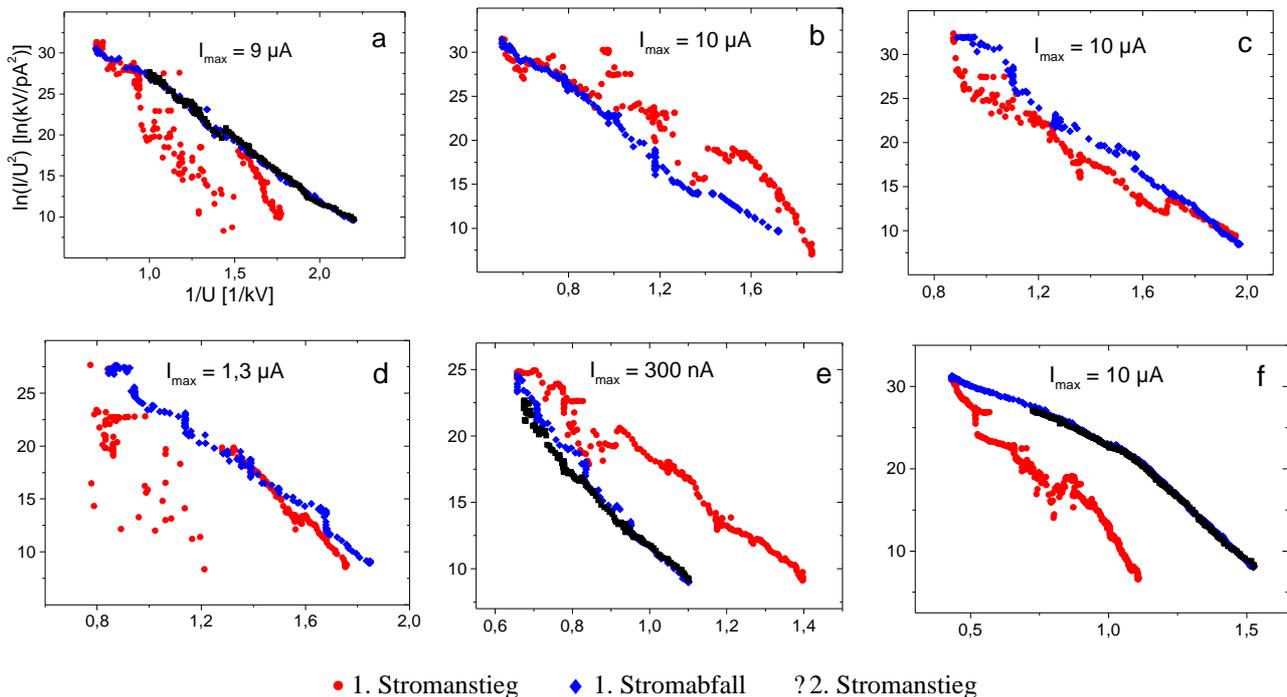


Abb. 6-21 a-f : FN-Plots von Einzelemittern auf AlN-beschichteter Probe #62 bei $d = 20 \mu\text{m}$.

6.5 Bewertung

Unabhängig von der Beschichtung zeigen alle Kathoden reproduzierbar bei niedrigen Spannungen von 200 V bis 400 V und 10 μm Elektrodenabstand Feldemission. Trotz des additiven Herstellungsverfahrens konnten die unbeschichteten Spitzen weitgehend uniform ausgebildet werden.

Siliziumspitzen, die elektrophoretisch mit Nanodiamant beschichtet wurden, zeigen die höchste Stromtragfähigkeit aller in dieser Arbeit untersuchten Emitter. Die herausragenden Materialeigenschaften von Diamant tragen wie erhofft zur Stabilisierung der Emission bei. Es konnte spektroskopisch nachgewiesen werden, dass die Emission in der Nähe der Fermikante stattfindet und keine Bandverbiegung im Festkörper vorliegt. Die zuvor bekannte, nicht uniforme Emission solcher Proben konnte erklärt werden. Die FE bei unerwartet niedrigen Spannungen konnte eindeutig auf die Ausbildung von zusätzlichen Nanospitzen durch die Diamantdeposition zurückgeführt werden. Die Korrelation zwischen der Probenmorphologie und den resultierenden

Extraktionsspannungen zeigt eine sehr gute Übereinstimmung. Die inhomogene Beschichtung und die damit verbundene geringe effektive Emitteranzahldichte sind allerdings für flächige Anwendungen problematisch. Die Anwendung einzelner ausgewählter Spitzen für Hochstromanwendungen scheint dagegen vielversprechend.

Siliziumspitzen mit AlN-Beschichtung zeigen unabhängig von der Schichtdicke eine starke Aktivierung der Emission durch Stromfluss oder Heizen. Die Ergebnisse lassen schließen, dass es sich dabei um die Ausbildung von elektrisch leitenden oder halbleitenden Verbindungen von der Si-AlN-Grenze zur AlN-Oberfläche durch die Einwirkung von Hitze handelt. Dieser Vorgang ist zeitlich irreversibel und es ergeben sich zumeist lineare FN-Kennlinien. Die Aktivierung erinnert stark an die „Switch on“-Phänomene, wie sie bei auf Niob aufliegenden Partikeln beobachtet wurden. Nur elektrisch leitend mit der Oberfläche verbundene Partikel zeigten FE. Zunächst isoliert aufliegende Partikel konnten durch Heizen bei 400 °C oder durch das Anlegen hoher elektrischer Felder aktiviert werden. Diese Aktivierung beruhte auf der Ausbildung einer elektrisch leitenden Verbindung mit der Oberfläche. Dieses Modell kann auch auf eine zunächst isolierende AlN-Schicht übertragen werden und wird als Erklärung der beobachteten Phänomene vorgeschlagen. Da fast alle Spitzen bis zu 10 μA ohne Degradation tragen, sind die Spitzen für Hochstromanwendungen geeignet. Zudem scheint die Stromstabilität ausreichend. Die vergleichenden Tests zeigen, dass die Spitzen zunächst vorsichtig stromkonditioniert oder bei 250 °C geheizt werden müssen.

7 Kohlenstoff-Nanoröhren

7.1 Herstellungsverfahren von Kohlenstoff Nanoröhren

Die in dieser Dissertation vorgestellten CNT-Proben wurden von der Arbeitsgruppe von Prof. J. J. Schneider zunächst am Institut für anorganische Chemie der Ruhruniversität Essen, später am Institut für Chemie/anorganische Chemie der Karl-Franzens Universität Graz in Österreich generiert. Den verschiedenen Depositionsverfahren ist die Verwendung von Anodisc 25 Filtermembranen der Firma Whatman Ltd. als Substratmaterial für die Nanoröhren gemein. Das poröse Al_2O_3 Templatmaterial weist Porendurchmesser von 200 nm und eine Dicke von 80 μm auf. In Abb. 7-1 ist eine solche unbehandelte Membran in einer hochauflösenden SEM-Aufnahme dargestellt. Um mechanische Spannungen im Material beim Syntheseprozess zu vermeiden und gebundenes Wasser zu entfernen, wurden die unbehandelten Membranen vor der Synthese für eine Stunde bei 470 °C an der Luft vorgeheizt. In dem geplanten Verfahren wird ein völlig neuer Ansatz zur Optimierung der FE-Eigenschaften von CNT-basierten flächigen kalten Kathoden verfolgt. Ziel ist es, die CNTs innerhalb der elektrisch isolierenden Al_2O_3 -Membran wachsen zu lassen. Dadurch sollen einzelne CNTs oder Bündel von CNTs parallel ausgerichtet und mechanisch stabilisiert werden. Das unkontrollierte Ablösen einzelner CNTs während des Feldemissionsprozesses, wie er bei vielen auf einem flachen Substrat deponierten CNT-Proben auftritt, soll durch das Verankern der Nanoröhren innerhalb der Matrix verhindert werden.

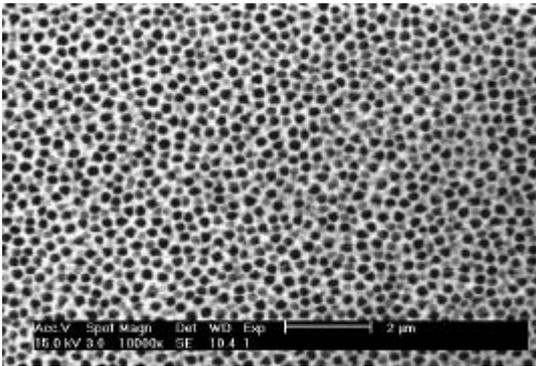


Abb. 7-1: SEM-Photo einer Al_2O_3 -Membran mit 200 nm großen Löchern zur Parallelausrichtung und Stabilisierung von Kohlenstoff-Nanoröhren.

Das Abspattern von Nanoröhren durch Restgasbeschuss sollte, zumindest im Fall der FE aus in der Matrix versenkten CNTs, reduziert werden können. Neben den Parametern wie Einsatzfeldstärke und Emitteranzahldichte sind also auch die Langzeitstabilität und deren Abhängigkeit vom Restgasdruck von Interesse und Gegenstand der im folgenden vorgestellten Untersuchungen. Letztendlich werden die Anforderungen an die Proben durch die Anforderungen, die an kalte Kathoden für Lichtquellen und Feldemissionsbildschirme gestellt werden, definiert.

Die verwendete Apparatur zur Darstellung der CNTs besteht aus einem Dreizonen-Röhrenofen der Firma HORST Laborgeräte GmbH mit einem Rohrdurchmesser von 32 mm und einer insgesamt beheizbaren Länge von 300 mm [Abb. 7-2]. Die Länge der einzelnen Heizzonen beträgt jeweils 100 mm. Der Ofen ist mit einem Heizregler mit eingebauten Digitalanzeigen zur Temperaturkontrolle und einem vorgeschalteten Transformator verbunden. Die eigentliche Apparatur zur Darstellung der Nanoröhren besteht aus einem 500 mm langem Quarzrohr mit 30 mm Durchmesser. Auf der Gaszuführungsseite ist das Rohr mit einer Schliffkappe mit Kolbenanschluss und einem Rohransatz für die Gaszuführung verschlossen. Die verwendeten Gase werden durch je einen Durchflussmesser mit Nadelventil zur Dosierung und danach durch einen

Gesamtdurchflussmesser ohne Nadelventil (alle Fisher & Porter) in den Ofen eingeleitet. Auf der Abgasseite ist das Rohr mit einem Dreiwegeventil zur Einstellung eines Stickstoffstroms oder der Abgasabführung versehen. Die verwendeten Template werden senkrecht zum Gasstrom in den Ofen eingebracht.

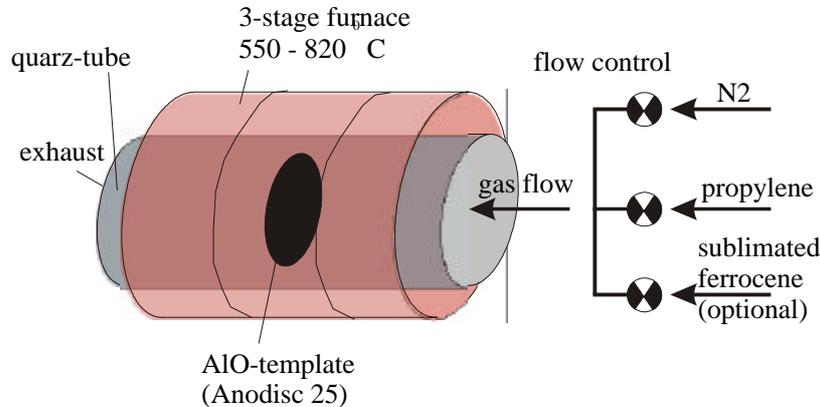


Abb. 7-2: Schematische Zeichnung des 3-Zonen Heizofens mit den angrenzenden Kontroll- und Durchflussventilen.

7.1.1 Pyrolyse von Propen (Verfahren 1)

Beladung einer Membran mit $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$

Für Generierung von CNTs muss die Membran zuerst mit dem für den Syntheseprozess benötigten Katalysator beladen werden [108,140]. Die Membran wird auf eine spezielle, die Probe stabilisierende Halterung gelegt, die später in den Ofen überführt wird. Danach werden mit einer Pasteurpipette einige mL einer 0.1 M methanolischen $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung langsam auf die Membran gegeben, so dass sich diese mit der Lösung vollsaugen kann. Das überschüssige Ethanol dampft bei Raumtemperatur ab. Die so beladene Membran hat eine bräunlich-rote Farbe.

Reduktion der $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -Partikel zu Fe-Nanopartikeln

Die mit $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ beladene Membran wird in der Mitte des Reaktorrohres so eingebracht, dass sie senkrecht zum Gasstrom steht. Die Temperatur des Ofens wird innerhalb von drei Stunden auf 800 °C erhöht, um das $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ durch den vorhandenen Restsauerstoff in Fe_2O_3 zu oxidieren. Die Temperatur von 800 °C wird für eine Stunde beibehalten und danach auf einige hundert Grad abgekühlt. Danach wird der Stickstoffstrom auf $2.0 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ und der Wasserstoffstrom auf $4 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ eingestellt. Diese Einstellungen werden für zwei Stunden beibehalten und danach wird die Temperatur auf die benötigte Synthesetemperatur eingestellt.

Pyrolyse von Propen

In einer Membran, die zuvor mit einer $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung beladen und an der das enthaltene Eisen reduziert worden ist, können nun die Kohlenstoff-Nanoröhren generiert werden. Dazu wird die zweite Heizzone des Ofens auf 850 °C aufgeheizt. Nach dem Erreichen der Temperatur werden für ca. fünf Minuten 30 sccm Propen addiert, wobei die Synthesetemperatur für weitere 20 Minuten beibehalten wird. Danach lässt man die Probe unter N_2 auf Raumtemperatur abkühlen. Nach der Synthese hat sich die Membran glänzend bis matt schwarz verfärbt.

7.1.2 Pyrolyse von metallorganischen Verbindungen (Verfahren 2)

Bei der Pyrolyse der metallorganischen Verbindung ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)₂Fe (Ferrocen) ist der für die Synthese von CNTs benötigte Katalysator zunächst in der Verbindung selbst gebunden und die Membran muss nicht wie in Kap. 7.1.1 mit einer entsprechenden Lösung imprägniert werden. So wird die unbehandelte Membran senkrecht zur Gasstromrichtung direkt in den Ofen eingebracht. An der Gaszuführungsseite wird der Precursor auf einem Quarzschiffchen eingebracht. Die Menge des eingebrachten Precursors und des zusätzlich eingebrachten verdampften Kohlenstoffträgers Decacyclen bestimmt maßgeblich die Gesamtmenge der resultierenden Nanoröhren und kann beliebig variiert werden. Nach dem Verschließen des Rohres wird ein Stickstoffstrom von 90 sccm durchgeleitet, wobei die Heizzone innerhalb von zwei Stunden auf die erforderlichen Temperaturen zwischen 450 °C und 850 °C erhitzt werden. Bei stabilen Temperaturbedingungen wird das Quarzschiffchen mit dem Precursor in die Heizzone 1 verschoben und sublimiert dort vollständig. Nach 45 Minuten wird die Probe unter einem N₂-Strom auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach der Synthese hat sich die Membran glänzend bis matt schwarz verfärbt.

7.2 FE-Tests an mit Pyrolyse von Propen dargestellten CNTs

Die Nanoröhren wurden, wie in Kap. 5.1.1 beschrieben, durch die Pyrolyse von Propen hergestellt. Die wichtigsten im FERM ermittelten FE-Eigenschaften sind in Tab. 7-1 aufgelistet. Dabei sind $n_E(E \leq 50\text{V}/\mu\text{m})$ die Emitteranzahldichte bei einem Nennstrom von 1-10 nA und $n_I(E = \text{konst.})$ die Emitteranzahldichte bei einem gegebenen konstanten elektrischen Feld. In Abb. 7-3 ist deutlich zu erkennen, wie die 200 nm dicken Löcher der Membran vollständig mit Nanoröhren ausgefüllt wurden. Dabei handelt es sich um Bündel von CNTs, die an den Wänden entlang durch die gesamte Membran hindurch wachsen.

Probe	$n_E(E \leq 50\text{V}/\mu\text{m})$	$n_I(E = \text{konst.})$	E(1-10 nA)	
CNT 12	31/cm ²	$n(20\text{V}/\mu\text{m}) = 0$	87 V/ μm	FE unterhalb von 50 V/ μm nur aus Defektstrukturen
CNT 13	14/cm ²	$n(20\text{V}/\mu\text{m}) = 0$	99 V/ μm	

Tab. 7-1: Probenamen und Feldemissionseigenschaften der durch Pyrolyse von Propen generierten Proben.

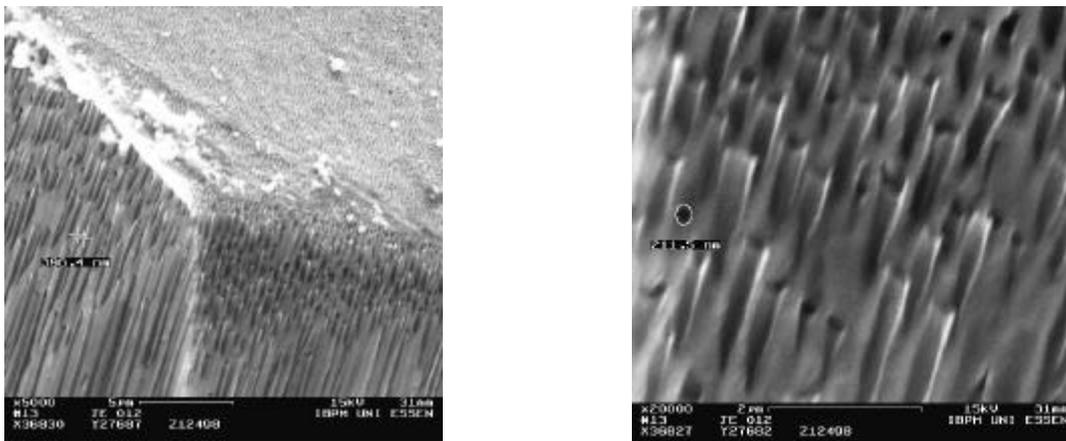


Abb. 7-3: SEM-Photos von Probe CNT12. Mittels Pyrolyse von Propylen hergestellte CNT-Bündel. Durch selektives Ätzen der Al₂O₃-Membran wurden die Nanoröhren zur besseren Darstellung im SEM freigelegt. Im oberen Bereich der linken Abbildung ist ein nicht angeätzter Bereich der Probe abgebildet.

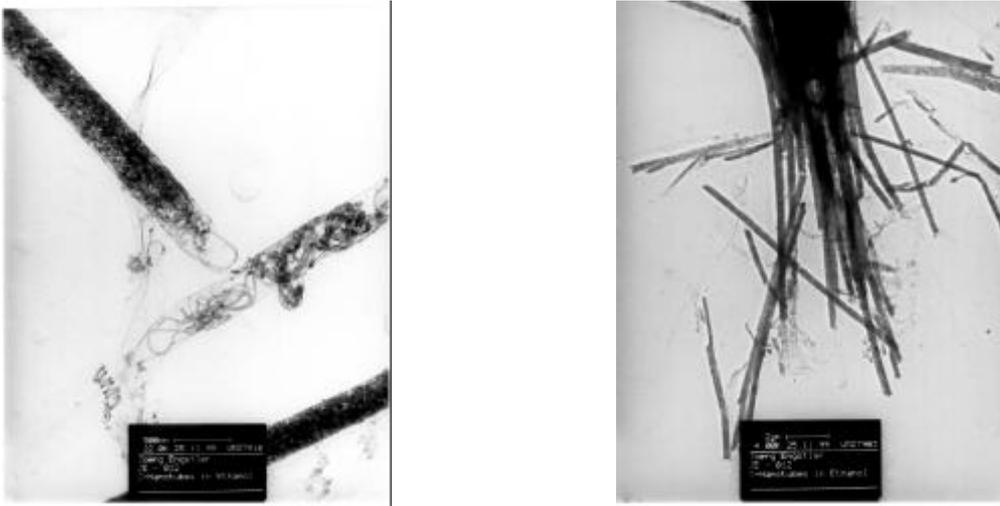


Abb. 7-4 : Transmissionselektronen-Aufnahmen von Nanoröhrenbündeln aus Probe CNT12. Die Al_2O_3 -Membran wurde zuvor vollständig entfernt.

Die Höhe der Strukturen ist trotz ihrer Länge von $80\ \mu\text{m}$ bis auf wenige $100\ \text{nm}$ einheitlich, was einen hohen Anteil homogen emittierender Bündel von CNTs erwarten lassen könnte. Für die FE-Tests wird die Probe zunächst in mehrere Teile zerbrochen und mit einem UHV-Aufkleber auf einem Probenstempel fixiert. Das Zerbrechen der Probe ist notwendig, da in der Membran während des Depositionsprozesses mechanische Spannungen auftreten. Dadurch krümmt sich das Templat und ein flächiges Fixieren der gesamten äußerst spröden Probe auf dem Stempel ist nicht mehr möglich. Dieses Problem tritt bei beiden beschriebenen Depositionsmethoden auf und ist Gegenstand späterer Untersuchungen zur Optimierung der FE-Eigenschaften. Für die FE-Tests wurde die Probe ins FERM eingeschleust und mit einer Wolframanode von $10\ \mu\text{m}$ Durchmesser untersucht. Es wurde die $2,5\ \text{kV}$ Spannungsquelle mit aktiver Spannungsregelung mit einem Sollwert von $0,5\ \text{nA}$ für den FE-Strom verwendet. Die ersten FE-Tests zeigten weder eine lateral homogene Emission noch die für CNTs möglichen Einsatzfeldstärken von nur einigen $\text{V}/\mu\text{m}$. Lediglich an einigen Stellen trat Feldemission bei $10\text{-}20\ \text{V}/\mu\text{m}$ auf. Diese Emissionsstellen konnten mit Hilfe des in-situ SEMs als Defektstellen oder Kantenbereiche der Probe identifiziert werden, die eine zusätzliche lokale Feldüberhöhung verursachen. Die intrinsischen Einsatzfeldstärken lagen dagegen bei $40\ \text{-}\ 140\ \text{V}/\mu\text{m}$ und es traten Stromfluktuationen von bis zu $95\ \%$ bei gegebener Extraktionsfeldstärke auf. Es ist zu vermuten, dass die Enden der Nanoröhrenbündel zu einem großen Teil flach abgeschlossen sind und den durch die Löcher vorgegebenen Durchmesser von $200\ \text{nm}$ aufweisen. Diese Annahme konnte durch zusätzliche Aufnahmen in einem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) bestätigt werden [Abb. 7-4]. Bei der Mehrzahl der Bündel ist ein flächiger Abschluss zu erkennen. Einzelne herausragende CNTs wurden mit großer Wahrscheinlichkeit durch die Präparation für das TEM generiert. Dabei kann es zu einem Durchbrechen einzelner Bündel kommen und es bilden sich ausgefranzte Enden aus. Unter der Annahme von flach abgeschlossenen Bündeln kommt es durch den verhältnismäßig großen Durchmesser von bis zu $200\ \text{nm}$ zu einer starken Reduktion des Feldüberhöhungsfaktors. Zudem schirmen sich die elektrisch leitenden Bündel bei der gegebenen Geometrie gegenseitig ab [23]. Nur im Bereich der Probenoberfläche kommt es zur geometrischen Feldüberhöhung. Unter Annahme eines effektiven Emitterradius von $10\text{-}100\ \text{nm}$ bei einer effektiven Länge der feldüberhöhenden Struktur von $1\ \mu\text{m}$ reduziert sich der Feldüberhöhungsfaktor β zu $10\text{-}100$. Mit einer einfachen

7.3 FE-Tests an mit Pyrolyse von Ferrocen dargestellten CNTs

Die Proben wurden, wie in Kap. 7.1.2 beschrieben, durch die Pyrolyse einer metallorganischen Verbindung generiert. Die wichtigsten FE-Eigenschaften sind in Tab. 7-2 aufgelistet. Zunächst wurden drei Proben unter identischen Bedingungen generiert. Die Probenreihe wird mit den Namen CNT17a-CNT17c bezeichnet. An Probe CNT17a wurde das Templat nach der Deponierung der Nanoröhren komplett weggeätzt.

Probe	n ($E \leq 50 \text{ V}/\mu\text{m}$)	n ($E = \text{konst.}$)	$E_{\text{on}}(1-10 \text{ nA})$	$J_{\text{max}}(E = \text{konst.})$	Ferrocen
CNT17a	$56/\text{cm}^2$	$n(20 \text{ V}/\mu\text{m}) = 20/\text{cm}^2$	$36 \text{ V}/\mu\text{m}$	$60 \text{ nA}/\text{cm}^2$	50 mg
CNT17b	$1008/\text{cm}^2$	$n(20 \text{ V}/\mu\text{m}) = 252/\text{cm}^2$	$29 \text{ V}/\mu\text{m}$	$3,8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$	50 mg
CNT17c	$>5000/\text{cm}^2$	$n(6,4 \text{ V}/\mu\text{m}) = 1760/\text{cm}^2$	$3,6 \text{ V}/\mu\text{m}$	$87 \mu\text{A}/\text{cm}^2$	50 mg
CNT17d	$6 \cdot 10^5/\text{cm}^2$	n.g.	$3 \text{ V}/\mu\text{m}$ $15 \text{ V}/\mu\text{m}$	n.g.	50 mg
CNT20a	0	n.g.	$>100 \text{ V}/\mu\text{m}$	n.g.	52,6 mg
CNT20b	$1000/\text{cm}^2$	n.g.	$15 \text{ V}/\mu\text{m}$	n.g.	100 mg
CNT20c	$2 \cdot 10^4/\text{cm}^2$	n.g.	$7,4 \text{ V}/\mu\text{m}$	n.g.	200 mg

Tab. 7-2: Probenamen und Feldemissionseigenschaften der durch Pyrolyse von Ferrocen generierten Proben. Bei Angabe mehrerer Werte beziehen sich die Zahlenangaben auf verschiedene Probenbereiche mit unterschiedlichen Emissionseigenschaften. Die zweite Spalte von links beschreibt die in U-maps ermittelten Emitteranzahldichten. Die dritte Spalte beschreibt die Emitteranzahldichten bei gegebenem elektrischen Feld, die mit einem I-map im FERM bestimmt wurden. Spalte vier beschreibt die durchschnittliche Einsatzfeldstärke der im U-map ermittelten Emitter und der Emitter, an denen eine Einzeluntersuchung durchgeführt worden ist. Die Stromdichte J_{max} berechnet sich entweder aus dem Produkt der Emitteranzahldichte bei gegebenem Feld und der an Einzelemittern gemessenen durchschnittlichen Strombelastbarkeit oder aus dem Quotienten eines Maximalstroms in der IMLS und der Probenfläche.

Der Einfluss der elektrisch isolierenden Template auf die FE-Charakteristik der Proben sollte untersucht werden. Die Teilproben CNT17c und CNT17d stammen ursprünglich aus dem gleichen Templat, wobei das Teilstück CNT17d aus dem Randbereich der Probe herausgebrochen wurde. Probe CNT17b wurde angeätzt und Probe CNT17c im ursprünglichen Zustand belassen. Ziel war es auch, durch das Wegätzen der Matrix elektronenmikroskopische Aufnahmen der Probenmorphologie zu ermöglichen.

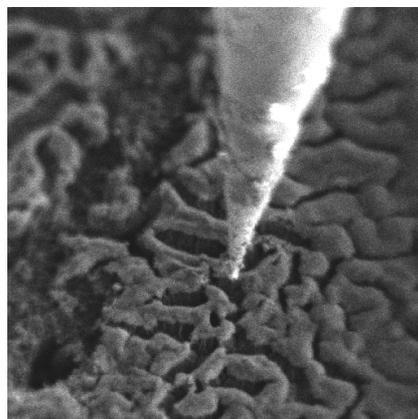


Abb. 7-6: In-situ SEM-Photo von Wolframanode über den teilweise freigelegten Nanoröhrenbündeln auf Probe CNT17b.

Zunächst wurden die Proben in kleine Stücke zerbrochen, um ein flächiges Aufkleben auf dem Probenstempel zu ermöglichen. Die Probenteile von einigen mm^2 Größe wurden anschließend mit einem UHV-kompatiblen Aufkleber fixiert und dann in das FERM eingeschleust. Für die FE-Untersuchungen wurden Wolframanoden mit Durchmessern zwischen 10 und 30 μm verwendet. In Abb. 7-6 ist eine solche Wolframanode oberhalb der Probe CNT17a mit entfernter Matrix zu erkennen.

Im Gegensatz zu den mit Verfahren 1 hergestellten Proben kommt es bei Verfahren 2 nicht zur Ausbildung von freistehenden 200 nm dicken Röhren, sondern zu einem Zusammenziehen des verbliebenen Kohlenstoffs zu stegartigen Strukturen. Die Fläche der resultierenden Oberfläche entspricht exakt der zuvor von den Löchern im Templat abgedeckten Fläche. Die vorliegende Struktur lässt keine befriedigenden FE-Eigenschaften erwarten. Erste FE-Tests zeigen eine geringe Emitteranzahldichte von $56/\text{cm}^2$ bei Feldstärken bis zu $50 \text{ V}/\mu\text{m}$. Insgesamt wurden 14 Einzelemitteruntersuchungen durchgeführt. Die stärksten Emitter treten bereits ab einer lokalen Feldstärke von $3 \text{ V}/\mu\text{m}$ auf und zeigen bis zu Strömen von einigen nA Fowler-Nordheim Verhalten. Alle Emitter zeigen im Strombereich zwischen 10 und 30 nA starke Konditionierungseffekte. Entweder kommt es zu einer Degradation der Emission oder zum völligen Verschwinden der Emissionsstelle. Dieses Verhalten lässt sich mit der Emission aus einzelnen Nanoröhren erklären, die sich beim Wegätzen der Matrix gelöst haben und aus den Strukturen herausragen. Diese Röhren können einen Durchmesser von nur wenigen nm aufweisen und sind mit dem in-situ SEM nicht zu erkennen. Die niedrige Strombelastbarkeit resultiert aus der schwachen Verankerung am Fußpunkt des Emitters.

Die Probe CNT17b mit teilweise weggeätzter Matrix wurde wie Probe CNT17a ins FERM eingeschleust und mit derselben Wolframanode untersucht. In Abb. 7-6 ist zu erkennen, dass das Auflösen der Matrix nicht homogen über die Oberfläche erfolgte. Im linken Bereich der SEM-Aufnahme sind stegartige Strukturen zu erkennen, wie sie zuvor bei Probe CNT17a aufgetreten sind. Im rechten Bildbereich ist eine eher geschlossene Oberfläche zu erkennen. Mit einem Spannungsscan konnten auf einer $630\text{-}630 \mu\text{m}^2$ großen Fläche vier Emitter mit einer Einsatzfeldstärke unterhalb von $50 \text{ V}/\mu\text{m}$ nachgewiesen werden.

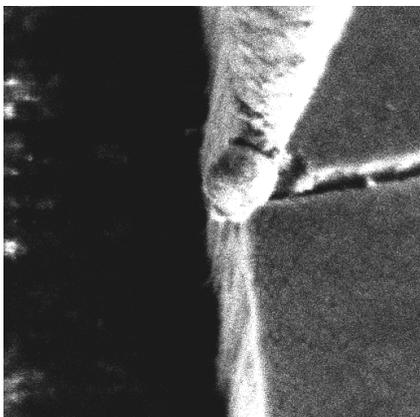


Abb. 7-7 : In-situ SEM-Photo ($250\text{-}300 \mu\text{m}^2$) von Wolframanode über Emissionsstelle mit $E(1\text{nA}) = 6,2 \text{ V}/\mu\text{m}$ an einer Kante von Probe CNT17a.

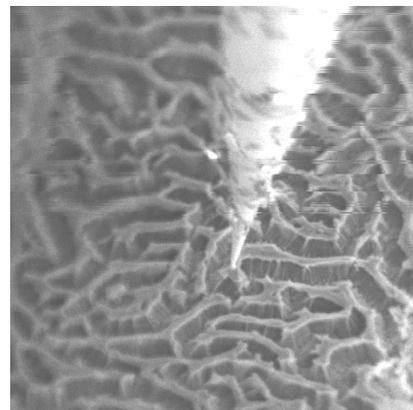


Abb. 7-8 : In-situ SEM-Photo ($700\text{-}810 \mu\text{m}^2$) von Wolframanode über den freiliegten CNT-Bündeln auf Probe CNT17a.

Dies entspricht einer Emitteranzahldichte von $1.008/\text{cm}^2$ bei einem entsprechend großen statistischen Fehler von 50 %. Während des Rasterns kam es in Folge von instabilen Emittlern oder sich ablösenden Nanoröhren zu fünf Vakuumentladungen, die Teile der Probenoberfläche zerstörten. Im nachfolgenden Stromscan bei $20 \text{ V}/\mu\text{m}$ konnte nur einer der Emittler reidentifiziert werden, was die wichtigere Kenngröße, die Emitteranzahldichte bei gegebenem Feld, auf $252/\text{cm}^2$ reduzierte. 17 Einzelemitteruntersuchungen zeigten ähnlich der Untersuchungen an Probe CNT17a starke Konditionierungseffekte, wobei die stärksten Emittler wiederum als Kanteneffekte oder parasitäre Emittler identifiziert werden konnten. Die durchschnittliche Strombelastbarkeit bis zur Degradation der Emissionsstelle betrug 15 nA . In Abb. 7-7 ist eine solche Emissionsstelle an der Probenkante dargestellt. Die Probe ist auf der rechten Seite zu erkennen und die Emissionsstelle befindet sich im Bereich eines Risses in der Probenoberfläche. Die Matrix ist in diesem Bereich nur schwach angeätzt. Der Riss hat sich beim Aufkleben der Probe auf den Probenhalter gebildet und demonstriert die Notwendigkeit, die internen mechanischen Spannungen im Templat nach der Deposition der CNTs durch geeignete Maßnahmen, wie der Reduktion der Heiz- und Abkühlgeschwindigkeit im Depositionsofen, zu verkleinern. In Abb. 7-9 ist eine SEM-Aufnahme von Probe CNT17c mit intakter Matrix dargestellt. Die Oberfläche ist von $1\text{-}5 \mu\text{m}$ großen Partikeln oder Auswüchsen von CNTs benetzt.

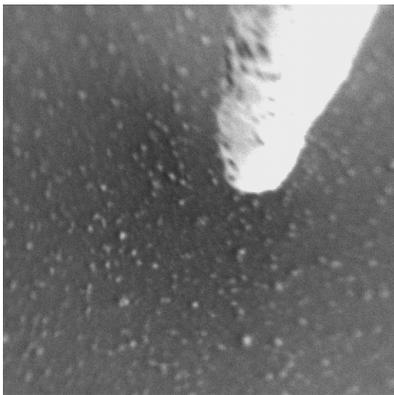


Abb. 7-9 : In-situ SEM-Photo ($125\text{-}150 \mu\text{m}^2$) von Wolframanode über der unbehandelten Probe CNT17c.

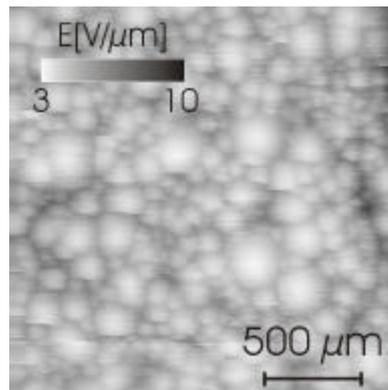


Abb. 7-10 : Spannungsscan bei 10 nA auf Probe CNT17c mit unbehandelter Matrix.

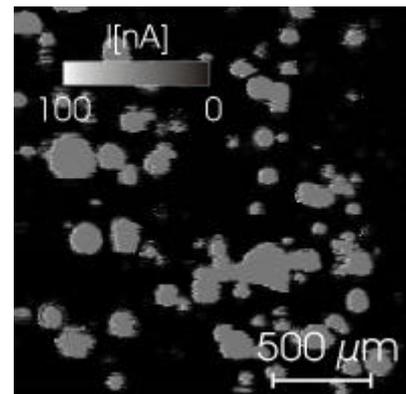


Abb. 7-11 : Stromscan desselben Probenbereichs wie links bei $6,4 \text{ V}/\mu\text{m}$.

Der aufgeklebte Probenteil wies im Gegensatz zu den Proben CNT17a-b keine Risse oder anderweitige Beschädigungen auf. Durch eine vollständig vorhandene Matrix wird die Probe folgerichtig besser mechanisch stabilisiert. Allerdings war auch bei Probe CNT17c ein Teilen in mindestens vier Teilstücke erforderlich, um weitere Zerstörungen beim Aufkleben auf den Probenhalter zu verhindern. Erste Einzelemitteruntersuchungen an zufällig angefahrenen Emissionsstellen zeigten schon ab $3 \text{ V}/\mu\text{m}$ Feldemission. Zur Bestimmung der lateralen Emissionsverteilung wurden zunächst zwei Feldemissionsscans mit einer moderaten lateralen Auflösung von $100 \mu\text{m}$ durchgeführt. Die entsprechenden U- und I-maps sind in den Abb. 7-10 und Abb. 7-11 dargestellt. Aus dem Spannungsscan berechnet sich eine Emitteranzahldichte von $5.000/\text{cm}^2$, die offensichtlich durch die laterale Ortsauflösung des Scans begrenzt wird. Der korrespondierende Stromscan bei $6,4 \text{ V}/\mu\text{m}$ bildet jeweils nur die stärksten Emittler aus dem U-map ab und demonstriert so die starken Variationen der Einsatzfeldstärke der Emittler. Die technisch relevante Emitteranzahldichte bei einem einheitlichen elektrischen Feld reduziert sich so zu

1.760/cm². Die im I-map ermittelte Anzahldichte entspricht der, die auch in einer Diodenkonfiguration zu erwarten ist. Eine Steigerung der Anzahldichte ist nur durch das Konditionieren der Probe durch hohen lokalen Stromfluss zu erreichen. Der Spannungsscan demonstriert die theoretisch erreichbare Emitteranzahldichte in Abhängigkeit der maximalen globalen Feldstärke. Bei geeigneter Stromkonditionierung der stärksten Emitter, mit der Folge von gestiegenen Einsatzfeldstärken bis 10 V/μm, könnte also auch im I-map eine Emitteranzahldichte $n_1(10 \text{ V}/\mu\text{m}) > 5.000/\text{cm}^2$ zu erreichen sein. Die Möglichkeit der Stromkonditionierung soll sowohl im FERM als auch in der IMLS eingehend untersucht werden.



Abb. 7-12 : TEM Photo von mit Pyrolyse von Ferrocen generierten CNTs auf Probe CNT17c.

Mit den zuvor erläuterten Ergebnissen ist es zunächst nicht möglich, eine Aussage über den Ursprung der Feldemission zu machen. Es gilt zu klären, ob die aufliegenden Partikel oder doch die in der Matrix vorhandenen Strukturen die Feldemissionsstärke bestimmen. In Abb. 7-12 ist auf einer TEM-Aufnahme ein Bündel von Nanoröhren zu sehen, die zuvor das Templat gefüllt hatten. Die dunklen Punkte sind Eisenkörner, die als Katalysator für die CNT-Darstellung dienten und nach dem Depositionsprozess in der Probe verblieben sind. Die Füllung der Löcher scheint deutlich weniger kompakt als bei den nach Verfahren 1 hergestellten Proben. Trotzdem ist auch bei der vorliegenden Probe mit einer elektrostatischen Abschirmung der Nanoröhrenbündel untereinander zu rechnen. Somit sollte sich vor allem die Oberflächenmorphologie, d.h. die aufliegenden Strukturen, auf die FE-Charakteristik auswirken. Um dies nachzuweisen, wurde die Probe mit einer $\varnothing 3 \mu\text{m}$ Nadel nochmals im FERM lokal untersucht. Ziel war es, eine Korrelation zwischen den im in-situ SEM sichtbaren Körnern und den Emissionsstellen nachzuweisen. Entgegen der Erwartung konnte ein solcher Zusammenhang nicht erbracht werden. Die 23 untersuchten Emissionsstellen lagen rein zufällig über der Probe verteilt, sowohl an Stellen mit Körnern als auch an glatten Stellen. Zudem konnte mit dem in-situ SEM keine Veränderung der Oberflächenmorphologie durch Stromkonditionierung, auch im Falle komplett verschwundener Emitter, nachgewiesen werden. Dies gilt nicht für den Fall einer unkontrollierten Vakuumentladung. Die aufliegenden Partikel können folgerichtig nicht alleine für die Feldemission bei kleinen Feldstärken verantwortlich sein, zumal sich eine Änderung der Emittermorphologie im sub-μm-Bereich abspielen muss, um im in-situ SEM nicht nachweisbar zu sein. Da die Probe durch einen starken Überschlag im Bereich des Probenzentrums stark beschädigt wurde, wurden die weiterführenden Experimente an einem anderen, zuvor abgetrennten Teilstück vom Randbereich derselben Probe (CNT17d) durchgeführt.

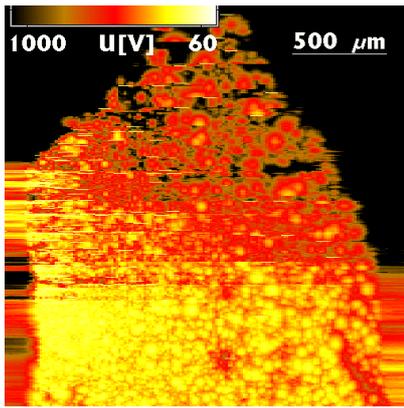


Abb. 7-13 : Spannungskarte von Probe CNT17d bei $I = 10 \text{ nA}$ und $20 \text{ }\mu\text{m}$ Elektrodenabstand.

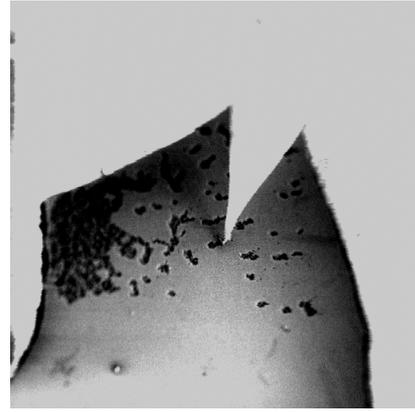


Abb. 7-14 : Probe CNT17d nach FE-Tests mit durch Entladungen zerstörter Oberfläche im oberen Bereich der Probe.

In Abb. 7-13 ist eine Spannungskarte über einen einige mm^2 -großen Bereich von Probe CNT17d dargestellt. Der Bereich links unten auf der Karte liegt in der ursprünglichen Templatmitte und zeigt mit $E \approx 3 \text{ V}/\mu\text{m}$ identische Einsatzfeldstärken wie die zuvor charakterisierte Probe CNT17c. Die Form der emittierenden Fläche entspricht der Probenform. In den unteren Randbereichen rechts und links der Probe sind horizontal verlaufende Streifen zu erkennen, die auf ein Messartefakt zurückzuführen sind. Dort ist es zu einem Haken des horizontal arbeitenden Verschiebetischs gekommen, der von dem automatisierten Messaufnahmeprogramm nicht erkannt werden kann. Im linken unteren Bereich der Probe wurde mit der gegebenen lateralen Messauflösung von $20 \text{ }\mu\text{m}$ eine Emitteranzahldichte von $6 \cdot 10^5/\text{cm}^2$ erreicht. Im oberen Bereich ist die Emitterdichte um eine Größenordnung geringer. Ein U- oder I-map wird entlang der horizontalen Scanlinien von unten nach oben aufgenommen, d.h. die hohe Emitterdichte wurde zu Anfang des Scans gemessen. Offensichtlich ist es beim U-mapping zu lokalen Vakuumentladungen gekommen, die zwangsläufig zu weiteren Entladungen führen. Im oberen Bereich des Scans sind solche Ereignisse als weiße kurze Linien zu erkennen. Bei der spontanen Ausbildung von neuen Emissionsstellen werden diese als Halbkreise abgebildet. In Abb. 7-14 sind diese Überschläge als einzelne Krater in der Probenoberfläche zu erkennen. Durch einen lokalen Überschlag werden erhebliche Mengen von CNTs und AIO aus der Probe gerissen, die sich anschließend unkontrolliert verteilen. Es wurde ein massiver Druckanstieg in der Analysekammer um mindestens drei Größenordnungen beobachtet. So kann eine einzelne Vakuumentladung durch das herausgelöste Material weitere Überschläge zur Folge haben, wie es auch in dem vorliegenden Fall geschehen ist. In Kap. 3.3 sind die näheren Umstände solcher Entladungen und die Rolle der Scanningtechnik des FERMs beschrieben. Auch an Probe CNT17d konnte, wie schon zuvor an Probe CNT17c, an zehn untersuchten Emissionsstellen keine direkte Korrelation zwischen der Oberflächenmorphologie und der Emissionsstärke nachgewiesen werden. In Abb. 7-15 ist eine hochauflösende SEM-Aufnahme einer aufgewachsenen Struktur zu sehen. Die typische Größe liegt bei $1 \text{ }\mu\text{m}$ und weist deutliche Unterstrukturen auf. Mittels EDX konnte das Material eindeutig als Kohlenstoff identifiziert werden.

Die zum Probenrand hin steigende Einsatzfeldstärke kann durch den Depositionsprozess erklärt werden. So ist es möglich, dass es in der Templatmitte bevorzugt zur Beladung der Membran mit CNTs kommt. Neben der weiterhin offenen Frage nach dem Ursprung der Emission sollte auch die

Art der Beladung der Membran in Abhängigkeit von den Depositionsparametern untersucht werden. Zu diesem Zweck wurden drei Proben mit unterschiedlichen Mengen des metallorganischen Precursors beladen. Die Menge von Ferrocen wurde von Probe CNT20a zu Probe CNT20c sukzessiv von 50 mg auf 200 mg gesteigert. In Tab. 7-2 sind die resultierenden Emitterdichten und Einsatzfeldstärken angegeben. Mit steigendem Materialgehalt verbessern sich die Feldemissions-eigenschaften deutlich.

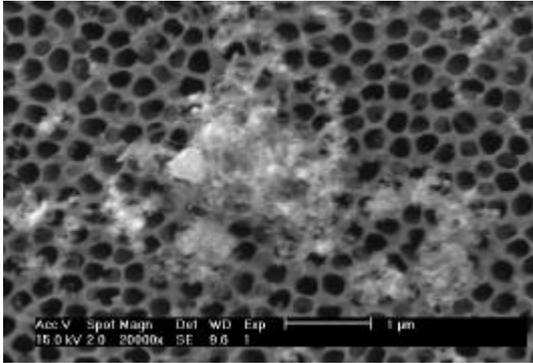


Abb. 7-15 : SEM Photo einer aufliegenden Kohlenstoffstruktur auf Probe CNT17d.

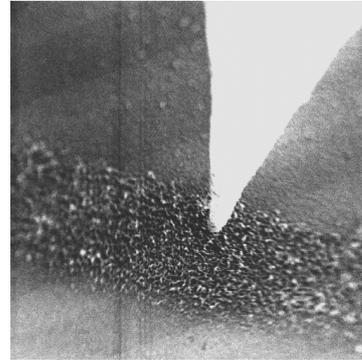


Abb. 7-16 : SEM-Photo von der mit 100 mg Ferrocen beladenen Probe CNT20b. Die Wolframanode steht über einem rauen, stark emittierenden Gebiet.

Die nur mit 52,6 mg Ferrocene behandelte Probe CNT20a weist nur an der Probenkante oder den Bruchkanten innerhalb der Probe Feldemission unterhalb von $100 \text{ V}/\mu\text{m}$ auf. Wie schon bei der CNT17-Reihe war diese "parasitäre" Emission äußerst instabil und führte regelmäßig zu Vakuumentladungen. Bei Elektrodenkontakt wurde ein Spannungsabfall an der Probe bei 1 nA Nennstrom ermittelt. Dieser stieg von durchschnittlich 50 V im Zentrum der Probe auf bis zu 200 V am Probenrand. Das zeigt die nicht vollständige Beladung des Templates mit Nanoröhren und das bevorzugte Wachstum im Probenzentrum. Das Ergebnis steht im Widerspruch zu den guten Emissionseigenschaften der ebenfalls mit ca. 50 mg Ferrocen beladenen Proben CNT17c/d. Die Ursache hierfür kann sowohl in der Abhängigkeit der Beladung des Templates von der Geschwindigkeit des Gasstromes als auch in dem schwer zu kontrollierenden Verhältnis von Ferrocen zu Decacyclen liegen.

Die mit 100 mg Ferrocen beladene Probe CNT20b weist bei SEM-Untersuchungen Gebiete mit unterschiedlicher Oberflächenmorphologie auf. In Abb. 7-16 sind teilweise starke Ausfransungen der Oberfläche zu erkennen, die mit einer Emitteranzahldichte von $1.000/\text{cm}^2$ im U-map die stärkste Emission aufweisen. Trotzdem konnte auch in diesem Bereich nicht die deutlich höhere Anzahldichte der Probe CNT17c/d erreicht werden. Auch die durchschnittliche Einsatzfeldstärke ist mit $15 \text{ V}/\mu\text{m}$ um einen Faktor 5 höher. Die flacheren Gebiete weisen nur wenige hundert Emitter pro cm^2 auf. Die Abhängigkeit der Emissionsstärke von der Oberflächenrauigkeit konnte so zwar demonstriert werden, es ist allerdings weiterhin unklar, welche Faktoren die FE-Stärke noch beeinflussen. Eine weitere Steigerung der Ferrocenmenge auf 200 mg bei Probe CNT20c bewirkt eine Steigerung der Emitteranzahldichte auf $20.000/\text{cm}^2$ und ein Absinken der Einsatzfeldstärke auf $7,4 \text{ V}/\mu\text{m}$. Es bildeten sich allerdings auch unerwünschte Strukturen, die weiter als $20 \mu\text{m}$ aus der Oberfläche herauswuchsen und so zu Kurzschlüssen zwischen den Elektroden führten. Diese Strukturen konnten mit der auf ca. $1 \mu\text{m}$ limitierten Auflösung des in-situ SEMs nicht abgebildet

werden. Eine weitere Steigerung der Ferrocenmenge ist nicht sinnvoll, da trotz der unerwünschten Auswüchse nicht die Emissionsstärke von Probe CNT17d erreicht werden konnte. Die Ursache hierfür muss in der Unterstruktur der Auswüchse und der elektrischen Kontaktierung zum Templat hin gesucht werden. Offensichtlich lassen sich mit den gegebenen Parametern die guten FE-Eigenschaften der Proben CNTc/d nur unzureichend reproduzieren.

7.4 Modifiziertes Templat

Ziel war es, die Reproduzierbarkeit der Probenpräparation zu verbessern und gleichzeitig die Emissionsstabilität zu erhöhen. Durch eine zusätzliche Beladung der Membran mit Al_2O_3 -Filmen oder Partikeln sollen den CNTs zusätzliche Haftstellen angeboten und die Orte des CNT-Wachstums in der Membran durch die Belegung eines Großteils der freien Poren mit ALO kontrolliert werden. Dazu werden im folgenden zwei verschiedene Verfahren angewendet. Die Darstellung der CNTs soll ausschließlich mit dem zuvor angewendeten Verfahren der Pyrolyse von Ferrocen erfolgen.

7.4.1 Beladung der Membran mit zusätzlichem Al_2O_3

Bei dem ersten Verfahren (Pipetten-Verfahren) wurde eine Al-Verbindung in Pentan gelöst und mit einer Pipette unter Umgebungsluft auf das Al_2O_3 -Templat aufgebracht. Nach dem Aufbringen der Lösung wurde die Probe in den auch für die CNT-Deposition verwendeten Ofen gebracht. Abgasseitig wird durch Abpumpen ein leichter Unterdruck erzeugt, wodurch die Lösung teilweise in die Membran gesaugt wird. Während dieses Vorgangs verdampft das restliche Pentan vollständig und es bildet sich Al_2O_3 . Ziel ist es, diesen Prozess so zu steuern, dass sich eine teilweise Beladung der Membran reproduzierbar generieren lässt. Anschließend erfolgt die Darstellung der CNTs mit der Pyrolyse von Ferrocen. Dabei wurde, im Gegensatz zu den zuvor hergestellten Proben CNT17-20, auf die Zugabe von Decacyclen als Kohlenstoffträger verzichtet, da das Verhältnis von Ferrocen zu Decacyclen schwer zu kontrollieren ist und so als mögliche Ursache für die mangelnde Reproduzierbarkeit der FE-Eigenschaften in Verdacht steht. Als Folge steht nur der Kohlenstoff des Ferrocens zur Darstellung der CNTs zur Verfügung. Im Vergleich zu den vorherigen Depositionsbedingungen ist dreimal soviel Fe pro C-Anteil vorhanden. Der höhere Anteil des Katalysators Fe lässt eine höhere Nukleationsdichte der CNTs erwarten. Die Proben CNT52 und CNT541/2 wurden mit dem Pipetten-Verfahren für die ALO-Deposition und dem veränderten Darstellungsverfahren der CNTs generiert.

Das zweite Verfahren zur Al_2O_3 -Deposition (Verdampfungs-Verfahren) beruht auf dem Aufdampfen eines aluminiumorganischen Vorläufers auf der Membran. Dazu wird das unbehandelte Templat zunächst in den Ofen eingebracht, an dem ein Kolben mit Aluminium-sec-butylat angebracht ist. Unter einem leichten Ar-Strom wird die Aluminiumverbindung durch Hitzeeinfluss langsam verdampft und zum Templat transportiert. Anschließend wird die Probe für 3h bei ca. $800\text{ }^\circ\text{C}$ geheizt, wobei sich unter Entnahme von Sauerstoff aus dem Templat das gewünschte Al_2O_3 bildet. Die Darstellung der CNTs erfolgte, wie auch zuvor beschrieben, ohne die Verwendung des Kohlenstoffträgers Decacyclen. Probe CNT78 wurde mit dem Verdampfungs-Verfahren präpariert.

7.5 FE-Tests an Proben mit modifiziertem Templat

Durch einen langsameren Abkühlungsprozess nach der Deponierung der CNTs konnten die mechanischen Spannungen im Templat deutlich verringert werden, was das planparallele Aufbringen von größeren Probenteilen auf den Stempel ermöglichte. Die Proben wurden trotzdem in mehrere Teile zertrennt, um für unterschiedliche FE-Tests im FERM und in der IMLS neue, unkonditionierte Probenstücke zur Verfügung zu haben. Eine Liste der Proben und deren wichtigste Emissionseigenschaften ist in Tab. 7-3 angeführt.

Probe	n ($E \leq 50 \text{ V}/\mu\text{m}$)	n ($E = \text{konst.}$)	$E_{\text{on}}(1-10 \text{ nA})$	J_{max} in IMLS	Al_2O_3
CNT52	$1,2 \cdot 10^5 / \text{cm}^2$	n($14 \text{ V}/\mu\text{m}$) $50.400 / \text{cm}^2$ $33.000 / \text{cm}^2$	$9 \text{ V}/\mu\text{m}$ (inhomogen)	n.g.	Pipette
CNT541	$2 \cdot 10^5 / \text{cm}^2$	$1.800 / \text{cm}^2$ (IMLS)	$5,5 \text{ V}/\mu\text{m}$	$1,3 \text{ mA}/\text{cm}^2$ $3,2 \text{ V}/\mu\text{m}$	Pipette
CNT542	$28.600 / \text{cm}^2$	$480 / \text{cm}^2$ (IMLS)	$8,6 \text{ V}/\mu\text{m}$	$0,4 \text{ mA}/\text{cm}^2$ bei $3,3 \text{ V}/\mu\text{m}$	Pipette
CNT78	$30.000 / \text{cm}^2$	$> 8.000 / \text{cm}^2$ (IMLS)	$5,25 \text{ V}/\mu\text{m}$	$6 \text{ mA}/\text{cm}^2$ bei $5,3 \text{ V}/\mu\text{m}$	Aufdampfen

Tab. 7-3 : Probennamen und Feldemissionseigenschaften der durch Pyrolyse von Ferrocen generierten Proben. Bei Angabe mehrerer Werte beziehen sich die Zahlenangaben auf verschiedene Probenbereiche mit unterschiedlichen Emissionseigenschaften. Die zweite Spalte von links beschreibt die mittels U-maps ermittelten Emitteranzahldichten. Die dritte Spalte beschreibt die Emitteranzahldichte bei gegebenem elektrischen Feld, die entweder mit einem I-map im FERM oder mit der IMLS bestimmt wurde. Spalte vier beschreibt die durchschnittliche Einsatzfeldstärke der im U-map ermittelten Emitter und der Stellen, an denen eine Einzelemitteruntersuchung durchgeführt wurde. Die Stromdichten J_{max} wurden in der IMLS bestimmt. Spalte fünf gibt das für die zusätzliche Deposition von Al_2O_3 verwendete Verfahren an.

In Abb. 7-17 und Abb. 7-18 sind elektronenmikroskopische Aufnahmen von Probe CNT52 dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, wie große Teile des Templats von dem zusätzlich aufgetragenen AlO -benetzt werden. Allerdings kann es bei dicken Schichten zu einer Rissbildung kommen, die 1-100 μm große Bereiche des Templats wieder freilegt. Außerdem ist zu erkennen, dass auch auf den geschlossenen Oberflächen einzelne Nanoröhren aufwachsen. In der TEM-Aufnahme Abb. 7-19 ist deutlich zu erkennen, wie eine Pore der Membran mit 200 nm Durchmesser vollständig mit Material gefüllt wird. Der im Vergleich zu Probe CNT17 hohe Anteil von Eisenpartikeln ist auf das Fehlen von Decacyclen und den damit verbundenen gestiegenen Eisenanteil bei der Deposition zurückzuführen.

Ein Teil der Proben wurde zunächst ins FERM eingeschleust, um mit Wolframnoden mit Durchmessern zwischen 10 μm und 30 μm untersucht zu werden. Um den Einfluss der AlO -Bedeckung auf die FE-Charakteristik zu untersuchen, wurde zunächst auf einem Gebiet mit variierendem Bedeckungsgrad auf Probe CNT52 ein Stromscan durchgeführt. Abb. 7-20 zeigt eine in-situ SEM-Aufnahme dieses Scangebietes. Im linken Bereich ist eine geschlossene Oberfläche zu erkennen, wogegen im rechten oberen Bereich des I-maps Risse von einigen μm Breite auftreten. Abb. 7-20 zeigt ein I-map des in Abb. 7-20 schwarz markierten Bereiches. Die lokale Feldstärke lag bei $E = 14 \text{ V}/\mu\text{m}$, wobei lokale Ströme bis zu 100 nA erreicht werden konnten. Es errechnet sich die höchste in einem I-map erreichte Emitteranzahldichte von $42.800 / \text{cm}^2$, wobei auffälligerweise auf der geschlossenen Oberfläche die höhere Zahl von Emittieren nachgewiesen werden konnte. Für den

unteren linken Bereich mit der vollständig abgedeckten Oberfläche errechnet sich eine Emitteranzahldichte von $50.400/\text{cm}^2$, für den teilweise abgedeckten Bereich $33.000/\text{cm}^2$. Die durchschnittliche Einsatzfeldstärke $E(1\text{nA})$ liegt bei dem vergleichsweise hohen Wert von $9\text{ V}/\mu\text{m}$. Bei Messungen im Elektrodenkontakt wurde kein Spannungsabfall $U > 0,1\text{ V}$ an der Probe festgestellt.

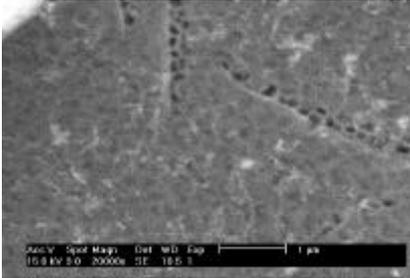


Abb. 7-17 : Hochauflösende SEM-Aufnahme von großflächig mit AlO-bedeckter Oberfläche auf Probe CNT52 mit aufgewachsenen CNTs und restlichen offenen Poren der Membran.

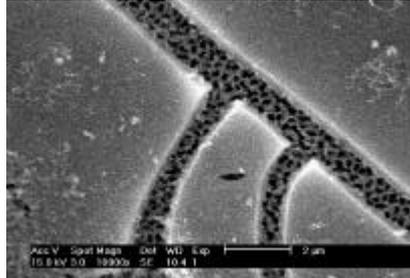


Abb. 7-18 : Hochauflösende SEM-Aufnahme von Rissen in einer massiven AlO-Schicht auf Probe CNT52.

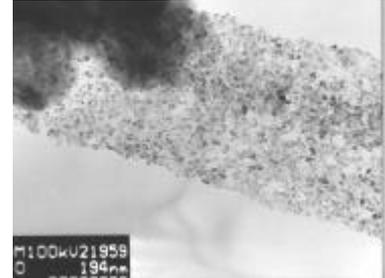


Abb. 7-19 : TEM-Aufnahme einer mit CNTs gefüllten Pore aus Probe CNT52. Die dunklen Punkte sind verbliebene Eisenpartikel.

Es konnte somit nachgewiesen werden, dass aufliegende Strukturen die FE dominieren. Durch die Verbindung der Nanoröhren untereinander und die Ablagerung von Graphit entsteht eine elektrisch leitfähige Oberfläche. Das Innere der Probe ist feldfrei und der Kontakt der Anode mit der Oberfläche führte zum Kurzschluss. Ein Eindringen des elektrischen Feldes in die Membran kann sowohl für den vollständig als auch für den teilweise mit AlO-bedeckten Bereich der Probe ausgeschlossen werden. Somit ist auch eine Emission von Elektronen aus den Löchern, zumindest für den vorliegenden Fall, auszuschließen. Da den CNTs auf der glatten Oberfläche, im Gegensatz zu denen auf der offenen Membran, keine Haftstellen mehr zur Verfügung stehen, ist insbesondere deren Stabilität, d.h. Strombelastbarkeit von Interesse. Zudem sollte überprüft werden, ob sich die hohen Emitteranzahldichten, im Gegensatz zu Probenreihe CNT17, reproduzierbar erreichen lassen. Die Strommessungen wurden an der unter identischen Bedingungen generierten Probe CNT541/2 durchgeführt. Die Reproduktionsproben zeigen im in-situ SEM eine weitgehend geschlossene AlO-Oberfläche, wie sie auch bei Probe CNT52 in Teilbereichen beobachtet wurde.

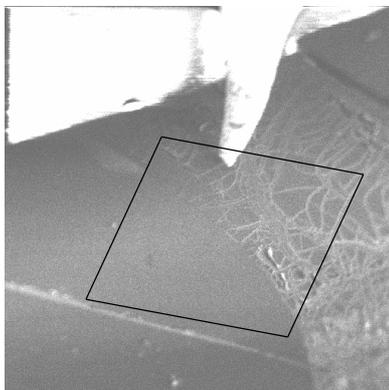


Abb. 7-20 : In-situ SEM Photo von Probe CNT52. Die schwarz umrandete Fläche markiert ein $0,5\text{-}0,5\text{ mm}^2$ großes Scangebiet mit unterschiedlichem Grad an AlO-Bedeckung.

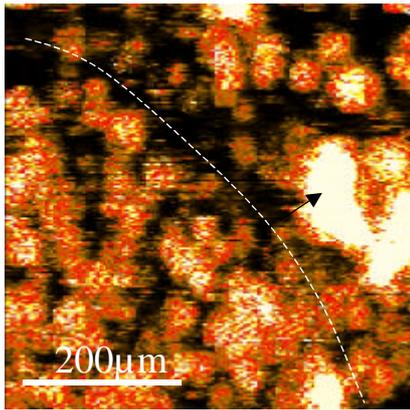


Abb. 7-21 : I-map bei 300 V und 22 μm Elektrodenabstand auf Probe CNT52. Weiße Stellen repräsentieren den Maximalstrom von lokal 100 nA. Die weiße Linie markiert den Grenzbereich zwischen geschlossener und teilweise mit AlO bedeckter Oberfläche. Die stärkste Emissionsstelle (schwarzer Pfeil) konnte im in-situ SEM als Defektstelle identifiziert werden.

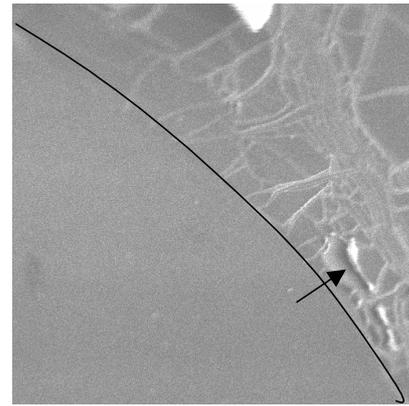


Abb. 7-22 : In-situ SEM-Photo eines Teilbereichs des links abgebildeten Scanbereichs. Der schwarze Pfeil markiert die im I-map auffällig stark emittierende Defektstelle.

Zuerst wurde die Probe in zwei Hälften geteilt. Davon wurde eine mit der nicht mit AlO-beladenen auf den Probenstempel geklebt (CNT541), die andere wurde mit der beschichteten Seite aufgeklebt (CNT542). An Probe CNT541 wurden 24 Einzelemitteruntersuchungen durchgeführt, um die lokale Strombelastbarkeit und die I(U)-Kennlinien zu bestimmen. Die einzelnen Emissionsstellen wurden dabei mit maximal 5 μA belastet, wobei ein Großteil schon bei Strömen um 1 μA degradiert. Abb. 7-24 zeigt die statistische Auswertung der Einzelemitteruntersuchungen mit Blick auf die Emissionsstärke vor und nach den I(U)-Tests. Es kommt in mehr als 75 % der Fälle zu einer Abschwächung der Emission. Abb. 7-23 zeigt eine Auswahl repräsentativer FN-Kurven bei durchschnittlich 5 μm Elektrodenabstand. In Abb. 7-23 a-i ist zu erkennen, wie die Emissionsstellen bei Strömen zwischen 60 nA und maximal 4 μA degradieren oder vollkommen zerstört werden. In vielen Fällen kann nach einem solchen Konditionieren ein stabilerer Emissionsstrom mit reproduzierbarem FN-Verhalten beobachtet werden. Solche Sättigungs- oder Konditionierungseffekte können auf eine Säuberung des Emitters von Adsorbaten oder auch das Ablösen von zusätzlich auf der Spitze eines CNTs befindlichen Eisenpartikeln zurückzuführen sein.

In anderen Fällen ist keine FE mehr nachweisbar, was auf ein teilweises oder vollständiges Abbrennen des Emitters hinweist. Von allen Emissionsstellen wurden sowohl vor als auch nach den I(U)-Tests in-situ SEM-Aufnahmen gemacht. Es wurde mit der gegebenen lateralen Auflösung von ca. 1 μm in keinem Fall eine Änderung der Oberflächenmorphologie beobachtet, d.h. das Konditionieren oder Abbrennen einzelner Emitter ist ein lokal begrenzter Effekt, der sich auf einer Skala < 1 μm wahrscheinlich aber im nm-Bereich abspielt. Eine genauere Betrachtung bestimmter Emitter im hochauflösenden SEM, wie sie bei den Si-basierten Emissionsspitzen oder auch auf Nioboberflächen durchgeführt wurde, ist in diesem Fall nicht möglich, da die Oberfläche kaum Orientierungsmöglichkeiten zu Reidentifikation der Emissionsstellen bietet. Deshalb konnte ein Abbrennen einzelner Nanoröhren mit elektronenmikroskopischen Aufnahmen nicht bewiesen werden.

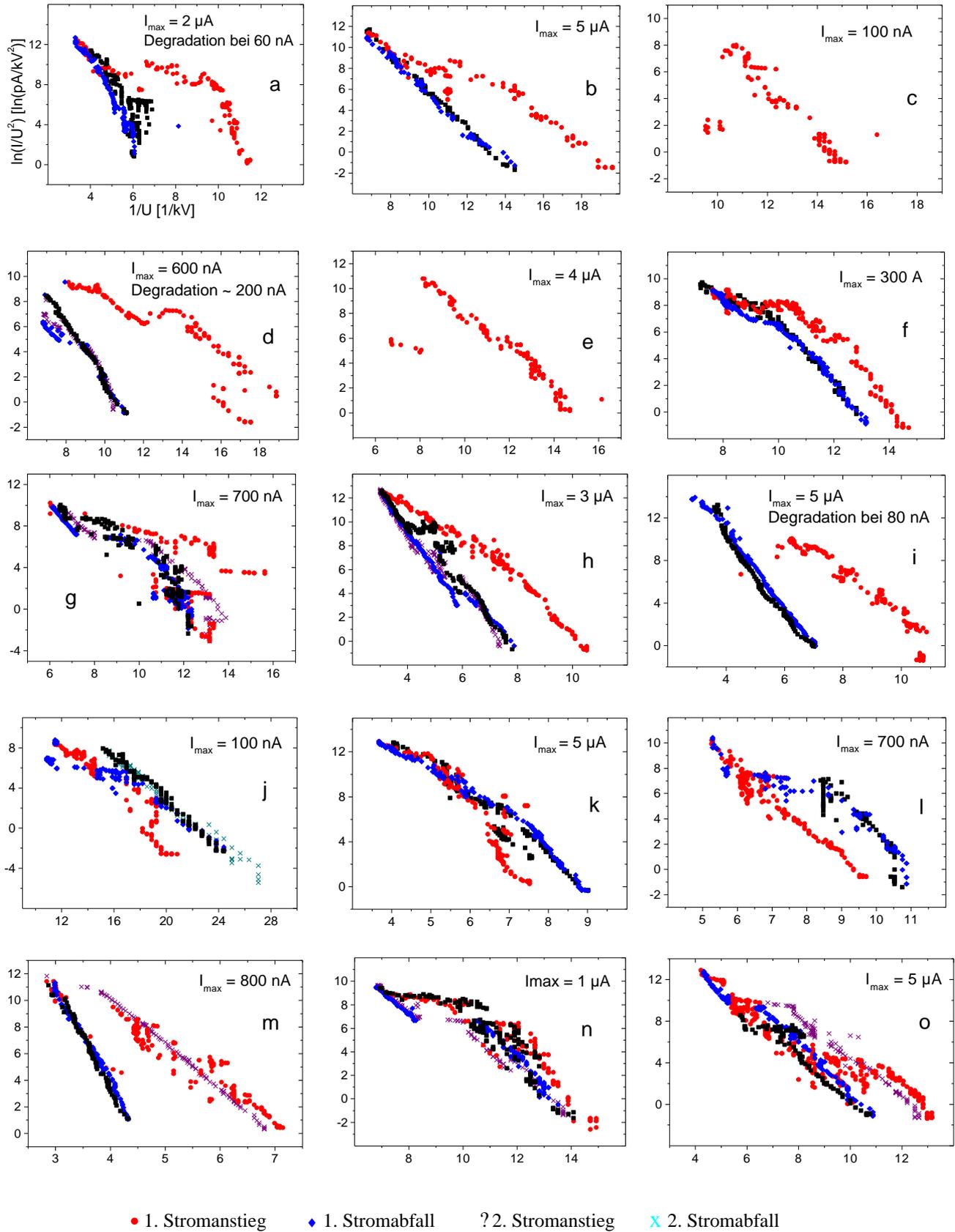


Abb. 7-23 : $I(U)$ -Kennlinien von Einzelemitttern auf Probe CNT541 in Fowler-Nordheim Darstellung. Alle Emissionsstellen wurden in ca. 5 μm Elektrodenabstand mit einer \varnothing 15 μm Wolframanode untersucht.

Neben dem Zerstören oder Degradieren von Emissionsstellen traten auch einzelne Emittter auf, die durch Stromfluss aktiviert wurden. Drei Beispiele sind in Abb. 7-23 j-l dargestellt. Mögliche physikalische Interpretationen sind das mechanische Aufrichten einzelner CNTs im elektrischen Feld oder das Ablösen von emissionsbehindernden Adsorbatatomen. Generell ließ sich auch hier eine Stabilisierung der Emission durch die Stromkonditionierung beobachten, was eher für das Ablösen von Adsorbaten spricht als für die Existenz mechanisch instabiler Emissionsstrukturen. Der seltenste Fall, der von bi- oder multistabilen Emitttern, ist in Abb. 7-23 m-o dargestellt. Dabei treten alternierende Emissionszustände auf, die einzelne nicht zusammenhängende und lineare Abschnitte in der FN-Darstellung aufweisen. Diese Sprünge zwischen verschiedenen Emissionszuständen können dem Einfluss von Adsorbatatomen zugerechnet werden, die unterschiedliche Ausrichtungen ihrer Dipolmomente oder alternierende Resonanzzustände annehmen können. Solche Effekte wurden auch schon an metallischen Emitttern beobachtet und führten zu einer so genannten "β-S-Korrelation". Die physikalische Bedeutung von β_{FN} als Feldüberhöhungsfaktor und insbesondere S für die Emissionsfläche geht dabei durch den elektronischen Einfluss der Adsorbate verloren. Es werden unrealistisch hohe S-Werte bei kleinen β_{FN} -Werten oder extrem kleine effektiv emittierende Flächen bei hohen Feldüberhöhungsfaktoren beobachtet.

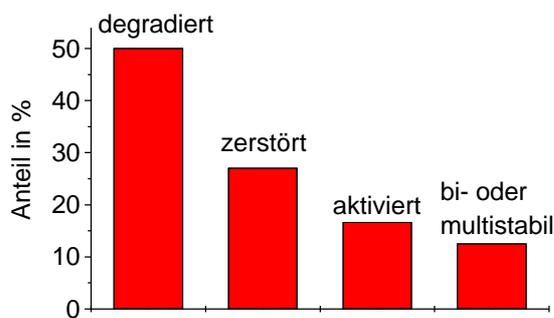


Abb. 7-24: Einfluss von lokalem Stromfluss $I < 5 \mu\text{A}$ auf die Emissionsstärke von Einzelemissionsstellen auf Probe CNT541.

Aus der Steigung der stabilen und linearen FN-Kennlinien wurden, unter Annahme einer Austrittsarbeit von $F = 4,7 \text{ eV}$ für Graphit, die Feldüberhöhungsfaktoren β_{FN} berechnet [204,18]. Abb. 7-25 zeigt diese als Funktion der für 1 nA benötigten Extraktionsspannung in linearer und umgekehrt proportionaler Darstellung. Die benötigten Spannungen lagen bei $5 \mu\text{m}$ Elektrodenabstand zwischen 30 V und 250 V und spiegeln damit den gesamten Bereich von starken bis zu schwachen Emitttern wider. Wie erwartet, ist ein Anstieg der benötigten Spannungen mit sinkenden β_{FN} -Werten festzustellen. Die β_{FN} -Werte liegen zwischen 30 und 700. Die Darstellung von $1/\beta_{\text{FN}}$ als Funktion von $U(1 \text{ nA})$ zeigt jedoch keine lineare Abhängigkeit, wie sie bei einer einheitlichen Austrittsarbeit von $F = 4,7 \text{ eV}$ für alle Emittter zu erwarten ist. Es treten Abweichungen von $dU > 50 \%$ von der mittels linearer Regression gefitteten Kurve auf. Wie schon bei der Stromkonditionierung zu beobachten, treten Abweichungen von der reinen FN-Emission auf. Eine direkte Berechnung von β_{geo} - oder β_{FN} -Werten aus einem U-map, wie es teilweise in der Literatur dargestellt wird [205], stellt eine unzulässige Vereinfachung dar und beschreibt die tatsächliche Verteilung der β -Werte nicht.

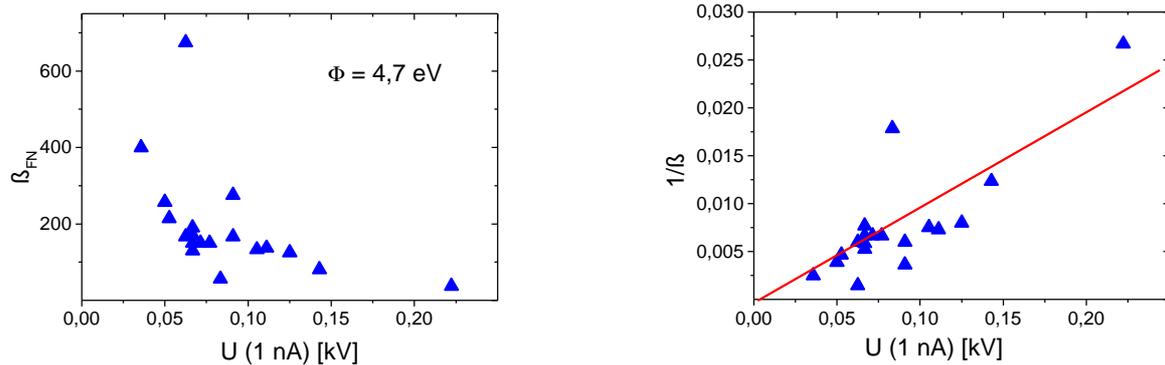


Abb. 7-25 : Feldüberhöhungsfaktoren β_{FN} als Funktion der Extraktionsspannung bei 1 nA und 5 μm Elektrodenabstand in linearer (links) und umgekehrt proportionaler Darstellung (rechts).

Ergänzend zu den Einzelemittertests wurden auch an Probe CNT521 rastermikroskopische Untersuchungen bei unterschiedlichen Strömen bis 1 μA durchgeführt, um die maximale lokale Strombelastbarkeit anhand einer größeren Anzahl von Emittoren abschätzen zu können. Die entsprechenden U-maps sind in Abb. 7-26 a-d dargestellt. Die Verschmierung der Emissionsbilder jeweils am linken Rand wurde durch ein Festhaken des Verschiebetisches verursacht und hat physikalisch keine Bedeutung. Die Probe emittiert schon bei durchschnittlich 5,5 V/ μm , zeigt aber schon auf einer relativ kleinen Emissionsfläche von 1 mm^2 Variationen in der Emitterdichte. Es ist deutlich zu erkennen, wie die Emissionsstärke im oberen Scanbereich zunimmt. Durch einen lokalen Stromfluss von 10 nA oder 100 nA werden keine bemerkenswerten Veränderungen der lateralen Emissionsverteilung oder -stärke verursacht. Die maximale Extraktionsspannung wurde auf 370 V begrenzt, um apparativ bedingte Vakuumentladungen zu vermeiden. Die mögliche Veränderung eines Emitters durch die lokale Strombelastung lässt sich an einem einzelnen Scan ablesen. Entlang der horizontalen Achse wird ein Emitter jeweils mehrmals zur Emission gebracht. Resultiert eine kreisrunde Struktur im U-map, so hat sich der Emitter während der mehrmaligen Emission nicht verändert.

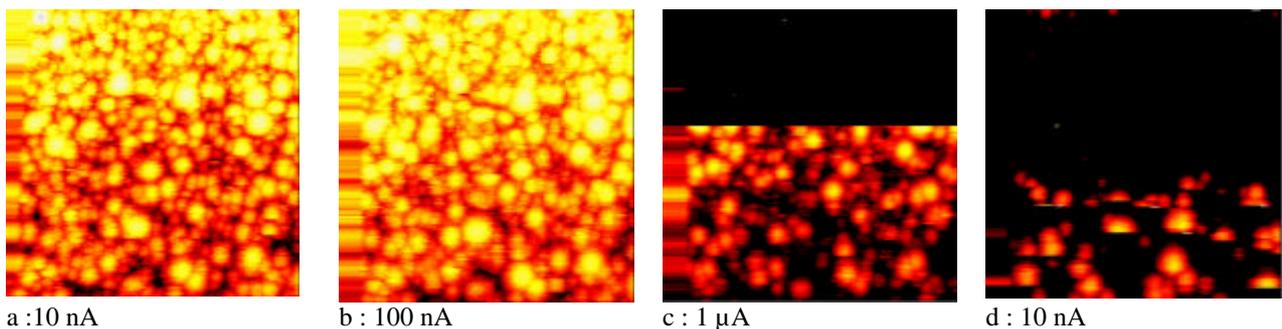


Abb. 7-26 a-d : Spannungsscans der Größe 1x1 mm^2 bei 15 μm Elektrodenabstand und unterschiedlichen Strömen an gleich bleibender Stelle auf Probe CNT541 in chronologischer Reihenfolge. Die hellsten Stellen entsprechen einer Extraktionsspannung von 47 V, die schwarzen Bereiche entsprechen 370 V.

Bei einem Emissionsstrom von lokal 1 μA (c) werden bei der gegebenen maximalen Spannung nur die stärksten Emittoren abgebildet. Die Emissionsstellen werden teilweise nicht mehr kreisrund abgebildet, was durch instabile Emissionsströme verursacht wird. Schließlich kam es zu einer Vakuumentladung, die ein weiteres Rastern unmöglich machte. Im Bereich des Überschlages lassen sich mit dem in-situ SEM immer Krater mit 50 μm - 200 μm Durchmesser in der Probenoberfläche

nachweisen. Ein darauf folgend durchgeführter Scan (d) bei wiederum 10 nA demonstriert die globale Zerstörung der Probe über den Bereich des eigentlichen Überschlags hinaus. Es treten nur noch vereinzelt Emissionsstellen auf, die zumeist erst aktiviert werden müssen. Dabei handelt es sich mit großer Wahrscheinlichkeit um lose aufliegende Strukturen, die durch die Vakuumentladung aus der Matrix herausgelöst wurden. Sie ermöglichen keine stabile Emission. Entsprechende Überlegungen zur globalen Zerstörung von Proben im FERM unter Verwendung der aktiven Spannungsregelung werden in Kap. 3.3 gemacht.

Die mit den U-maps ermittelte durchschnittliche Strombelastbarkeit von Einzelemissionsstellen von $100 \text{ nA} < I_{\text{max}} < 1 \text{ }\mu\text{A}$ stimmt mit den I(U)-Tests an Einzelemittern überein, bei denen in diesem Bereich erste Stromkonditionierungseffekte beobachtet wurden. Gemessen an den Anforderungen an FEDs oder Feldemissionslampen reichen diese 100 nA pro Emitter aus, um bei den geforderten Emitteranzahldichten von 10^4 - $10^6/\text{cm}^2$ Stromdichten von theoretisch 1-100 mA/cm² zu erreichen. Dies setzt allerdings die gleichmäßige Emission aller Emitter voraus, die in der Praxis, auch nach einer Stromkonditionierung in planparalleler Anordnung der Elektroden in der IMLS nicht erreicht werden kann. Die erzielten Stromdichten liegen um ca. eine Größenordnung unter den theoretisch berechneten.

Zur Charakterisierung von Probe CNT541 wurde die IMLS in der neuen Version ohne Teflonspace eingesetzt. Abb. 7-27 zeigt die Emissionsbilder eines etwa 4-5 mm² Teilbereichs der jungfräulichen Probe. Die linke Abbildung weist im unteren Bereich eine besonders stark emittierende ca. 500 μm große Teilfläche auf, die erst im Verlauf des Anstiegs der Extraktionsspannung aktiviert wurde. Durch Stromkonditionieren von einigen Minuten bei integral 110-150 μA konnten diese Emitter kontrolliert abgebrannt werden und es resultiert ein homogeneres Emissionsbild. Analog zu den Rasteruntersuchungen im FERM zeigen auch die Emissionsbilder in der IMLS lokal stark schwankende Emitteranzahldichten. Es ist zu vermuten, dass sich bei der CNT-Darstellung der Gasstrom aufgrund der weitgehend geschlossenen Probenoberfläche nicht homogen ausbilden konnte und es so zu einer Ungleichverteilung der Nanoröhren kommt. Die durchschnittliche Emitteranzahldichte berechnet sich so zu $1.800/\text{cm}^2$, wobei kleine Gebiete von weniger als 1 mm² Größe um eine Größenordnung höhere Werte aufweisen können. Die Emissionsbilder wurden bei 3,1 V/ μm aufgenommen und bestätigen damit die Ergebnisse, die mit dem FERM ermittelt wurden. Es wurden ebenfalls 3,1 V/ μm für die stärksten Emitter benötigt.

Um ein mögliches Ausbilden von emittierenden Strukturen auf der Probenrückseite, d.h. auf der nicht mit AlO-benetzten und der bei der Deposition dem Abgasrohr zugewendeten Seite, zu untersuchen, wurde die entsprechend aufgeklebte Kontrollprobe CNT542 ebenfalls in der IMLS und dem FERM untersucht. U-maps im FERM zeigen eine mittlere Emitteranzahldichte von $28.600/\text{cm}^2$ bei Feldstärken von $E > 8 \text{ V}/\mu\text{m}$.

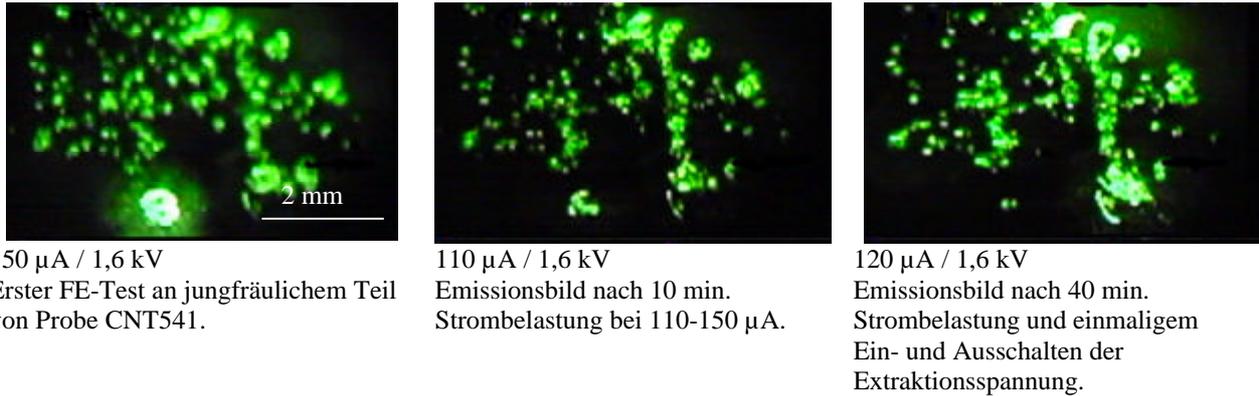


Abb. 7-27: FE-Tests in der IMLS mit 510 μm Elektrodenabstand und $p = 1,6 \cdot 10^{-6}$ mbar an Probe CNT541.

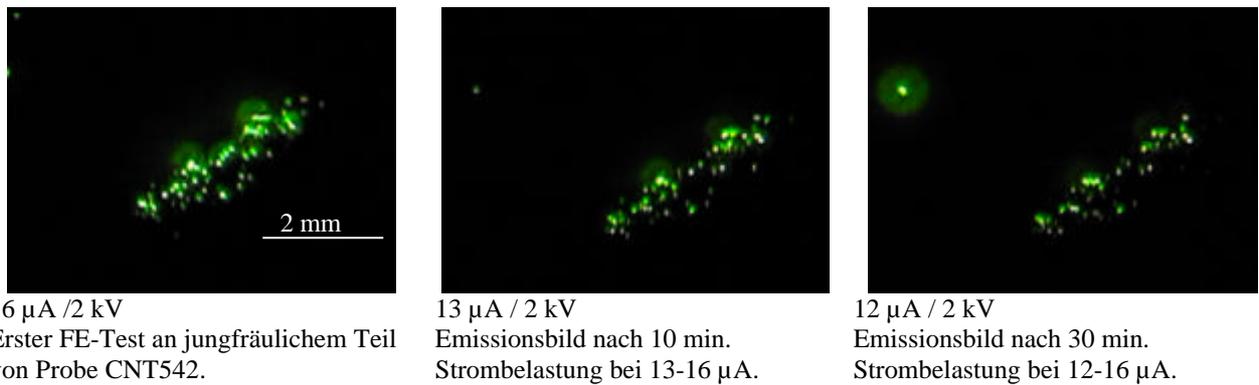
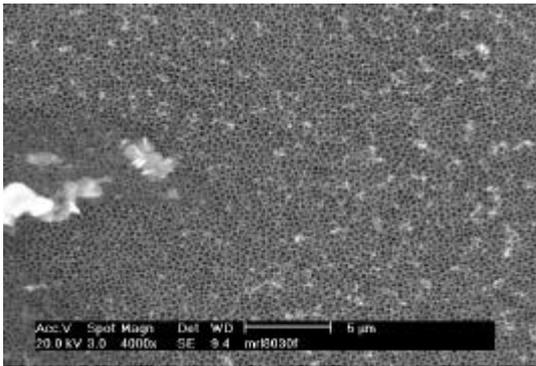


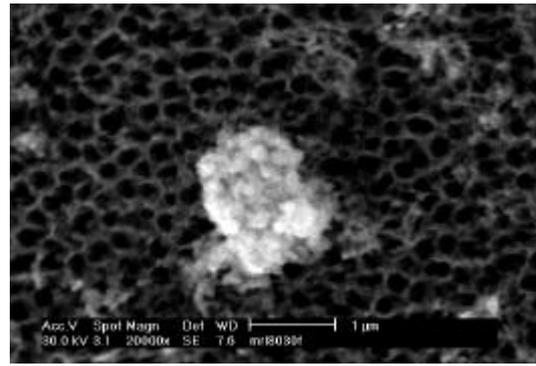
Abb. 7-28 : FE-Tests in der IMLS mit 600 μm Elektrodenabstand und $p = 1,1 \cdot 10^{-6}$ mbar an Probe CNT542.

Abb. 7-28 zeigt das Emissionsbild von Probe CNT542 bei dem gleichen Extraktionsfeld wie in Abb. 7-27 für Probe CNT541 dargestellt. Die Emitteranzahldichte bei 3,3 V/ μm beträgt 480/ cm^2 . Auf der Abgasseite wachsen offensichtlich wesentlich weniger emittierende Nanoröhren als auf der mit zusätzlichem AIO-verschlossenen Seite der Probe. Allerdings beschränkt sich das Wachstum auch bei verschlossener Matrix nicht, wie gewünscht, auf die Gaszuführungsseite. Dies ist ein weiterer Hinweis auf durch das verschlossene Templat hervorgerufene Verwirbelungen des Gasstroms bei der Deposition, die sowohl für eine Deposition von CNTs auf der Probenrückseite als auch für die zuvor beschriebene inhomogene Deposition auf der Vorderseite verantwortlich sein können.

Probe CNT78 wurde, wie zuvor im Text erläutert, mit einem Aufdampfverfahren mit zusätzlichem AIO beladen. Die Darstellung der CNTs erfolgte wiederum ohne den Einsatz von zusätzlichem Decacyclen. Die resultierende Oberflächenmorphologie nach der CNT Deposition wurde im hochauflösenden externen SEM untersucht. In Abb. 7-29a ist ein Übersichtphoto eines ca. 30 μm großen Ausschnitts der Probenoberfläche abgebildet. Neben der schon bekannten Struktur des Templats mit seinen 200 nm großen Löchern ist zu erkennen, dass große Teile der Oberfläche mit flockenartigen Partikeln von 0,1 bis 1 μm Größe übersät sind. Im linken Bereich von Abb. 7-29a sind in Verbindung mit einer teilweise mit AIO benetzten Oberfläche auch bis zu 8 μm Strukturen zu erkennen, die allerdings nur sehr vereinzelt auftreten. Die Poren des Templats sind größtenteils offen geblieben.

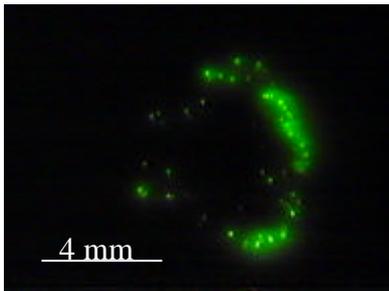
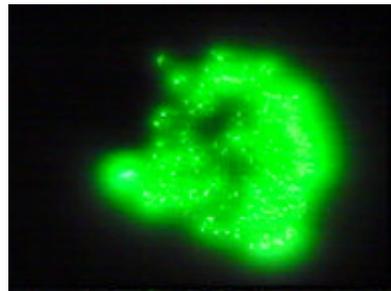


a : Übersichtsbild von typischer Oberflächenmorphologie.

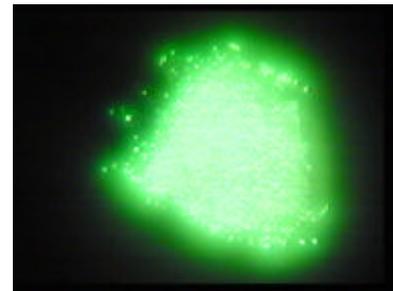


b :Einzelnes µm-großes AlO-Partikel.

Abb. 7-29 a-b : SEM-Photos von mit Bedampfungsverfahren behandelter Probe CNT78.

300 µA / 1,8 kV
Erster FE-Test an jungfräulichem
Teil von Probe CNT78.

600 µA / 2 kV

850 µA / 2,12 kV
Nach Stromkonditionieren für
10 min. bei 600 µA.Abb. 7-30 a-c : Emissionsbilder in der IMLS von Probe CNT78 bei $p = 4 \cdot 10^{-7}$ mbar und 400 µm Elektrodenabstand.

Ein typisches Partikel von ca. 1 µm Größe ist in Abb. 7-29b dargestellt. Es weist eine flockenartige Struktur auf und wird im SEM, wie auch die Partikel im rechten Bild, deutlich heller dargestellt als die übrigen Strukturen. Der höhere Sekundärelektronenfaktor und die Struktur der Partikel weisen darauf hin, dass es sich um AlO-Partikel handelt, die sich während des Aufdampfprozesses gebildet haben. Dafür spricht auch, dass im Bereich besonders großer Partikel die Oberfläche teilweise verschlossen ist. Aufliegende Kohlenstoffstrukturen, wie sie auf Probe CNT17 mittels EDX eindeutig identifiziert werden konnten, zeigten eher schicht- oder fadenartige Strukturen, wie sie für Graphitteilchen oder Nanoröhren auftreten. Im Rahmen der SEM-Untersuchungen an Probe CNT78 stand das EDX nicht mehr zur Verfügung.

Erste FE-Tests an Probe CNT78 wurden in der IMLS durchgeführt. In Abb. 7-30 a-c sind die Emissionsbilder bei steigender Extraktionsspannung dargestellt. Im Vergleich zu den Proben, deren Templat mit dem Pipettenverfahren behandelt wurden, treten mit 4,5 V/µm die ersten Emitter erst bei ca. 50 % höheren Feldstärken auf. Die in Abb. 7-30a sichtbaren Emitter befinden sich im Randbereich der Probe, was durch die zusätzliche Feldüberhöhung im Kantenbereich zu erklären ist. Mit Erhöhung der Extraktionsspannung auf 2 kV beginnt auch der zentrale Bereich der Probe zu emittieren, wobei die stärksten Emitter im Randbereich langsam stromkonditioniert werden. Dieses langsame Konditionieren, d.h. Abbrennen der stärksten Emitter, ermöglicht nach etwa 10 min. einen weiteren Anstieg der Extraktionsspannung auf 2,12 kV. Die leuchtende Fläche in Abb. 7-30c entspricht exakt der Probenform. Man erkennt ein uniformes helles Emissionsbild, bei dem einzelne Emitter weder von der CCD-Kamera noch mit bloßem Auge voneinander zu unterscheiden sind.

Probe CNT78 weist als erste der entwickelten templatgestützten CNT-Materialien eine exzellente laterale Emissionshomogenität bei 5,3 V/ μm auf. Die exakte Emitteranzahldichte lässt sich an den in Abb. 7-30 a-c gezeigten Emissionsbildern nur abschätzen. Das Emissionsbild ist im Gegensatz zu denen der zuvor untersuchten Proben stabil, d.h. Veränderungen der lateralen Emissionsverteilung wurden nicht beobachtet. Die entsprechende Strom-Spannungscharakteristik ist in Abb. 7-31a/b in logarithmischer und FN-Darstellung abgebildet. In der linken Abbildung ist zu erkennen, dass die Stromwerte für die mit roten Kreisen dargestellte Neukurve unterhalb von 2 kV etwas oberhalb der entsprechenden Kurven für die bereits konditionierte Probe liegen. Hier spiegelt sich das Abbrennen der stärksten Emitter wider, wie es auch anhand der Leuchtbilder zu erkennen ist.

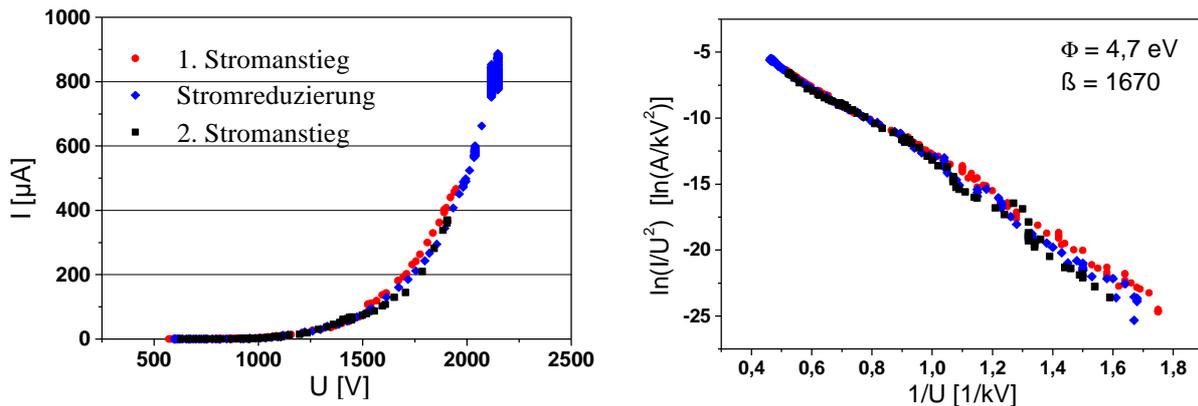


Abb. 7-31: Integrale $I(U)$ -Messung an Probe CNT78 in der IMLS in logarithmischer (links) und FN-Darstellung (rechts) bei 400 μm Elektrodenabstand und einer effektiv emittierenden Probenfläche von ca. 0,16 cm^2 .

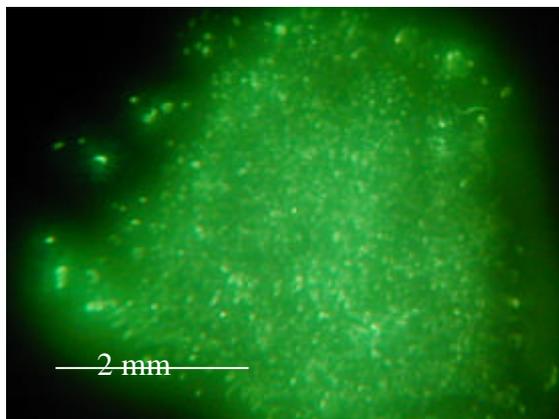


Abb. 7-32 : Emissionsbild von Probe CNT78 in der IMLS bei 2,1 kV, 800 μA und 400 μm Elektrodenabstand mit Verwendung eines Graufilters mit 10 % Lichttransparenz vor der CCD-Kamera.

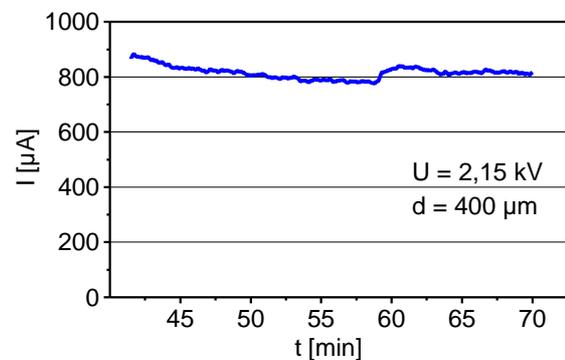


Abb. 7-33 : Stromstabilitätstest in der IMLS bei $4 \cdot 10^{-7}$ mbar an Probe CNT78 im Anschluss an die Konditionierung bei $I(U)$ -Tests und Leuchtbilduntersuchungen.

Die FN-Kurve ist insbesondere im Bereich oberhalb von 1,25 kV und 20 μA linear. Es sind keine Sättigungseffekte im Hochstrombereich zu erkennen, wie sie bei anderen Proben an Einzelemittlern im Strombereich zwischen 100 nA und 1 μA aufgetreten sind. Nach der anfänglichen Konditionierung werden die $I(U)$ -Kennlinien reproduzierbar in beiden Richtungen durchlaufen. Unterhalb von 1 kV tragen nur einige wenige Emitter zur Gesamtemission bei und entsprechend größer sind die Schwankungen des Emissionsstromes.

Zur Bestimmung der Emitteranzahldichte wurde die CCD-Kamera mit einem zusätzlichen Graufilter mit 10 % Lichtdurchlässigkeit versehen. Abb. 7-32 zeigt eine entsprechend gemachte Aufnahme, in der man einzelne Lichtpunkte verschiedener Leuchtstärke voneinander unterscheiden kann. Die Emitteranzahldichte erreicht mit $8.000/\text{cm}^2$ bei $5,25 \text{ V}/\mu\text{m}$ den mit Abstand höchsten in der IMLS gemessenen Wert. Bei der gegebenen Auflösung ist eine Unterstruktur bei den stärkeren Emittern nicht auszuschließen, was die Anzahldichte weiter erhöhen würde. Die Probe erzielt eine Stromdichte von $6 \text{ mA}/\text{cm}^2$. Bei der vorliegenden Probenfläche von $0,16 \text{ cm}^2$ würde bei Gleichverteilung des Stromes über alle Emissionsstellen jeder Emitter mit einem Strom von $0,65 \mu\text{A}$ belastet, was sehr nahe am Stromlimit von $1\text{-}5 \mu\text{A}$ für die Einzelemitter liegt. Entsprechende Untersuchungen im FERM sind in Abb. 7-34 dargestellt und werden später in diesem Abschnitt näher erläutert. Da die einzelnen Leuchtpunkte unterschiedlich hell sind und offensichtlich von unterschiedlich großen Strömen angeregt werden, findet sich auch hier ein deutlicher Hinweis auf eine Unterstruktur der stärksten Leuchtpunkte. So können auch Emissionsströme von lokal deutlich über $1 \mu\text{A}$ erklärt werden, die sonst zur Zerstörung von einzelnen CNTs führen würden.

Die Emitteranzahldichte und die benötigten Feldstärken für Probe CNT78 lassen sie für Anwendungen interessant erscheinen. Abb. 7-33 zeigt ein $I(t)$ -Messung oberhalb von $5 \text{ mA}/\text{cm}^2$, die im Anschluss an die zuvor beschriebenen Emissionstests gemacht wurde. Die Probe wurde vor diesem Test etwa für 42 min. bei verschiedenen Stromstärken bis $900 \mu\text{A}$ konditioniert. Die Stromschwankungen liegen in einem Zeitraum von 30 min. unter 10 %, wobei, abgesehen von einer leichten Abschwächung am Anfang des Tests, keine Tendenz zu höheren oder niedrigeren Strömen zu erkennen ist. Für den Test wurden keine Vorwiderstände verwendet, wie es bei vielen anderen Kathoden erforderlich ist, um den integralen Emissionsstrom zu stabilisieren. Probe CNT78 zeigt aber auch ohne diese Stabilisierung auf der gegebenen Zeitskala eine ausgezeichnete Stabilität, die den Einsatz solcher Widerstände und den damit verbundenen Leistungsverlust überflüssig macht. In Kap. 7.6 wird im Rahmen der Vorstellung eines Lichtdemonstrators auch die Stabilität der Kathode bei Drücken von $p > 10^{-6} \text{ mbar}$ demonstriert.

Im FERM wurde an Probe CNT78 mittels eines Spannungsscans eine moderate Emitteranzahldichte von $30.000/\text{cm}^2$ für lokale Felder $E < 50 \text{ V}/\mu\text{m}$ bestimmt. Beim I-mapping ohne Spannungsregelung wurden, in Übereinstimmung mit den Messungen in der IMLS, $7.500 \text{ Emitter}/\text{cm}^2$ nachgewiesen. Der verhältnismäßig kleine Faktor 4, zwischen den im U-map und in der IMLS ermittelten Emitteranzahldichten, demonstriert die Homogenität der gewachsenen CNT-Strukturen, da mindestens 25 % der potentiellen Emitter (U-map) tatsächlich zum integralen Emissionsstrom beitragen (IMLS). Wichtig ist, dass es bei einem Scanabstand von weniger als $20 \mu\text{m}$ zu keinen Kurzschlüssen zwischen den Elektroden gekommen ist. Es treten also keine unerwünschten weit herauswachsende Strukturen auf. $I(U)$ -Tests an Einzelemittern zeigen nach einer Konditionierung lineares FN-Verhalten, wobei es im Strombereich von $50\text{-}200 \text{ nA}$ in ca. 75 % der Fälle zu einer Abschwächung der Emission kommt. In Abb. 7-34 ist zu erkennen, wie diese Konditionierung zu einer Stabilisierung des Emissionsstromes führt. Dieses Konditionierungsverhalten entspricht dem, was auch in der IMLS gemessen wurde, als durch langsames kontrolliertes Abbrennen der stärksten Emitter die Emission homogenisiert und stabilisiert werden konnte. Die Strombelastbarkeit einzelner Emissionsstellen liegt schließlich

zwischen $1 \mu\text{A}$ und $5 \mu\text{A}$. Eine Aktivierung oder bi- bzw. multistabile Emittoren wurden auf Probe CNT78 nicht nachgewiesen.

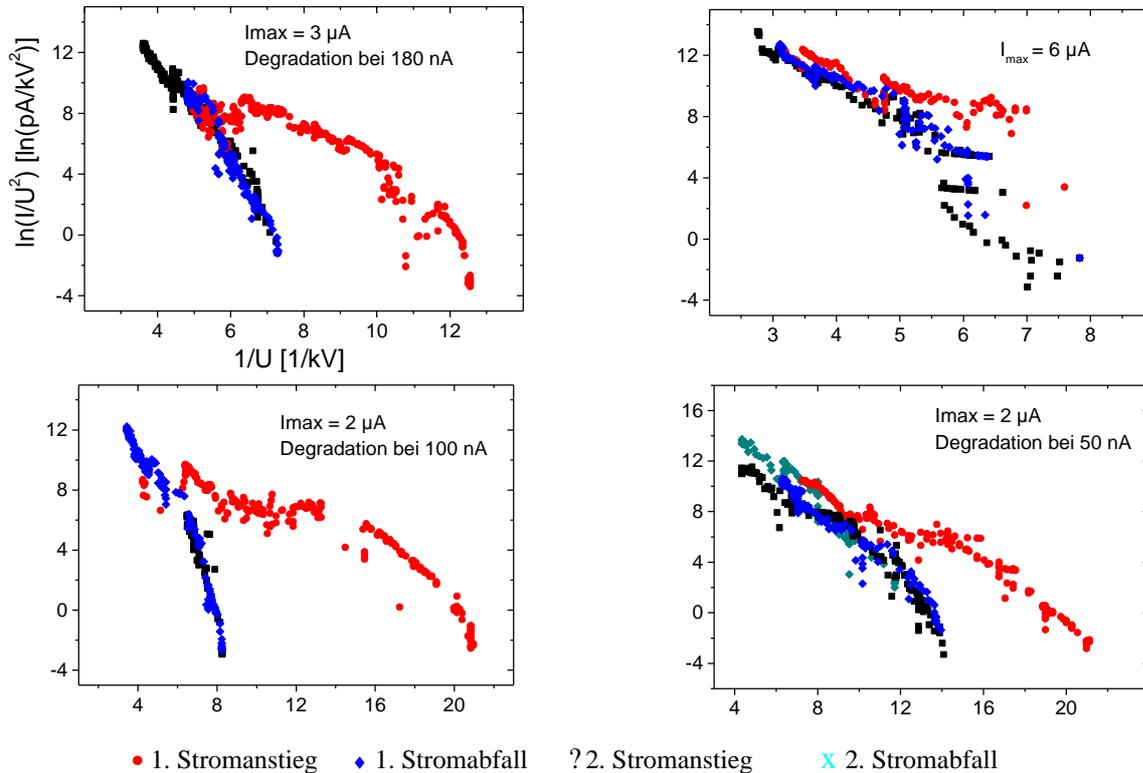


Abb. 7-34 : $I(U)$ -Kennlinien von Einzelemittoren auf Probe CNT78 in Fowler-Nordheim Darstellung. Alle Emissionsstellen wurden in ca. $8 \mu\text{m}$ Elektrodenabstand mit einer $\varnothing 15 \mu\text{m}$ Wolframanode untersucht.

Neben der Bestimmung der Emissionsparameter stellt sich bei Probe CNT78 die Frage nach dem Ursprung der Emission. Wie auch schon bei den Proben zuvor war es nicht möglich, mit der begrenzten lateralen Auflösung des in-situ SEMs eine direkte Korrelation zwischen Oberflächenmorphologie und einzelnen Emissionsstellen aufzuzeigen. Es wurden im hochauflösenden SEM Aufnahmen gemacht, um ein repräsentatives Bild über die Oberflächenbeschaffenheit zu erhalten. In Abb. 7-35 sind zwei SEM-Photos mit den dazugehörigen Ausschnittsvergrößerungen auf der rechten Seite abgebildet. In den Vergrößerungen sind die fadenartigen CNTs zu erkennen, deren Durchmesser anhand der Abbildungen mit etwa 20 nm abgeschätzt werden kann. Dabei handelt es sich um einen typischen Wert, wie er für mehrwandige Nanoröhren auftritt. Die SEM-Bilder auf der linken Seite zeigen einen ca. $8 \cdot 6 \mu\text{m}^2$ großen Ausschnitt. Auf einer solchen Fläche befinden sich durchschnittlich 4-5 im SEM sichtbare CNTs, was eine Anzahldichte von ca. $10^7/\text{cm}^2$ ergibt. Offensichtlich trägt nur ein Bruchteil der vorhandenen CNTs zur Emission bei, was mit der starken Abhängigkeit des Feldüberhöhungsfaktors nicht nur von der Länge, sondern auch von der Orientierung der Nanoröhren auf der Oberfläche erklärt werden kann.

Zudem ist auf den Bildern ein Zusammenhang zwischen dem Nanoröhrenwachstum und den zusätzlich angelagerten AIO-Partikeln zu erkennen. Über die gesamte Probenoberfläche enden fast alle sichtbaren CNTs in einem im SEM heller erscheinenden AIO-Partikel. Die CNTs scheinen bevorzugt an diesen ausgewiesenen Punkten zu wachsen und dort einen ausreichend festen Halt zu finden. Während der FE-Tests gab es keine Hinweise auf sich ablösende oder mechanisch instabile CNTs. Die hohe Dichte der elektrisch leitenden Strukturen auf der Oberfläche beweist auch, dass

die Emission ausschließlich aus aufgewachsenen Kohlenstoffstrukturen und nicht aus den darunterliegenden 200 nm großen Löchern erfolgt. Bei Elektrodenkontakt im FERM konnten im Fall stark emittierender Proben keine elektrisch isolierenden oder halbleitenden Stellen detektiert werden. Es kam in jedem Fall sofort zum Kurzschluss.

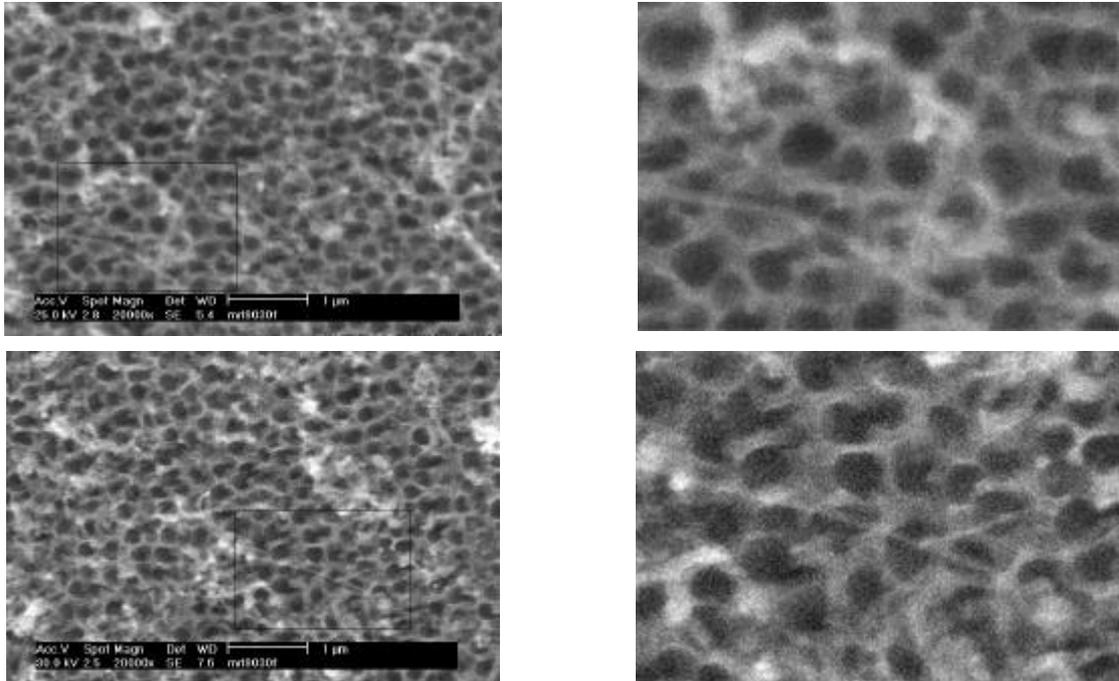


Abb. 7-35 : Repräsentative hochauflösende SEM-Photos von Probe CNT78 (links) und dazugehörige Ausschnittsvergrößerungen mit gut sichtbaren aufliegenden Nanoröhren (rechts). Die schwarzen Rechtecke in den linken Bildern beschreiben den daneben vergrößert dargestellten Ausschnitt.

7.6 Lichtquellendemonstrator

Zur Demonstration einer möglichen Anwendung wurde ein Lichtquellendemonstrator für den späteren mobilen Einsatz entwickelt. Abb. 7-36a zeigt den inneren Aufbau des geöffneten Demonstrators. Unterhalb des in der Mitte oben sichtbaren quadratischen Leuchtschirms befindet sich die auf einem Aluminiumstempel befestigte CNT-Kathode. Wie bei der IMLS wurde auf den Einsatz von Abstandsfolien zwischen den Elektroden verzichtet. Die Elektrodenausrichtung und deren Abstand kann mit Hilfe der drei Justiermutter, die auf drei vertikal ausgerichteten Gewindestangen montiert sind, eingestellt werden. Die Elektrodenausrichtung kann unterhalb des Leuchtschirms nur optisch kontrolliert werden, wodurch die Genauigkeit auf ca. 100 µm begrenzt ist. Abb. 7-36b zeigt den vollständig zusammengesetzten Demonstrator mit einem Sichtfenster im oberen CF40-Flansch. Im hinteren Bereich ist ein herkömmliches Ventil zu sehen, an dem ein geeigneter Pumpstand ($p \sim 10^{-7}$ mbar) angeschlossen werden kann. Im evakuierten Zustand wird das Ventil geschlossen, wobei sich der Basisdruck im Demonstrator nach einigen Stunden bei ca. 10^{-5} mbar stabilisiert. Am unteren CF40-Flansch befindet sich eine zweipolige Hochspannungsdurchführung zum Anschluss an eine geeignete Spannungsquelle. Der Einsatz einer 12V-Batterie und eines geeigneten Hochspannungswandlers für den mobilen Betrieb ist geplant.



a : Innenaufbau auf CF40-Flansch mit Teflonhaltern und quadratischem Leuchtschirm (oben).



b : Zusammengesetzter Demonstrator mit Sichtfenster und Ventil (hinten).

Abb. 7-36 a-b : Photos von Lichtquellendemonstrator mit CNT-Kathode.

Als Kathode wurde ein bisher nicht charakterisiertes Teilstück von Probe CNT78 verwendet. Das Emissionsbild in Abb. 7-38 spiegelt exakt die Probenform wider. Die benötigte Extraktionsspannung entspricht mit 1,9 kV bei ca. 500 μm Elektrodenabstand den Werten, die an einem ersten Probenstück in der IMLS gewonnen wurden. Der Lichtquellendemonstrator liefert bei einer Leistung von weniger als 2 W auf einer Fläche von ca. $2 \times 8 \text{ mm}^2$ ein helles Bild, das von der CCD-Kamera mit der gegebenen Optik auch bei der kleinsten Blende nicht mehr ohne Überblendungen aufgelöst werden kann. Die Probe erreicht, wie auch das Vergleichsstück, das zuvor in der IMLS untersucht wurde, eine Stromdichte von ca. 6 mA/cm^2 .

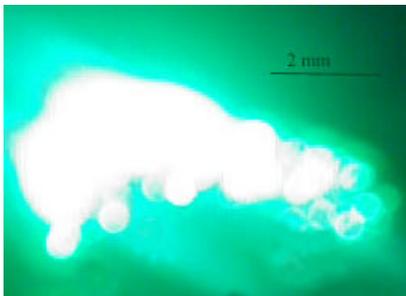


Abb. 7-38: Emissionsbild eines Teilstücks von Probe CNT78 im Lichtquellendemonstrator bei 1,9 kV / 850 μA und 500 μm Elektrodenabstand.

7.7 Zusammenfassung und Bewertung

Durch Variation der Depositionsarten und -parameter konnten die Emissionseigenschaften von templatgestützten CNT-Kathoden systematisch verbessert werden. Es wurden insgesamt dreizehn unterschiedlich generierte Proben untersucht.

Mit der Pyrolyse von Propylen ist es zunächst gelungen, die Poren der Template gleichmäßig mit CNTs zu füllen. Durch die elektrostatische Abschirmung der Nanoröhren untereinander und die damit verbundene Reduktion der lokalen Feldüberhöhung konnten allerdings keine ausreichenden mikroskopischen Feldstärken erreicht werden [140]. FE bei Feldstärken unterhalb von $50 \text{ V}/\mu\text{m}$ trat jeweils nur an Probenkanten oder Defektstrukturen auf. Durch die Reduktion der Anzahl und der Größe der Löcher in der Matrix könnte dieses Problem gelöst werden. Bei einer Lochgröße von 20 nm und einer regelmäßigen Matrix von Löchern in jeweils $10 \mu\text{m}$ Abstand könnten β -Werte um 1000 erreicht werden [23]. Template mit 20 nm Lochdurchmesser sind zwar erhältlich, diese weisen jedoch, ähnlich wie die hier verwendeten Anodisc Membranen, eine dichte Lochmatrix auf. Durch integrale, zufällige Verfahren, wie z.B. dem Verschließen von Löchern mit zusätzlichem AlO, ist eine regelmäßige Verteilung von verbleibenden offenen Poren nicht zu erreichen. Um mit der Pyrolyse von Propylen kalte Kathoden mit ausreichender Feldüberhöhung zu generieren, müssen neue Template mit optimierten geometrischen Eigenschaften entwickelt werden.

Bei der Darstellung von CNTs durch die Pyrolyse von Ferrocen wurden im Wesentlichen zwei Parameter variiert. Zunächst konnte ein deutlicher Anstieg der Emitteranzahldichte mit steigendem Ferrocengehalt in einer Probenserie nachgewiesen werden. Die FE-Eigenschaften konnten allerdings nicht von einer Probenserie zur nächsten reproduziert werden. Als Ursache wurde das schwer zu regelnde Verhältnis von sublimierten Precursor zu Decacyclen erkannt, was zum anschließenden Verzicht auf die Verwendung von Decacyclen führte. Durch die damit verbundene Steigerung des Verhältnisses von Eisen zu Kohlenstoff um einen Faktor 3 erhöhte sich auch die Nukleationsdichte der CNTs. Im Gegensatz zu den mit der Pyrolyse von Propen dargestellten Proben wuchsen die CNTs bevorzugt auf der Probenoberfläche. Durch die Präparation der Oberfläche durch zusätzliches Deponieren von AlO konnte das Wachstum der CNTs weiter optimiert werden. Das Auftragen eines AlO-Vorläufers mit einer Pipette führte zur unerwünschten Rissbildung in der Oberfläche und lokal variierenden und zeitlich instabilen Emissionseigenschaften.

Durch ein Aufdampfverfahren konnten μm -große AlO-Partikel auf der Probenoberfläche generiert werden, um den CNTs zusätzliche Haftzentren anzubieten. Durch hochauflösende SEM-Bilder konnte das bevorzugte Wachstum der CNTs an diesen Stellen belegt werden. Die mit der IMLS ermittelte Einsatzfeldstärke E (1nA) betrug zunächst $1,4 \text{ V}/\mu\text{m}$. Dieser Wert der Einsatzfeldstärke wird in der Literatur häufig als Richtwert für die Emissionsstärke angeführt [141,142,143]. Ein Vergleich von flächigen kalten Kathoden auf Basis dieses Wertes ist problematisch, da er lediglich die Emission eines oder weniger besonders starker Emitter beschreibt, die, um eine lateral homogene Emission zu erhalten, durch Stromkonditionieren abgebrannt werden müssen. Die Angabe der Einsatzfeldstärke einer jungfräulichen Probe ist somit nur in Verbindung mit der Darstellung der lateralen Verteilung der Emission sinnvoll. Für eine vollständige Beschreibung der

FE-Eigenschaften müssen die verwendete Feldstärke, die Stromdichte, die I(U)-Kennlinie, die Emitteranzahldichte und ein repräsentatives Leuchtbild der lateralen Emissionsverteilung veröffentlicht werden. Um die Qualität von Proben seriös beurteilen zu können, stehen folgerichtig nur Veröffentlichungen mit der vollständigen Angabe aller oder eindeutigen Beschreibung der Herkunft einzelner Parameter zur Verfügung. Zusätzliche Informationen über Einzelemissionsstellen, die in Wuppertal mit dem FERM gewonnen wurden, sind ebenfalls für Vergleiche schwer zu verwenden, da anderen Forschungsgruppen nur eine der IMLS vergleichbare Messtechnik zur Verfügung steht.

Ein Vergleich der in Wuppertal gemessenen Stromdichte von $J_{\max} = 6 \text{ mA/cm}^2$ mit Literaturwerten [Abb. 7-37] demonstriert die Leistungsfähigkeit der entwickelten kalten Kathode. Um eine Zerstörung der Probe zu vermeiden, wurde der Strom auf den angegebenen Wert begrenzt und stellt somit lediglich eine untere Grenze dar. Das Emissionsbild auf dem Leuchtschirm ist stabil und die Emission ist mit einer Emitteranzahldichte $n(5 \text{ V}/\mu\text{m}) > 8.000/\text{cm}^2$ uniform. Diese Homogenität konnte bei den meisten Vergleichswerten in Abb. 7-37 nicht anhand von Leuchtbildern demonstriert werden, wobei auch auf die Angabe von Emitteranzahldichten teilweise verzichtet wurde.

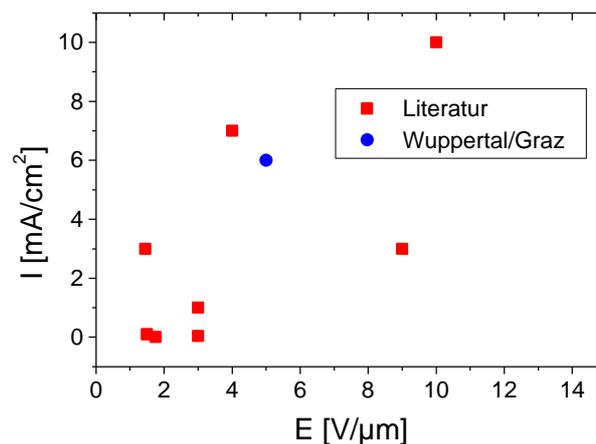


Abb. 7-37 : Vergleich der reproduzierbar erreichbaren Stromdichten von flächigen kalten Kathoden auf CNT-Basis. Die Literaturwerte enthalten zu einem großen Teil keine Angaben über die laterale Homogenität der Emission [17,107,114,124,133,206].

Als Emissionsstellen konnten anhand von hochauflösenden SEM-Bildern eindeutig auf der Oberfläche aufliegende Nanoröhren identifiziert werden, wie es auch für alle angegebenen Vergleichsproben der Fall ist. Eine Emission aus den in den Löchern des Templates gewachsenen CNTs ist nicht möglich, da diese durch die aufliegenden CNTs elektrisch abgeschirmt werden und damit in einem feldfreien Bereich liegen. Eine exzellente Stabilität der CNTs für 1h konnte bei 6 mA/cm^2 und $p = 10^{-6} \text{ mbar}$ nachgewiesen werden. Für Anwendungen muss noch die Langzeitstabilität der Emission bei ca. $0,1\text{-}1 \text{ mA/cm}^2$ nachgewiesen werden, wie sie schon für vergleichbare freistehende CNTs bei $0,4 \text{ mA/cm}^2$ und 10^{-7} mbar gezeigt werden konnte [127].

Zusammenfassung

Die Schwerpunkte der vorliegenden Arbeit liegen in der Entwicklung und Charakterisierung von kalten Kathoden und der Weiterentwicklung der dafür benötigten Messtechniken.

Es wurde eine integrale Messanordnung mit einem fluoreszierenden Schirm entwickelt und in eine HV-Kammer integriert. Das erzeugte Leuchtbild gibt innerhalb kürzester Zeit einen Überblick über die FE-Charakteristik einzelner Proben. Mit dieser Anlage sind in Wuppertal erstmals zeitlich aufgelöste flächige FE-Tests an Kathoden bis 3 cm Größe möglich. Die erreichte laterale Auflösung ermöglicht die Beurteilung der Eignung von Kathoden für FEDs und Lichtquellen. Der zeitliche Verlauf einer Emissionsverteilung kann mittels Videoaufnahmen und der automatisierten I(U)-Messung über beliebige Zeiträume lückenlos dokumentiert werden. Durch die gezielte Weiterentwicklung eines zunächst verwendeten Prototypen wurden Probleme, wie Überschläge an Isolatoren in Kathodennähe und die mangelnde Kontrolle des Elektrodenabstands und -tilts, gelöst. Die entwickelte Software ist auch zu der Hardware des FERM kompatibel und wurde auch dort testweise eingesetzt. Der im Betrieb frei verstellbare Elektrodenabstand erlaubt die in-situ-Anpassung der Elektrodengeometrie an die jeweiligen Emissionsbedingungen. Insbesondere das flächige Strom-Konditionieren, wie es im FERM nicht möglich ist, führte zur deutlichen Verbesserung der Emissionsuniformität von einzelnen kalten Kathoden. Die Entwicklung der IMLS, die auch zeitlich parallel zum FERM betrieben werden kann, führte zu einer deutlichen Steigerung der Messkapazität im FE-Labor. Die Leistungsfähigkeit der Anlage konnte an flächigen CNT-Kathoden eindrucksvoll demonstriert werden.

An das FERM wurde zusätzlich zum herkömmlichen Amperemeter ein Signalanalysator angeschlossen, der FE-Tests mit gesteigerter Zeitauflösung ermöglicht. Der Signaleingang wurde mit einer zusätzlichen Schaltung zum Schutz vor Überspannung durch Vakuumentladungen zwischen den Elektroden versehen. Insgesamt wurde eine Zeitauflösung von ca. 1 ms für Ströme von mindestens 1 nA erreicht. Es konnten so an verschiedenen Kathoden Instabilitäten des Emissionsstromes nachgewiesen werden, die bei der herkömmlichen Messtechnik unerkant geblieben wären. Folgerichtig müssen zahlreiche Bewertungen, die in der Literatur zur Stromstabilität von Kathoden angegeben sind [201], neu beurteilt werden.

Der erste experimentelle Teil beschäftigt sich mit der Entwicklung von Tipemittern für die Mehrstrahl-Elektronenlithographie. Dabei standen insbesondere die Zuverlässigkeit, Uniformität und Stabilität einzelner FE-Arrays im Mittelpunkt. Es wurden reine n- und p-dotierte Si-Spitzen und Si-Spitzen mit unterschiedlichen Metallbeschichtungen (W, Pt, Cr) vergleichend untersucht. Die Verwendung von freistehenden Emittern ohne Extraktionselektrode, wie sie nur in Rastermikroskopen wie dem FERM einzeln untersucht werden können, ermöglichte die Herstellung und Charakterisierung von hunderten von Einzelemittern. Generell setzte die FE bei allen Proben bei moderaten Feldstärken ein, die eine zuverlässige Ansteuerung der Spitzen bei ausreichend kleinen Extraktionsspannungen gewährleistet. Für Proben, die zusätzlich mit dem hochauflösenden SEM untersucht wurden, konnte eine ausgezeichnete Korrelation der erwarteten und der im FERM bestimmten Einsatzfeldstärken nachgewiesen werden.

Reine Siliziumspitzen zeigten unabhängig von der Dotierungsart bei den niedrigsten Feldstärken FE. Allerdings war die FE-Stärke der Arrays nicht uniform. Nur etwa die Hälfte der Spitzen konnte

zur Emission gebracht werden. Diese Schwankungen sind typisch für eine variierende Oxidation der Oberfläche, wie sie nach dem Transport der Proben an Luft auftritt. Verfahren zur Entfernung solcher Oxidschichten sind aus technischen Gründen nicht mit der geplanten Anwendung kompatibel. Alle unbeschichteten Si-Spitzen, die zur Emission gebracht werden konnten, zeigten eine ausreichende Stromtragfähigkeit. An n-dotiertem Silizium konnte anhand der linearen FN-Kennlinien eine Emission aus Zuständen im Leitungsband indirekt nachgewiesen werden. Die FN-Kurven wurden reversibel durchlaufen und zeigten keine Hysterese. Es wurden auch keine kathodeninitiierten Vakuumentladungen im geforderten Strombereich festgestellt. In einer Vielzahl der Fälle trat allerdings ein Zweipiegelstoßbrauschen des Stromes bei fester Extraktionsspannung auf, das auch durch gezieltes Konditionieren bei höheren Strömen nicht zuverlässig unterdrückt werden konnte. Auch der spontane Abfall des Emissionsstromes um fast eine Größenordnung für wenige ms wurde beobachtet.

Si-Spitzen mit p-Dotierung zeigten aufgrund der Oxidation der Oberfläche ebenfalls keine uniforme FE aus einem 5x5 Array. Die I(U)-Kennlinien waren in FN-Darstellung über weite Bereiche nicht linear. Für kleine Ströme bis zu einigen nA wurden lineare FN-Kennlinien nachgewiesen. Oberhalb dieses Wertes trat eine Sättigung des FE-Stromes in der I(U)-Kennlinie auf. Die Ausbildung eines solchen Plateaus stand immer in Verbindung mit einer stark verbesserten Stromstabilität, die den Anforderungen an die geplante Anwendung genügt. Als Ursache für die Sättigung des Stromes konnte die Ausbildung einer ladungsträgerverarmten Zone unterhalb der Emissionsoberfläche nachgewiesen werden. Die FE-Kathode wird dabei zum photosensitiven Bauelement. Durch die Bestrahlung mit sichtbarem Licht konnten im Plateaubereich Elektronen ins Leitungsband angeregt werden, was zu einer Steigerung der Emission um fast eine Größenordnung mit nach wie vor sehr stabilen FE-Eigenschaften führte. Für Ströme unterhalb des Plateaus ist dagegen kein Einfluss von sichtbarem Licht nachweisbar. So konnte die direkte Emission von Elektronen ins Vakuum durch den Photoeffekt ausgeschlossen werden. Unabhängig von der Bestrahlung mit Licht kommt es bei weiterer Erhöhung der Extraktionsspannung schließlich zu einer feldinduzierten Ladungsträgerionisation. Der FE-Strom steigt gemäß den zusätzlich zur Verfügung stehenden freien Ladungsträgern weiter an.

Durch die Beschichtung von Si-Spitzen beider Dotierungen mit Metall konnte Uniformität der FE auf bis zu 100 % emittierende Spitzen verbessert werden. Im Vergleich zu den unbeschichteten Spitzen verdoppelten sich benötigten Extraktionsspannungen durch die resultierenden vergrößerten Spitzenradien. Diese liegen aber nach wie vor in einem für die Anwendung akzeptablen Bereich. Die FE wird nach einem kleinen, zunächst sehr instabilen Strom durch den Stromfluss selbst stabilisiert. Eine solche Selbstreinigung ist typisch für alle untersuchten metallischen Emitter. Allerdings ist die damit erreichte Stabilisierung der FE noch nicht ausreichend. Trotz der identischen Präparation der Spitzen auf einer Probe traten bei höheren Stromdichten auch an benachbarten Emittern völlig unterschiedliche Konditionierungseffekte auf. An der Mehrzahl der Emitter trat unabhängig von der Stromstärke ein Mehrpegelstoßbrauschen auf, das die Existenz mehrerer diskreter Emissionszustände dokumentiert. Das Ad- und Desorbieren von Atomen konnte dabei durch das wiederholte Auftreten von Einzelereignissen ausgeschlossen werden. Vielmehr treten alternierende Emissionszustände einzelner Adsorbatatome auf. Dies konnte an einzelnen Spitzen durch alternierende Steigungen in den FN-Plots und unrealistisch hohe β_{FN} -Werte

nachgewiesen werden. Diese treten beim resonanten Tunneln von Elektronen durch zusätzliche Oberflächenzustände und durch Veränderungen der Austrittsarbeit durch instabile Dipole an der Oberfläche auf.

Die Metallbeschichtung führte zu einer starken Streuung der Stromtragfähigkeit der Einzelspitzen. Während meist einige μA erreicht werden konnten, wurden einzelne Spitzen schon in dem für die Elektrodenstrahlolithographie relevanten Strombereich von wenigen nA zerstört. Als Ursache kommen eine mangelhafte thermische Ankopplung der Schicht oder mechanische Instabilitäten in Frage. In jedem Fall ist ein Strom-Pulsheizen, wie es für massive Metallspitzen zur Selbstreinigung vorgeschlagen wird, nicht auf metallbeschichtete Si-Spitzen anwendbar. Insgesamt zeigten W- und Pt-beschichtete Spitzen eine stabilere Emission als das weichere Cr, das zudem die geringste thermische Leitfähigkeit aufweist.

Die Ergebnisse demonstrieren die Sensitivität der FE aus n-dotiertem Silizium und Metallschichten auf Verunreinigungen der Oberfläche. Die Ausbildung einer ladungsträgerverarmten Zone bei p-Dotierung macht einzelne Emitter dagegen unempfindlich gegen die Ablagerung einzelner Adsorbatatome auf der Oberfläche. Insgesamt steht die gute Stromstabilität p-dotierter Spitzen der besseren FE-Uniformität metallbeschichteter Spitzen gegenüber. Anhand von Simulationsrechnungen wurde gezeigt, dass eine Limitierung des Stromes mit resistiven Bauelementen unterhalb der Kathode zu keiner ausreichenden Stabilisierung des Stromes auf der gewünschten Zeitskala führen kann. Am attraktivsten scheint derzeit der Einsatz von p-dotierten Si-Emittern, da diese zusätzlich auch durch Lichteinstrahlung gesteuert werden können. Für die Anwendung als Kathode in Lithographiesystemen muss eine Möglichkeit gefunden werden, vereinzelt auftretende Oxidschichten in-situ zu entfernen.

Der zweite experimentelle Teil beschäftigt sich mit der Charakterisierung von 30 - 60 μm hohen Spitzenarrays für Anwendungen in Diodenstrukturen. Dabei kamen Si-Spitzen zum Einsatz, die elektrophoretisch mit Nanodiamant oder mittels Magnetronsputterns mit AlN beschichtet wurden. Ziel war es, das teilweise unverstandene Emissionsverhalten solcher Kathoden zu klären.

Die diamantbeschichteten Spitzen zeigten teilweise sehr niedrige Einsatzfeldstärken und die höchsten Stromtragfähigkeiten aller in dieser Arbeit untersuchten Emitter. Der positive Einfluss der extremen Härte und thermischen Leitfähigkeit von Diamant konnte so genutzt werden. Es ist allerdings bekannt, dass solche Arrays keine ausreichende Uniformität der FE aufweisen. Die Kombination aus Raster- und Einzeluntersuchung im FERM und hochauflösenden SEM-Aufnahmen ermöglichte die Korrelation der FE-Charakteristik mit der Spitzenmorphologie an mehr als 100 Spitzen. Dabei konnten die extrem niedrigen Einsatzfeldstärken einiger weniger Spitzen auf die Existenz von Diamant-Mikrospitzen auf der eigentlichen Si-Spitze zurückgeführt werden. Die FE-Stärke der Spitzen konnte in allen Fällen mit der Topographie der Spitze erklärt werden. Elektronische Effekte wie die mögliche negative Elektronenaffinität von Diamant oder Tunnel- oder Hoppingmechanismen der Elektronen durch den Diamant konnten weitgehend ausgeschlossen werden. Mit elektronenspektroskopischen Messungen konnte nachgewiesen werden, dass die Elektronen aus Zuständen nahe der Fermikante stammen und keine Bandverbiegung im Diamant auftritt. Die Beschichtung ist elektrisch leitfähig, wie es mit einer H-Terminierung der Oberfläche erklärt werden kann. Folgerichtig zeigten die Spitzen ein lineares FN-Verhalten. Die Emission

konnte durch gezieltes Stromkonditionieren nach anfänglichen Fluktuationen stabilisiert werden. Die FE-Charakteristik konnte so vollständig erklärt werden. Nanodiamant als Beschichtungsmaterial ist folgerichtig eher für ausgewählte Einzelspitzen in Hochstromanwendungen geeignet als für die Beschichtung ganzer Arrays.

An Arrays aus AlN-beschichteten Spitzen konnten bislang nur nicht reproduzierbare I(U)-Kennlinien nachgewiesen werden, deren Ursprung weitgehend unklar war. Rastermikroskopische Untersuchungen im FERM zeigten für alle verwendeten Schichtdicken eine Verstärkung der FE durch einen lokalen Stromfluss von nur 10 nA pro Spitze. Ein resistives Heizen der zunächst isolierenden oder halbleitenden AlN-Schicht scheint wahrscheinlich, da eine anfängliche Konditionierung bei höheren Strömen zur Zerstörung der Spitzen führte. Ein Nachweis konnte für alle untersuchten Spitzen reproduzierbar im HSEM erbracht werden. Zudem bewirkte auch das Heizen der Probe im in-situ Ofen die gleiche Aktivierung der FE. Eine solche FE-Verstärkung ist über die gemessenen Zeiträume von einigen Tagen irreversibel. Nach der Konditionierung zeigten die meisten Spitzen ein lineares FN-Verhalten und es konnten Ströme bis zu 10 μ A erzielt werden. Das Einschalten der FE von AlN-beschichteten Spitzen ist mit der Bildung von Leitungskanälen verbunden, die anschließend eine metallische Emission ermöglichen.

Der dritte und umfangreichste experimentelle Teil befasst sich mit der Entwicklung templatgestützter CNT-Kathoden für FEDs und Lichtquellen. Elektrisch isolierende Al₂O₃-Template mit 200 nm großen Löchern sollen die CNTs mechanisch stabilisieren. Es wurden zwei unterschiedliche Depositionsverfahren angewendet, die Pyrolyse von Propen in Verbindung mit Nickel als Katalysator und die Pyrolyse von Ferrocen.

Durch die Pyrolyse von Propen konnten die Template vollständig mit CNTs gefüllt werden. Es trat aber nur vereinzelt FE an Fehlstellen auf, die eindeutig im in-situ SEM identifiziert werden konnten. Die regelmäßigen Strukturen führten zur gegenseitigen elektrostatischen Abschirmung der CNTs und damit zu einer unzureichenden Feldüberhöhung. Die Emitteranzahldichten lagen weit unter den Anforderungen.

Durch die gezielte Weiterentwicklung der Pyrolyse von Ferrocen konnten stabile CNTs auf einer rauen Oberfläche aufgewachsen werden. Dabei erwiesen sich zusätzlich auf der Oberfläche aufbrachte AlO-Körner als ideale Nukleationszentren für die CNTs. Die Oberfläche des Templates wird dabei weitgehend von einer Graphitschicht überzogen, die eine elektrisch leitfähige Verbindung aller aufliegenden Strukturen garantiert. TEM Aufnahmen zeigen eine einheitliche Dicke der Nanoröhren von 20 nm und vereinzelt mit eingebaute FE-Nanopartikel. Einzelne CNTs können Ströme bis 5 μ A emittieren, wobei sowohl eine Aktivierung als auch die Degradation der FE durch Stromfluss beobachtet wurde. Durch die mangelhafte Korrelation der Faktoren β_{geo} und β_{FN} konnte indirekt nachgewiesen werden, dass die Austrittsarbeit der CNTs uneinheitlich ist.

Insgesamt zeigte die am besten emittierende Probe eine stabile Emission bis 6 mA/cm² bei 5 V/ μ m unter moderaten HV-Bedingungen in der IMLS. Damit konnte ein Bestwert erreicht werden, der auch die Konstruktion eines Lichtquellendemonstrators ermöglichte.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte eine Vielzahl bislang unverstandener Phänomene der FE erklärt werden. Die hohe Zahl der untersuchten Einzelemissionsstellen ermöglichte eine bisher nicht gekannte statistische Darstellung des Emissionsverhaltens unterschiedlichster Emissionsmaterialien. Mit der Entwicklung der CNT-Kathoden konnte das Forschungsgebiet in Wuppertal neben der Unterdrückung der FE aus Niob für supraleitende Resonatoren auf die Anwendung von kalten Kathoden ausgeweitet werden.

Danksagung

Ich möchte mich bei allen Personen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

An erster Stelle möchte Herrn Prof. Dr. Günter Müller erwähnen, der mit seinem in mich gesetzten Vertrauen diese Arbeit ermöglicht hat. Durch sein unermüdliches Engagement konnten zahlreiche neue Projekte gestartet und finanziert werden. Zudem ermöglichte er es mir, an internationalen Konferenzen teilzunehmen und unsere Beiträge selbstständig zu präsentieren. Dadurch konnte ich internationale Erfahrungen gewinnen, die für eine Promotion keineswegs selbstverständlich sind.

Prof. Dr. Helmut Piel hat die Feldemissionsgruppe ins Leben gerufen und die notwendigen Rahmenbedingungen geschaffen. Dafür gilt ihm mein großer Dank.

Bei meinen weiteren Kollegen möchte ich mich für die Kooperations- und Hilfsbereitschaft bedanken. An erster Stelle möchte ich Frank Kaldasch erwähnen, mit dem die Arbeit im Labor stets kooperativ und freundschaftlich war. Ohne seine Mithilfe im Anschluss an seine Diplomarbeit hätte diese Arbeit in der vorliegenden Form nicht durchgeführt werden können. Bei Dr. Thomas Habermann und Dr. Achim Göhl möchte ich mich für die äußerst umfangreiche Einarbeitung in die Technik des FERMs bedanken. Im Rahmen seiner Diplomarbeit leistete auch Klaus Theunissen einen wichtigen Beitrag zu dieser Arbeit.

Mit seiner unübertroffenen Hilfsbereitschaft und seinem umfangreichen Wissen in der Vakuumtechnik hat sich Jahan Pouryamout unverzichtbar gemacht. Auch über die wissenschaftliche Arbeit hinaus habe ich das Zusammensein mit meinen Kollegen stets genossen.

Die Zusammenarbeit mit unseren Kooperationspartnern habe ich stets als konstruktiv und fair empfunden. Hierfür möchte ich mich bei Prof. J. J. Schneider und Jörg Engstler aus Graz, bei Dr. N. Suetin und seinen Mitarbeitern in Moskau, bei Dr. Dieter Winkler von Integrated Circuit Testing in München und Dr. Henning und seinen Mitarbeitern am Institut für Mikrotechnik in Mainz bedanken.

Meinen Eltern Sieglinde und Rolf möchte ich für die Unterstützung aller Art während des gesamten Studiums und der Promotion danken. Mein Freundeskreis hat mir stets einen sicheren Rückhalt gegeben.

Literatur

- 1 R. W. Wood, *Phys. Rev.* **5**, 1 (1897).
- 2 W. Schottky, *Z. Physik* **14**, 63 (1923).
- 3 R. H. Fowler, L. Nordheim, *Proc. Roy. Soc. London A* **119**, 173 (1928).
- 4 L. Nordheim, *Proc. Roy. Soc. London A* **121**, 626 (1928).
- 5 E. W. Müller, *Z. Physik* **106**, 541 (1937).
- 6 B. Borries, E. Ruska, *Z. techn. Phys.* **20**, 225 (1939).
- 7 R. Haefer, *Z. Physik* **116**, 604 (1940).
- 8 F. M. Charbonnier, C. J. Bennete, L. W. Swanson, *J. Appl. Phys.* **38**, 627 (1967).
- 9 D. Alpert, D. A. Lee, E. M. Lymann, H. E. Tomaschke, *J. Vac. Sci. Techn.* **1**, 35 (1964).
- 10 D. K. Davies, M. A. Biondi, *J. Appl. Phys.* **39**, 2979 (1968).
- 11 E. Mahner, Dissertation, WUB-DIS **95-7**, Universität Wuppertal (1995).
- 12 N. Pupeter, Dissertation, WUB-DIS **96-16**, Universität Wuppertal (1996).
- 13 T. Habermann, Dissertation, WUB-DIS **98-18**, Universität Wuppertal (1999).
- 14 T. Habermann, Diplomarbeit WU-D **95-30**, Universität Wuppertal (1995).
- 15 N. Pupeter, T. Habermann, A. Kirschner, E. Mahner, G. Müller, H. Piel, *Appl. Surf. Sci.* **94/95**, 94 (1996).
- 16 M. Wedel, Diplomarbeit WU-D **97-26**, Universität Wuppertal (1997).
- 17 J. L. Kwo, M. Yokoyama, W. C. Wang, F. Y. Chuang, I. N. Lin, *Diam. Rel. Mat.* **9**, 1270, (2000).
- 18 D. S. Chung, W. B. Choi, J. H. Kang, H. Y. Kim, I. T. Han, Y. S. Park, Y. H. Lee, N. S. Lee, J. E. Jung, J. M. Kim, *J. Vac. Sci. Techn. B* **18**, 1054, (2000).
- 19 Y. Saito, S. Uemura, *Carbon* **38**, 169, (2000).
- 20 H.H. Busta, J. M. Chen, Z. Chen, K. Janson, S. Rizkowski, J Matey, A. Lanzillotto, *Proc.* **14th** IVMC Davis/USA, 9 (2001).
- 21 L. H. Thuesen, 13th IVMC Guangshou/China, 46 (2000).
- 22 S. H. Jo, K. W. Jung, Y. J. Kim, S. H. Ahn, J. H. Kang, H. S. Han, B. G. Lee, J. C. Cha, J. J. Lee, S. Y. Park, C. G. Lee, J. H. You, N. S. Lee, **13th** IVMC Guangshou/China, 31 (2000).
- 23 J.-M. Bonard, N. Weiss, H. Kind, T. Stöckli, L. Forro, K. Kern, A. Chatelain, *Adv. Mat.* **13**, 184, (2001).
- 24 H. H. Busta, A. T. Rakhimov, V. A. Samorodov, B. V. Selznev, N. V. Suetin, A. Silzars, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 3418 (2001).
- 25 H. H. Busta, R. J. Espinosa, A. T. Rakhimov, N. V. Suetin, M. A. Timofeyev, *Solid State Electr.* **45**, 1039 (2001).
- 26 A. Y. Tcherepanov, A. G. Chakhovskoi, V. V. Sharov, *le Vide, les couches minces* **271**, 76 (1994).
- 27 M. W. Geis, J. C. Twichell, N. N. Efremow, K. Krohn, T. M. Lyszczarz, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 2294 (1996).
- 28 M. W. Geis, J. C. Twichell, T. M. Lyszczarz, *J. Vac. Sci. Techn. B* **14**, 2060 (1996).
- 29 K. Okano, S. Koizumi, S. Ravi, P. Silva, G. A. J. Amaratunga, *Nature* **371**, 140 (1996).
- 30 Dissertation WUB-DIS **2000-7**, Achim Göhl, Universität Wuppertal (2000).
- 31 Z.-H. Huang, P. H. Cutler, N. M. Miskovsky, T. E. Sullivan, *J. Vac. Sci. Techn. B* **13**, 526 (1995).
- 32 E. Maillard-Schaller, O. M. Küttel, L. Diederich, L. Schlapbach, V. V. Zhirnov, P. I. Belobrov, *Diam. Rel. Mat.* **8**, 805 (1999).
- 33 C. Wang, A. Garcia, C. Ingram, M. Lake, E. Kordesch, *Electr. Lett.* **27**, 1459 (1991).
- 34 N. S. Xu, Y. Tzeng, R. V. Latham, *J. Phys. D. : Appl. Phys.* **26**, 1776 (1993).
- 35 Diplomarbeit WU-D **00-18**, Frank Kaldasch, Universität Wuppertal (2000).

-
- 36 J. Liu, V. V. Zhirnov, G. J. Wojak, A. F. Myers, W. B. Choi, J. J. Hre, S. D. Wolter, M. T. McClure, B. R. Stoner, J. T. Glass, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 2842 (1994).
- 37 K. Nagaoka, H. Ogawa, N. Arai, S. Uchiyama, T. Yamashita, C. Oshima, S. Otani, *Surf. Sci.* **357-358**, 218 (1996).
- 38 H. Ogawa, N. Arai, K. Nagaoka, S. Uchiyama, T. Yamashita, H. Itoh, C. Oshima, *Surf. Sci.* **357-358**, 371 (1996).
- 39 K. H. Gaukler, R. Speidel, F. Forster, *Optik* **42**, 391 (1975).
- 40 M. W. Geis, J. C. Twichell, J. Macaulay, K. Okano, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 1328 (1995).
- 41 Z.-H. Huang, M. S. Chung, P. H. Cutler, N. M. Miskovsky, T. E. Sullivan, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 1235 (1995).
- 42 P. R. Schwoebel, C. A. Spindt, C. E. Holland, J. A Panitz, *J. Vac. Sci. Techn. B* **19**, 980 (2001).
- 43 V. G. Valeyev, M. J. Hagmann, *J. Vac. Sci. Techn. B* **18**, 1119 (2000).
- 44 K. T. Compton, I. Langmuir, *Phys. Rev.* **2**, 123 (1930).
- 45 J. W. Gadzuk, E. W. Plummer, *Rev. Mod. Phys.* **45**, 487 (1973).
- 46 J. Halbritter, *Appl. Phys. A* **39**, 49 (1986).
- 47 E. A. Litvinov, *IEEE Trans. Elec. Ins.* **20**, 683 (1985).
- 48 R. V. Latham, K. H. Bayliss, B. M. Cox, *J. Phys. D : Appl. Phys.* **19**, 219 (1986).
- 49 C. J. Bennette, L. W. Swanson, F. M. Charbonnier, *J. Appl. Phys.* **38**, 634 (1967).
- 50 G. P. Beukema, *Physica* **61**, 259 (1972).
- 51 W. H. Bennett, *Phys. Rev.* **40**, 416 (1932).
- 52 A. Zeitoun-Fakiris, *IEEE Trans. Elec. Ins.* **20**, 697 (1985).
- 53 A. J. Ahearn, *Phys. Rev.* **50**, 238 (1936).
- 54 G. N. Fursey, *IEEE Trans. Elec. Ins.* **20**, 659 (1985).
- 55 E. E. Martin, J. K. Trolan, W. P. Dyke, *J. Appl. Phys.* **31**, 782 (1960).
- 56 F. M. Charbonnier, R.W. Strayer, L. W. Swanson, E. E. Martin, *Phys. Rev. Lett.* **13**, 397 (1964).
- 57 W. B. Nottingham, *Phys. Rev.* **59**, 906 (1941).
- 58 P. H. Levine, *J. Appl. Phys.* **33**, 582 (1962).
- 59 L. W. Swanson, L. C. Crouser, F. M. Charbonnier, *Phys. Rev.* **151**, 327 (1966).
- 60 I. Langmuir, *Phys. Rev.* **6**, 450 (1913).
- 61 C. D. Child, *Phys. Rev.* **32**, 492 (1911).
- 62 L. Nordheim, *Z. Physik* **46**, 833 (1928).
- 63 J. P. Barbour, W.W. Dolan, J. K. Trolan, E. E. Martin, W. P. Dyke, *Phys. Rev.* **92**, 45 (1953).
- 64 G.N.A. van Veen, *J. Vac. Sci. Technol. B* **12**, 655 (1994).
- 65 Weston A. Anderson, *J. Vac. Sci. Technol. B* **11**, 383 (1993).
- 66 W. P. Dyke, J. K. Trolan, *Phys. Rev.* **89**, 799 (1953).
- 67 A. Zeitoun-Fakiris, B. Jüttner, *J. Phys. D : Appl. Phys.* **24**, 750 (1991).
- 68 G. Ehrlich, F. G. Hudda, *J. Chem. Phys.* **35**, 1421 (1961).
- 69 G. Ehrlich, T. W. Hickmott, F. G. Hudda, *J. Chem. Phys.* **28**, 506 (1958).
- 70 T. A. Delchar, G. Ehrlich, *J. Chem. Phys.* **42**, 2686 (1965).
- 71 A. A. Bell, R. Gomer, *J. Chem. Phys.* **44**, 1065 (1966).
- 72 L. Schmidt, R. Gomer, *J. Chem. Phys.* **42**, 3573 (1964).
- 73 A. Zeitoun-Fakiris, B. Jüttner, *J. Phys. D : Appl. Phys.* **21**, 960 (1988).
- 74 P. L. Young, R. Gomer, *J. Chem. Phys.* **61**, 4955 (1974).
- 75 G. Ehrlich, T. W. Hickmott, F. G. Hudda, *J. Chem. Phys.* **28**, 506 (1958).
- 76 E. W. Plummer, R. D. Young, *Phys. Rev. B* **5**, 2088 (1970).
- 77 E. W. Plummer, J. W. Gadzuk, R. D. Young, *Solid State Comm.* **7**, 487 (1969).
- 78 W. Ermrich, A. van Oostrom, *Solid State Comm.* **5**, 471 (1967).

-
- 79 L. W. Swanson, L. C. Crouser, *Surf. Sci.* **23**, 1 (1970).
80 H. E. Clark, R. D. Young, *Surf. Sci.* **12**, 385 (1968).
81 Wolfgang Denda, "Rauschen als Information", Dr. Alfred Hüthig Verlag Heidelberg.
82 B. Barwinski, S. Sendecki, *Appl. Surf. Sci.* **103**, 525 (1996).
83 J. W. Gadzuk, *Phys. Rev. B* **5**, 2110 (1970).
84 F. M. Charbonnier, W. A. Mackie, T. Xie, P. R. Davis, *Ultramicroscopy* **79**, 73 (1999).
85 R. Stratton, *Proc. Roy. Soc. London B* **68**, 746 (1955).
86 R. Stratton, *Phys. Rev.* **125**, 67 (1962).
87 K. K. Vossough, R. W. Bower, *J. Vac. Sci. Techn. B* **18**, 962 (2000).
88 Ruge - Halbleitertechnologie, Springer Verlag (1984).
89 S. Kanemaru, T. Hirano, H. Tanoue, J. Itoh, *J. Vac. Sci. Techn. B* **14**, 1885 (1996).
90 M. S. Chung, B.-G. Yoon, J. M. Park, K.-Y. Ha, *Appl. Surf. Sci.* **146**, 138 (1999).
91 D. K. Schroder, R. N. Thomas, J. Vine, H. C. Nathanson,
IEEE Trans. Elec. Dev. ED **21**, 785 (1974).
92 E.C. Boswell, P. R. Wilshaw, *J. Vac. Sci. Techn. B* **11**, 412 (1992).
93 J. Shaw, *J. Vac. Sci. Techn. B* **18**, 1817 (2000).
94 Q.-A. Huang, *Appl. Surf. Sci.* **93**, 77 (1996).
95 Q.-A. Huang, J. K. O. Sin, M. C. Poon, *Appl. Surf. Sci.* **119**, 229 (1997).
96 M. G. Ancona, *J. Vac. Sci. Techn. B* **14**, 1918 (1996).
97 L. Huangfu, C.-C. Zhu, *Ultramicroscopy* **79**, 189 (1999).
98 H. E. Hintermann, *Annals of CIRP* **42**, 769 (1993).
99 T. Saito, M. Kameta, K. Kusakabe, S. Morooka, H. Maeda, T. Asano,
Diam. Rel. Mat. **7**, 560 (1998).
100 B. Günther, A. Göhl, G. Müller, E. Givargizov, L. Zadorozhnaya, A. Stepanova,
B. Spitsyn, N. Suetin, B. Seleznev, N. Suetin, *J. Vac. Sci. Techn. B* **19**, 942 (2001).
101 S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature* **363**, 603 (1993).
102 A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. Hee Lee, S. G. Kim,
A. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tomanek, J. E. Fischer, R. E. Smalley,
Science **273**, 483 (1996).
103 J.M. Kim, *Diam. Rel. Mat.* **9**, 1184 (2000).
104 Y. Zhang, J. Liu, X. Li, *Proc. 14th IVMC 2001, Davis/USA*, 13 (2001).
105 J.-C. Charlier, A. De Vita, X. Blase, R. Car, *Science* **275**, 646, (1997).
106 W. Z. Li, S. Xie, L. X. Qian, B. H. Chang, B. S. Zou, W. Y. Zhou, R. A. Zhao, G. Wang,
Science **274**, 1701, (1996).
107 O. Gröning, O. M. Küttel, C. Emmengger, P. Gröning, L. Schlapbach,
J. Vac. Sci. Techn. B **18**, 665, (2000).
108 J. J. Schneider, G. L. Hornyak, N. Czap, K. M. Jones, F. S. Hasoon, M. J. Heben,
Nanostruct. Mater. **12**, 83 (1999).
109 C. Journet, W. K. Maser, P. Berner, A. Loiseau, M. Lamy de la Chappelle, S. Lefrant,
P. Deniard, R. Lee, J. E. Fischer, *Nature* **388**, 756, (1997).
110 H. Takahashi, M. Sugano, A. Kasuya, Y. Saito, T. Koyama, Y. Nishina,
Mat. Sci. Eng. A **217/218**, 48, (1996).
111 T. W. Ebbesen, P. M. Ajayan, H. Hiura, K. Tanigaki, *Nature* **367**, 519, (1994).
112 Y.-H. Lee, Y.-T. Jang, D.-H. Kim, J.-H. Ahn, B.-K. Ju, *Adv. Mat.* **13**, 479, (2001).
113 X. Xu, G. R. Brandes, *Mat. Res. Symp. Proc.* **509**, 107, (1998).
114 W. A. de Heer, A. Chatelain, D. Ugarte, *Science* **270**, 1179, (1995).
115 S. Iijima, *Nature* **354**, 56, (1991).
116 J. Liu, A. G. Rinzler, H. Dai, J. H. Hafner, R. K. Bradley, P. J. Boul, A. Lu, T. Iverson,
K. Shelimov, C. B. Huffman, F. Rodriguez-Macias, Y.-S. Shon, T. Randall Lee,
D. T. Colbert, R. E. Smalley, *Science* **280**, (1998).
117 Y. Saito, T. Koyama, K. Kawabata, *Z. Phys. D* **40**, 421, (1997).

-
- 118 V. Lordi, S. X. C. Ma, N. Yoa, *Surface Science* **421**, 150, (1999).
- 119 A. De Vita, J.-C. Charlier, X. Blase, R. Car, *Appl. Phys. A* **68**, 283, (1999).
- 120 K. Tohji, M. Sugano, A. Kasuya, Y. Nishina, Y. Saito, H. Takahashi, *Appl. Surf. Sci.* **144-145**, 657, (1999).
- 121 W. A. de Heer, J.-M. Bonard, T. Stöckli, A. Chatelain, L. Forro, D. Ugarte, *Z. Phys. D* **40**, 418, (1997).
- 122 P. M. Ajayan, O. Stephan, C. Colliex, D. Trauth, *Science* **265**, (1994).
- 123 B. Günther, A. Göhl, G. Müller, J. Engstler, J.J. Schneider, *Proc. 13th IVMC 2001 Guangzhou/China*, 207 (2000).
- 124 M. Stammer, J. Ristein, T. Habermann, A. Göhl, K. Janischowsky, D. Nau, G. Müller, L. Ley, *Diam. Rel. Mat.* **8**, 792, (1999).
- 125 M. J. Fransen, T. L. van Rooy, P. Kruit, *Appl. Surf. Sci.* **146**, 312, (1999).
- 126 O. Gröning, O. M. Küttel, C. Emmenegger, P. Gröning, L. Schapbach, *J. Vac. Sci. Techn. B* **18**, 665, (2000).
- 127 J.M. Bonard, F. Maier, T. Stöckli, A. Chatelain, W. A. de Heer, J.-P. Salvetat, L. Forro, *Ultramicroscopy* **73**, 7, (1998).
- 128 M. Jimenez, F. J. Noer, J. Goeve, J. Gdet, B. Bonin, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **27**, 1028 (1994).
- 129 A. G. Rinzler, J. H. Hafner, P. Nikolaev, L. Lou, S. G. Kim, D. Tomanek, P. Nordlander, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *Science* **269**, 1550, (1995).
- 130 Y. Saito, K. Hamaguchi, K. Hata, K. Tohji, A. Kasuya, Y. Nishina, K. Uchida, Y. Tasaka, F. Ikazaki, M. Yumura, *Ultramicroscopy* **73**, 1, (1998).
- 131 F. Kaldasch, B. Günther, G. Müller, J. Engstler, J.J. Schneider, *Proc. 14th IVMC 2001 Davis/USA*, 25 (2001).
- 132 M. Küttel, O. Gröning, C. Emmenegger, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 2113, (1998).
- 133 S. Kanemaru, T. Hirano, H. Tanoue, J. Itoh, *Appl. Surf. Sci.* **111**, 218 (1997).
- 134 Q. H. Wang, T. D. Corrigan, J. Y. Dai, R. P. H. Chang, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 3308, (1997).
- 135 W. A. de Heer, W. S. Bacsa, A. Chatelain, T. Gerfin, R. Humphrey-Baker, L. Forro, D. Ugarte, *Science* **268**, 845, (1995).
- 136 B. V. Spitsyn, V. V. Zhirnov, A. N. Blaut-Bachev, L. V. Bormatova, A. F. Belyanin, P.V. Pashchenkov, L. L. Bouilov, E. I. Givargizov, *Diam. Rel. Mat.* **7**, 692 (1998).
- 137 E. I. Givargizov, L. L. Aksenova, A. V. Kuznetsov, P. S. Plekhanov, E. V. Rakova, A. N. Stepanova, V. V. Zhirnov, P. C. Nordine, *Diam. Rel. Mat.* **5**, 938 (1996).
- 138 O. M. Küttel, O. Gröning, C. Emmenegger, L. Nilsson, E. Maillard, L. Dieserich, L. Schlapbach, *Carbon* **37**, 745 (1999).
- 139 O. Gröning, O. M. Küttel, P. Gröning, L. Schapbach, *Appl. Phys Lett.* **71**, 2253 (1997).
- 140 J.J. Schneider, J. Engstler, S. Franzka, K. Hofmann, B. Albert, J. Enslin, P. Gütlich, P. Hildebrandt, S. Döpner, W. Pfleging, B. Günther, G. Müller, *Chem. Eur. J.* **7**, 2888 (2001).
- 141 A. Sawada, M. Iriguchi, W. J. Zhao, C. Ichiai, M. Takai, *14th IVMC 2001, Davis/USA*, 29 (2001).
- 142 J.-H. Han, S. H. Choi, T. Y. Lee, J.B. Yoo, C.-Y. Park, *14th IVMC 2001, Davis/USA*, 33 (2001).
- 143 P. G. Collins, A. Zettl, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 1969, (1996).
- 144 K. Theunissen, *Diplomarbeit WU-D 99-13*, (1999).
- 145 C. D. Ehrlich, E. W. Plummer, *Phys. Rev. B* **18**, 3767 (1978).
- 146 W. Mönch, *Europhys. Letters* **27**, 479 (1994).
- 147 N. S. Xu *Ultramicroscopy* **79**, 59 (1999).
- 148 M. Aoki, H. Kawarada, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, 708 (1994).
- 149 D. Kim, S. J. Kwon, J. D. Lee, *J. Vac. Sci. Techn. B* **14**, 1906 (1996).

-
- 150 V. T. Binh, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 2799 (2001).
- 151 V. Raiko, R. Spitzl, B. Aschermann, J. Engemann, N. Puper, T. Habermann, G. Müller, *Thin Solid Films* **290-291**, 190 (1996).
- 152 O. M. Küttel, O. Gröning, E. Schaller, L. Dieserich, P. Gröning, L. Schlapbach, *Diam. Rel. Mat.* **5**, 807 (1996).
- 153 T. Habermann, A. Göhl, D. Nau, M. Wedel, G. Müller, M. Christ, M. Schreck, B. Stritzker, *J. Vac. Sci. Techn. B* **16**, 693 (1998).
- 154 A. Göhl, A. N. Alimova, T. Habermann, A. L. Mescheryakova, D. Nau, V. V. Zhirnov, G. Müller, *J. Vac. Sci. Techn. B* **17**, 670 (1999).
- 155 A. Göhl, T. Habermann, G. Müller, D. Nau, M. Wedel, M. Christ, M. Schreck, B. Stritzker, *Diam. Rel. Mat.* **7**, 666 (1998).
- 156 Q.-A. Huang, M. Qin, B. Zhang, *Techn. Digest IVMC 1997 Korea* 300 (1997).
- 157 K. Miyata, D. L. Dreifus, K. Kobashi, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 480 (1992).
- 158 B.-R. Huang, D. K. Reinhard, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 1494 (1991).
- 159 E. C. Boswell, M. Huang, G. D. W. Smith, P. R. Wilshaw, *J. Vac. Sci. Techn. B* **14**, 1895 (1996).
- 160 M. S. Chung, B.-G. Yoon, H. S. Seo, P. H. Cutler, N. M. Miskovsky, *J. Vac. Sci. Techn. B* **19**, 995 (2001).
- 161 W. H. Bennett, *Phys. Rev.* **37**, 582 (1931).
- 162 E. Boettger, A. Bluhm, X. Jiang, L. Schäfer, C.-P. Klages, *J. Appl. Phys.* **77**, 6332 (1995).
- 163 H. Kiyota, H. Okushi, K. Okano, Y. Akiba, T. Kurosu, M. Iida, *J. Appl. Phys.* **32**, 3739 (1993).
- 164 R. Stratton, *Phys. Rev.* **3A**, 794 (1964).
- 165 J. Halbritter, *IEEE Trans. Electr. Ins.* **EI-20**, 671 (1985).
- 166 A. K. Kulkarni, K. Tey, H. Rodrigo, *Thin Solid Films* **270**, 189 (1995).
- 167 G. X. Guo, K. Tokunaga, E. Yin, F. C. Tsai, A. D. Brodie, N. W. Parker, *J. Vac. Sci. Techn. B* **19**, 862 (2001).
- 168 R. Schlessler, M. T. McClure, W. B. Choi, J. J. Hren, Z. Zitar, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 1596 (1997).
- 169 R. Schlessler, B. L. McCarson, M. T. McClure, Z. Zitar, *J. Vac. Sci. Techn. B* **16**, 689 (1998).
- 170 M. S. Mousa, *Ultramicroscopy* **73**, 23 (1998).
- 171 V. T. Binh, S. T. Purcell, *Appl. Surf. Sci.* **111**, 157 (1997).
- 172 J. H. Lee, Y.-H. Song, S.-Y. Kang, S. G. Kim, K. I. Cho, H. J. Yoo, *J. Vac. Sci. Techn. B* **16**, 811 (1997).
- 173 A. A. G. Driskill-Smith, D. G. Hasko, H. Ahmed, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 2845 (1999).
- 174 Q. Li, J. F. Xu, H. B. Song, X. F. Liu, W. P. Kang, *J. Vac. Sci. Techn. B* **14**, 1889 (1996).
- 175 S. Meassick, H. Champaign, *J. Vac. Sci. Techn. B* **14**, 1914 (1996).
- 176 J. D. Levine, *J. Vac. Sci. Techn. B* **14**, 2008 (1996).
- 177 M. J. Gilkes, D. Nicolaescu, P. R. Wilshaw, *J. Vac. Sci. Techn. B* **18**, 948 (2000).
- 178 R. P. Joshi, M. K. Kennedy, K. H. Schoenbach, *J. Appl. Phys.* **72**, 4781 (1992).
- 179 L. S. Pan, D. R. Kania, S. Han, J. W. Ager, M. Landstrass, O. L. Landen, P. Pianetta, *Science* **25**, 830 (1992).
- 180 Y. Muto, T. Sugino, J. Shirafuji, K. Kobashi, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 843 (1991).
- 181 T. Tachibana, J. T. Glass, R. J. Nemanich, *J. Appl. Phys.* **73**, 835 (1993).

- 182 T. Sato, N. Nagano, T. Matsukawa, S. Kanemaru, J. Itoh, S. Yamamoto,
15th IVMC Lyon/France, PM.05 (2002).
- 183 C. A. Spindt, P. R. Schwoebel, C. E. Holland, **15th IVMC Lyon/France, PM.07 (2002).**
- 184 X. H. Liang, J. Chen, S. Z. Chen, N. S. Xu, **15th IVMC Lyon/France, PM.31 (2002).**
- 185 A. I. Trufanov, A. S. Baturin, N. N. Chadaev, E. P. Sheshin, I. N. Yeskin,
15th IVMC Lyon/France, PM.32 (2002).
- 186 F. J. Himpsel, J. A. Knapp, J. A. van Vechten, D. E. Eastman, *Phys. Rev. B* **20**, 624 (1079).
- 187 L. Diderich, P. Aebi, O. M. Küttel, E. Maillard- Schaller, R. Fasel, L. Schlapbach,
Surf. Sci. **393**, 77 (1997).
- 188 T. Matsukawa, S. Kanemaru, K. Tokunaga, J. Itoh, *J. Vac. Sci. Techn. B* **18**, 1111 (1999).
- 189 R. G. Forbes, *Soli-State Electronics* **45**, 779 (2001).
- 190 E. I. Givargizov, *J. Vac. Sci. Techn. B* **11**, 449 (1992).
- 191 J. Liu, V. V. Zhirnov, A. F. Myers, G. J. Wojak, W. B. Choi, J. J. Hren, S. D. Wolter,
M. T. McClure, B. R. Stoner, J. T. Glass, *J. Vac. Sci. Techn. B* **13**, 422 (1995).
- 192 E. I. Givargizov, V. V. Zhirnov, A. N. Stepanova, E. V. Rakova, A. N. Kiselev,
P. S. Plekhanov, *Appl. Surf. Sci.* **87/88**, 24 (1995).
- 193 J. T. Trujillo, C. E. Hunt, *J. Vac. Sci. Techn. B* **11**, 454 (1993).
- 194 L. Chen, M. M. El-Gomati, *Ultramicroscopy* **79**, 135 (1999).
- 195 Y.-H Song, J. H. Lee, S.-Y. Kang, Y.-I. Lee, K. I. Cho, H. J. Ho,
J. Vac. Sci. Techn. B **16**, 815 (1997).
- 196 O. Gröning, O. M. Küttel, P. Gröning, L. Schlapbach, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 2253 (1994).
- 197 B. Günther, A. Göhl, G. Müller, E. Givargizov, L. Zadorozhnaya, A. Stepanova, B. Spitsyn,
A. N. Blaut-Bachev, B. Seleznev, N. Suetin, **2nd EuroFE 2000, Segovia/Spain (2000).**
- 198 G. Müller, A. Göhl, B. Günther, T. Habermann, **1th EuroFE 1999, Teledo/Spain (1999).**
- 199 A. Kirschner, *Diplomarbeit WU-D* **95-20** (1995).
- 200 B. Günther, F. Kaldasch, G. Müller, S. Schmitt, T. Henning, R. Huber, M. Lacher,
14th IVMC 2001, Davis/USA, 101 (2001).
- 201 W. A. Mackie, G. L. Cabe, L. A. Southhall, T. Xie, P. H. McClelland,
14th IVMC 2001, Davis/USA, 97 (2001).
- 202 G. E. Vibrans, *J. Appl. Phys.* **35**, 2855 (1964).
- 203 C. B. Duke, M. E. Alferieff, *J. Chem. Phys.* **46**, 923 (1967).
- 204 V. Filip, D. Nicolaescu, F. Okuyama, *J. Vac. Sci. Techn. B* **19**, 1016, (2001).
- 205 L. Nilsson, O. Gröning, P. Gröning, O. Küttel, L. Schlapbach, *J. Appl. Phys.* **90**, 768 (2001).
- 206 J. I. Sohn, S. Lee, Y.-H. Song, S.-Y. Choi, K.-I. Cho, K.-S. Nam,
Curr. Appl. Phys. **1**, 61, (2001).
- 207 B. Günther, F. Kaldasch, G. Müller, S. Schmitt, T. Henning, R. Huber, M. Lacher,
J. Vac. Sci. Techn. B **21** (1) Jan/Febr 2003, in press.
- 208 J. T. Trujillo, A. G. Chakhovskoi, C. E. Hunt, *J. Vac. Sci. Techn. B* **15**, 401 (1997).