



Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften
Fachgruppe Physik
der
Bergischen Universität Wuppertal

Elektronenspektroskopische Untersuchungen an kalten Kathoden unter hohen elektrischen Feldern und durchstimmbarer Laserbeleuchtung

Erstgutachter : Prof. Dr. R. Frahm
Zweitgutachter : Prof. Dr. R. Schreiner

vorgelegt von
M.Sc. Stephan Mingels

September 2016

Die Dissertation kann wie folgt zitiert werden:

urn:nbn:de:hbz:468-20161129-122941-4

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=urn%3Anbn%3Ade%3Ahbz%3A468-20161129-122941-4>]

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Physikalische Grundlagen	3
2.1	Elektronische Struktur von Festkörpern	3
2.1.1	Volumenzustände	3
2.1.2	Dotierte Halbleiter und Isolatoren	6
2.1.3	Oberflächeneffekte	9
2.2	Feldemission	10
2.2.1	Metalle	11
2.2.2	Halbleiter	15
2.2.3	Isolatoren	21
2.2.4	Feldüberhöhung	26
2.2.5	Resonantes Tunneln	28
2.2.6	Coulomb-Blockade	30
2.2.7	Geometrisch begrenzte Emittanz und Brillanz	35
2.3	Photoemission	36
2.3.1	Optische Anregung und Relaxation von Elektronen in Festkörpern .	38
2.3.2	Quanteneffizienz	41
2.3.3	Thermische Emittanz und Brillanz	44
2.3.4	Photokathoden in Beschleunigern	46
2.4	Kombinationen aus Feld- und Photoemission	49
3	Aufbau des Messsystems	52
3.1	Messprinzip	52
3.2	Schleusenkammer	54
3.2.1	Schutz vor Probenkontamination	54
3.2.2	Ionenquelle	55
3.3	Triodensystem in der Analysekanne	56
3.3.1	Positionierung, Kühlung und Heizung der Kathode	56
3.3.2	Erzeugung und Homogenität des elektrischen Feldes	58
3.3.3	Einfluss des elektrischen Feldes auf das Spektrometer	59
3.4	Elektronenspektrometer	60
3.4.1	Funktionsweise	61
3.4.2	Auflösung und Sensitivität	64

3.5	Externe Laserbestrahlung der Kathode	69
3.5.1	Justierung, Strahlführung und -diagnose	69
3.5.2	Eigenschaften der eingesetzten Laser	73
3.6	Automatisierte Steuerung und Datenaufnahme	75
3.6.1	Verschaltung der Komponenten	75
3.6.2	Steuerungssoftware	76
4	Messergebnisse zur Photoemission	78
4.1	GaP-Einkristall	78
4.1.1	Charakterisierung und Messtechnik	78
4.1.2	Ergebnisse und Diskussion der direkten und indirekten Spektroskopie	80
4.2	LaB ₆ -Dünnschichten	84
4.2.1	Herstellung und Messtechnik	86
4.2.2	Ergebnisse und Diskussion der Quanteneffizienzmessungen	88
5	Messergebnisse zur Feldemission	93
5.1	Nanographite	93
5.1.1	Herstellung, Charakterisierung und Messtechnik	94
5.1.2	Ergebnisse und Diskussion der Elektronenspektroskopie	96
5.2	Einkristalline Diamantnadeln	105
5.2.1	Herstellung, Charakterisierung und Messtechnik	106
5.2.2	Ergebnisse und Diskussion	110
6	Photosensitivität von p-dotierten <i>black Si</i> Feldemittern	131
6.1	Herstellung und Messtechnik	132
6.2	Strom-Spannungs-Charakteristik	135
6.3	Strom-Temperatur-Abhängigkeit	137
6.4	Photosensitivität	138
6.5	Stromstabilität	139
6.6	Zeitabhängigkeit des lasergepulsten Stroms	141
6.7	Elektronenspektren	143
7	Zusammenfassung und Ausblick	147
	Literaturverzeichnis	151
	Danksagung	181

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

1-, 2-, 3D	Ein-, Zwei-, Dreidimensional
\emptyset_{Iris}	Durchmesser der Irisblende
\emptyset_{Laser}	$1/e^2$ -Durchmesser eines Laserstrahls
$\Delta\Phi_S$	Schottky-Absenkung der Austrittsarbeit
Δ_B	Dicke der Oberflächenbarriere bei der FE
ΔI_E	Standardabweichung von I_E
ΔU	Spannungsabfall über einem Emitter
ΔU_{CB}	Periode der CB-Oszillation
ΔW	Energiefensterbreite des Analysators im Elektronenspektrometer
ΔW_A	Energieauflösung des Analysators im Elektronenspektrometer
ΔW_{mess}	Gemessene Breite der Fermi-Kante
Δz	Elektrodenabstand
Θ	Halber Öffnungswinkel eines Kegelstumpfes
Φ	Austrittsarbeit
Ψ	Bloch-Wellenfunktion
Ψ_a	Wellenfunktion des Anfangszustands eines Elektrons
Ψ_e	Wellenfunktion des Endzustands eines Elektrons
Ψ_M	Wellenfunktion eines Elektrons im Metall
Ψ_A	Wellenfunktion eines Elektrons in einem Adsorbatzustand
Ψ_{Vak}	Wellenfunktion eines Elektrons im Vakuum
α	Akzeptanzwinkel des Analysators im Elektronenspektrometer
β	Feldüberhöhungsfaktor
β_{PF}	Faktor für die Verringerung von Φ_{PF} durch E
γ	Akzeptanzwinkel des Elektronenspektrometers
δ_{sp3}	Dicke des diamantartigen Verbunds auf NG-Kristalliten

ϵ	Emittanz im quadratischen Mittel
ϵ_0	Dielektrizitätskonstante des Vakuums
$\epsilon_{FN,1D}$	Eindimensionale Emittanz eines metallischen Feldemitters
$\epsilon_{FN,3D}$	Dreidimensionale Emittanz eines metallischen Feldemitters
ϵ_r	Relative Dielektrizitätskonstante bei hohen Frequenzen
η	Austrittswinkel der Elektronen relativ zur Oberflächennormalen
ϑ	Differenz zwischen W_L und W_F an der Oberfläche eines Feldemitters
ϑ_L	Einfallswinkel des durchstimmbaren Laserstrahls
$\vec{\kappa}$	Imaginärteil des Wellenzahlvektors
λ_e	Mittlere freie Weglänge von Elektronen
λ_{opt}	Eindringtiefe von Photonen in Materie
μ_{ea}	Matrizelement für Übergänge zwischen W_a und W_e
μ_n	Elektronenbeweglichkeit
μ_{PFE}	Matrizelement der Photoanregung bei der PFE
μ_p	Löcherbeweglichkeit
ρ	Zustandsdichtefunktion
ρ_0	Reflektivität
σ	Absorptionskoeffizient für elektromagnetische Strahlung
ϕ	Winkel zwischen Ionenstrahl und Oberflächennormalen
χ	Elektronenaffinität
A	Konstante der FN-Theorie
\underline{A}	Elektromagnetisches Vektorpotential
B	Konstante der FN-Theorie
B_n	Normierte Brillanz einer Elektronenquelle
C	Konstante der FN-Theorie
$C_{0,1}$	Fitparameter bei der Analyse eines FE-Spektrums
C_A	Kapazität zwischen Kathode und anderen Teilen des PFES-Systems
CB	Coulomb-Blockade
C_{CB}	Summe aus $C_{CB,1}$ und $C_{CB,2}$

$C_{CB,1}$	Kapazität zwischen Emitter und Kathodenseite bei einer CB
$C_{CB,2}$	Kapazität zwischen Emitter und Anodenseite bei einer CB
CCD	Charge-coupled device
CNT	Kohlenstoffnanoröhre
D_a	Lokale Zustandsdichte der elektronischen Anfangszustände
D_e	Lokale Zustandsdichte der elektronischen Endzustände
D_{FN}	Tunnelwahrscheinlichkeit der Elektronen bei der FN-FE
DN	Diamantnadel
D_n	Diffusionskoeffizient von Elektronen
E	Elektrische Feldstärke
E_{ein}	Elektrische Feldstärke für 1 nA Emissionsstrom
EELS	Elektronenenergieverlustspektroskopie
E_{ent}	Für die Entartung eines LB minimal benötigter E -Wert
E_i	Elektrische Feldstärke im Inneren eines Festkörpers
EKH	Elektronenkühlung von Hadronenstrahlen
E_N	Effektive elektrische Feldstärke bei Anwesenheit einer CB
ERL	Linearbeschleuniger mit Energierückgewinnung
F	Fermi-Dirac-Verteilung
FE	Feldemission
FEA	Feldemitter- <i>Array</i>
FEL	Freie-Elektronen-Laser
FN	Fowler-Nordheim
\vec{G}	Reziproker Gittervektor
HAR	Hochauflösender Rastermodus
HBZ	Höchste besetzte Energiezustände
HWB	Halbwertsbreite
I_E	Emissionsstrom
I_{FN}	Fowler-Nordheim-Strom
I_{CB}^N	Strom einer CB-FE bei Aufladung mit N Elektronen
I_{CB}	Gesamtstrom der CB-FE
I_{Licht}	Lichtintensität
I_{PE}	Photostrom

IR	Infrarot
ITO	Indiumzinnoxid
IZR	Integrale Zählrate
K	Steigung der Geraden im FN-Graphen
LB	Leitungsband
L_n	Diffusionslänge von Elektronen
MCP	Mikrokanalplatte
N	Natürliche Zahl
N_A	Anzahl der Atome in einem Festkörper
NDF	Neutraldichtefilter
N_e	Anzahl der auf die Oberflächenbarriere treffenden Elektronen pro Fläche
NG	Nanographit
N_{PE}	Anzahl der durch Photoabsorption angeregten Elektronen
NUZ	Niedrigste unbesetzte Energiezustände
OA	Ortsauflösungsmodus
OPO	Optisch parametrischer Oszillator
PC	Personalcomputer
P_{CW}	Leistung des 2,33 eV-Dauerstrichlasers
PE	Photoemission
PECVD	Plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung
P_{FN}	Spektrale Verteilung der Elektronen bei der FN-FE
PFE	Photoinduzierte FE
PFES	PFE-Spektrometer
PID	Photoionisationsdetektor
P_L	Leistung eines Laserstrahls
P_{PFE}	Spektrale Verteilung der Elektronen bei der PFE
PSS	Pulsbarer Schnappschussmodus
QE	Quanteneffizienz
Q_E	Emittierte Ladung
R	Radius der emittierenden Fläche
R_0	Radius der Sollbahn des Analysators im Elektronenspektrometer
R_L	Lastwiderstand

REM	Rasterelektronenmikroskop
R_q	Oberflächenrauheit im quadratischen Mittel
R_{Rep}	Repetitionsrate
S	Effektive Emitterfläche
\vec{S}	Oberflächennormalenvektor
S_P	Stellweg des Piezo-Aktuators
STP	Strahlteilerplatte
T	Temperatur
TEM	Transmissionsrasterelektronenmikroskop
TM	Transmissionsmodus
U	Potentialdifferenz zwischen Kathode und Anode/Gate
U_0	Tiefe des LB relativ zu W_F
U_a	Anodenspannung
U_{bias}	Kathodenspannung
UED	Ultraschnelle Elektronenbeugung
U_{eff}	Effektive Extraktionsspannung
U_{ein}	Extraktionsspannung für 1 nA Emissionsstrom
U_{FN}	Verlauf der Oberflächenpotentialbarriere
U_{gate}	Gate-Spannung
UHV	Ultrahochvakuum
U_P	Spannung am Piezo-Aktuator
U_r	Retardierungsspannung
UV	Ultraviolett
VB	Valenzband
W	Kinetische Energie der Elektronen
WA	Winkelauflösungsmodus
W_A	Energetische Lage der Akzeptorniveaus
W_a	Anfangszustandsenergie eines Elektrons
W_B	Bindungsenergie
W_{CB}	Benötigte Energie für ein zusätzliches Elektron auf einem CB-Objekt
W_D	Energetische Lage der Donatorniveaus
W_e	Endzustandsenergie eines Elektrons

W_F	Fermi-Energie
W_g	Größe der Bandlücke
$W_{h\omega}$	Pulsenergie des OPO-Lasers
W_L	Energetische Lage der unteren Leitungsbandkante
W_N	Coulomb-Energie bei Aufladung eines CB-Objekts mit N Elektronen
W_{pass}	Passenergie des Analysators im Elektronenspektrometer
W_P	Pulsenergie des Pumplaserstrahls
W_T	Energetische Lage eines Adatomzustands auf seiner Wirtsoberfläche
W_V	Energetische Lage der oberen Valenzbandkante
W_{\perp}	Anteil von W senkrecht zur Emitteroberfläche
Y	Argument der Nordheim-Korrekturfunktion v
a	Gitterkonstante
a-C	Amorpher Kohlenstoff
b-Si	<i>Black Si</i>
b_T	Breite eines Adatomzustands senkrecht zu seiner Wirtsoberfläche
c	Ordinatenabschnitt der Geraden im FN-Graphen
c_0	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum
d	Breite des Eintrittsspalts des Analysators im Elektronenspektrometer
d_{CB}	Abstand des geladenen Objekts zur Kathodenoberfläche bei der CB
d_{MCP}	Laterale Auflösung der MCP
d_p	Depletionstiefe
d_S	Abstand zwischen Gate und Spektrometereingang
d_T	Senkrechter Abstand eines Adatomzustands zu seiner Wirtsoberfläche
e	Elementarladung
g_S	Generationsgeschwindigkeit von Elektronen an einer Oberfläche
g_T	Thermische Generationsrate von Elektronen
h	Höhe eines Feldemitters
\hbar	Reduziertes plancksches Wirkungsquantum
$\hbar k_F$	Fermi-Impuls

$\hbar\omega$	Photonenenergie
j_{drift}	<i>Drift</i> -Stromdichte
j_E	Emissionsstromdichte
j_{FN}	Fowler-Nordheim-Stromdichte
j_{lim}	Stromdichte durch die limitierende Querschnittsfläche
j_{PE}	Stromdichte der PE
j_S	Stromdichte bei FE aus Halbleitern nach Stratton
j_T	Stromdichte thermisch generierter Elektronen
\vec{k}	Wellenzahlvektor
k_B	Boltzmann-Konstante
k_{\perp}	Komponente von \vec{k} senkrecht zur Emitteroberfläche
\vec{k}_{\parallel}	Anteil von \vec{k} parallel zur Emitteroberfläche
l	Länge
m	Masse des Elektrons
m^*	Effektive Masse
m_L^*	Determinante des Tensors der effektiven Masse des LB
m_n^*	Effektive Zustandsdichtemasse der Elektronen im LB
m_p^*	Effektive Zustandsdichtemasse der Löcher im VB
m_V^*	Determinante des Tensors der effektiven Masse des VB
n_A	Akzeptordichte
n_D	Donatordichte
n_i	Ladungsträgerkonzentration im intrinsischen Fall
n_L	Dichte der Elektronen im Leitungsband
n_S	Dichte von Elektronen in Oberflächenzuständen
\underline{p}	Impulsoperator
p_V	Dichte der Löcher im Valenzband
q	Steigung einer Exponentialfunktion
r	Krümmungsradius eines Feldemitters
\vec{r}	Ortsvektor
r_0	Gleichgewichtsabstand der Atome in einem Kristall
t	Nordheim-Korrekturfunktion
t_{CB}	Zeitkonstante für das Laden eines CB-Objekts

t_P	Pulsdauer
v	Nordheim-Korrekturfunktion
v_{\perp}	Geschwindigkeit orthogonal zur Emitteroberfläche
v_n	<i>Drift</i> -Geschwindigkeit der Elektronen im Festkörper
$v_{n,max}$	Maximalwert von v_n
$w_{P,max}$	Maximale zerstörungsfrei applizierbare Laserpulsenergiegedichte
x	Ortskoordinate
y	Argument der Nordheim-Korrekturfunktionen
z	Abstand orthogonal zur Emitteroberfläche
$z_{1,2}$	Klassische Umkehrpunkte des Elektrons an einem Potentialwall

1 Einleitung

Kalte Kathoden sind gegenüber thermionischen hinsichtlich ihrer Brillanz¹ und Pulsbarkeit überlegen [1]. Elektronenquellen auf Basis der Feldemission (FE) können eine niedrige Emittanz auf Grund des intrinsischen Impulsfilters des Tunnelprozesses [2–5] sowie eine hohe Energieeffizienz und Lebensdauer bieten. Daher kommen FE-Kathoden in hochauflösenden Elektronenmikroskopen zum Einsatz [6, 7] und sind auch für gepulste Sensoren [8, 9], portable Röntgenquellen [10], kompakte Freie-Elektronen-Laser [11] sowie effiziente Antriebssysteme in der Raumfahrt [12] attraktiv. Jedoch sind die Maximalströme bei FE-Kathoden auf Grund der typischerweise kleinen Emissionsfläche relativ gering.

Dagegen benötigen Großforschungsanlagen wie konventionelle Freie-Elektronen-Laser [13–17] oder Linearbeschleuniger mit Energierückgewinnung [18–20] wesentlich höhere Spitzenströme, für die derzeit meist auf Alkalimetallen basierte, Laser-gepulste Photokathoden untersucht werden. Jedoch besitzen diese Kathoden eine prinzipiell limitierte Emittanz und selbst im Ultrahochvakuum nur eine geringe Lebensdauer [1, 21–24]. Kurz gepulste brillante Elektronenstrahlen aus Photokathoden sind aber auch für die Kühlung von Hadronenstrahlen [25], zur inversen Compton-Streuung [26] und für Experimente zur ultraschnellen Röntgenbeugung [27] interessant.

Die photoinduzierte FE (PFE) könnte die Vorteile der Feld- und der Photoemission vereinen [28, 29]. Jedoch konnte PFE genau wie die FE bisher nur an scharfen Spitzen beobachtet werden, welche eine kleine, gekrümmte Oberfläche besitzen und daher zu geometrisch begrenzten Strömen und erhöhten Emittanzen führen. Ein unkonventioneller, aber vielversprechender Ansatz ist es daher, flache PFE-Quellen zu entwickeln. Dabei ist die größte Herausforderung, genügend starke elektrische Felder für die PFE an Oberfläche zu erzeugen, ohne unter parasitärer FE aus Defekten oder Partikeln zu leiden [30].

In dieser Arbeit ist ein bestehendes Messsystem [31, 32] für spektroskopische Untersuchungen kalter Kathoden unter starken elektrischen Feldern und durchstimmbarer Laserbestrahlung ausgebaut und fertiggestellt worden [33–36]. Dabei wurde besonderer Wert auf die Reduzierung von parasitärer FE gelegt, sodass Feldstärken bis ~ 100 MV/m ermöglicht wurden. Jedoch zeigten Messungen an diversen flachen Metall- und Halbleiter-Kathoden wie polykristallinem Cu oder einkristallinem Ag, Au, n-Si, p-Si, n-Ge, n-GaN und n-GaP selbst unter diesen extremen Feldstärken und durchstimmbarer Laserbestrahlung keine

¹Emissionsstrom relativ zur transversalen Ausdehnung des Strahls im Phasenraum (Emittanz).

klaren Anzeichen auf PFE. Vielmehr wurden diese Untersuchungen meist durch explosive Elektronenemission [37] überlagert, welche eine Emission von Elektronen aus einer Plasmawolke darstellt und unweigerlich zur Zerstörung der Kathodenoberfläche führt.

Diese Dissertation befasst sich daher mit anwendungsorientierten und grundlegenden Untersuchungen an kalten Kathoden unterschiedlichster Art, welche über die Experimente zur PFE hinausgehen. Die Arbeit ist in fünf Hauptkapitel gegliedert, welche im Folgenden kurz beschrieben werden.

Zunächst werden die physikalischen Grundlagen für das Verständnis der thematisch breit gefächerten Ergebnisse in den darauffolgenden Kapiteln beschrieben. Dabei wird kurz die elektronische Struktur von Festkörpern sowie Abhandlungen zur Theorie und zum aktuellen Forschungsstand von Elektronenquellen auf Basis der Feld- und Photoemission sowie ihrer Kombinationen behandelt.

Das zweite Kapitel erklärt den Aufbau des Messsystems sowie seinen Funktionsumfang. Anschließend erfolgen detaillierte Beschreibungen der in dieser Arbeit durchgeführten Umbauten. Dazu zählen der Ausbau der Schleusenkammer, die Verbesserung des Triodensystems in der Analysekammer, die Installation eines neuen Elektronenspektrometers sowie die Erweiterung der Möglichkeiten zur externen Laserbeleuchtung und -strahlführung.

Der darauffolgende Teil beschäftigt sich mit Messungen der Photoemission aus einem GaP-Einkristall [35] sowie LaB₆-Dünnschichten. Die Untersuchungen an GaP dienen dabei vornehmlich zur Demonstration der Leistungsfähigkeit des Messsystems, wohingegen die an LaB₆ zur Entwicklung von Photokathoden für elektronische Photoionisationsdetektoren [38] durchgeführt worden sind.

Das anschließende Kapitel behandelt grundlegende Experimente zur Feldemission aus C-basierten Materialien. Dabei werden elektronenspektroskopische Untersuchungen des Ursprungs der Emission aus Nanographit-Materialien [39] sowie einkristallinen Diamantnadeln [40, 41] analysiert und diskutiert.

Im vorletzten Teil werden systematische Messungen zur Photosensitivität der Feldemission aus p-dotierten, zufällig verteilten Si-Spitzen präsentiert [42, 43]. Dazu zählen neben integralen Messungen der Strom-Spannungs-Charakteristik und der Elektronenspektren auch zeitaufgelöste Untersuchungen unter gepulster Laserbeleuchtung.

Abschließend werden die Ergebnisse zusammenfassend diskutiert und ein Ausblick über künftig mögliche Arbeiten an diesem Messsystem gegeben.

2 Physikalische Grundlagen

Im Laufe dieser Arbeit wurden ausführliche Untersuchungen der Feld- und der Photoemission sowie verschiedener ihrer Modifikationen und Kombinationen durchgeführt. Zum Verständnis der Ergebnisse in den folgenden Kapiteln erfolgt hier ein Überblick über diese Phänomene. Dafür ist jedoch ein grundlegendes Verständnis der elektronischen Struktur von Festkörpern erforderlich, welches hier zunächst vermittelt werden soll.

2.1 Elektronische Struktur von Festkörpern

Zur Beschreibung des Verhaltens von Elektronen im Inneren von kristallinen Festkörpern hat sich das Bändermodell etabliert und wird daher in diesem Abschnitt kurz eingeführt. Danach werden die Einflüsse von gezielt eingesetzten Defekten sowie der Oberfläche diskutiert, welche eine zentrale Rolle bei der Elektronenemission spielen.

2.1.1 Volumenzustände

Zur Beschreibung der elektronischen Struktur von Festkörpern genügt weder die Näherung durch ein freies Elektronengas noch die Betrachtung stark gebundener Elektronen in einzelnen Atomen. Jedoch kann ausgehend von diesen beiden Extremfällen das Modell der elektronischen Bandstruktur erklärt werden. Das Verhalten von relativ schwach gebundenen Elektronen lässt sich ausgehend von der Näherung des quasi-freien Elektrons in einem verschwindenden, von Ionenrümpfen gebildeten Potential verstehen. Als Basis dient die parabelförmige Dispersionsrelation des freien Elektrons

$$W(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 |\vec{k}|^2}{2m} \quad (1)$$

mit seinem Wellenzahlvektor \vec{k} , seiner Energie W und Masse m sowie dem reduzierten planckschen Wirkungsquantum \hbar . Durch die Periodizität des Gitters muss jedoch zusätzlich das Bloch-Theorem erfüllt sein, welches eine Periodizität der Dispersionsrelation im \vec{k} -Raum fordert, wie in Abbildung 1 (a) zu sehen. Da sich mehrere Parabeln an der Grenze der ersten Brillouin-Zone schneiden, führt dies dort zu einer Entartung der Energiewerte. Wird nun die Stärke des periodischen Potentials leicht erhöht, erhält man über Berech-

nungen nach der Störungstheorie eine Aufspaltung von $W(\vec{k})$ an den Zonengrenzen, sodass sich eine Energielücke W_g zwischen den Bändern ausbildet, wie in Abbildung 1 (b) gezeigt.

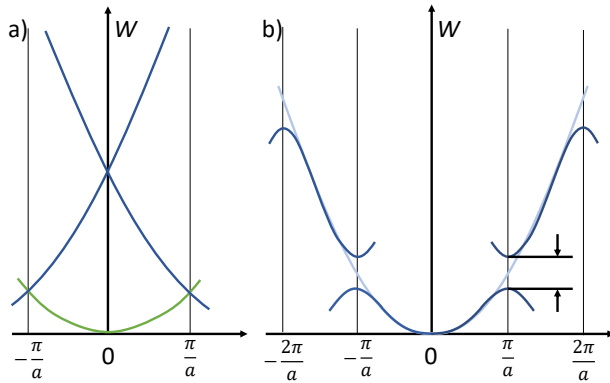


Abbildung 1: Bandniveauschema eines kubisch primitiven Gitters mit Konstante a für Elektronen in einem verschwindenden (a) und in einem schwachen periodischen Potential (b), reduziert auf einen Schnitt durch die erste Komponente k_x des Wellenzahlvektors \vec{k} . Die verschiedenen Äste (blau und grün) resultieren aus der Periodizität des Gitters. (Nach [44, S. 164 und 166].)

Andererseits führt die Näherung des stark gebundenen Elektrons zu einer besseren Beschreibung energetisch tiefer liegender Elektronen im Festkörper. Dabei wird davon ausgegangen, dass die Elektronen stark lokalisiert auf diskreten Energieniveaus in ihrem Atom gebunden sind. Geht man nun von einer makroskopischen Anzahl von N_A Einzelatomen aus und fügt diese zu einem Festkörper zusammen, so resultiert eine Absenkung und Aufspaltung der diskreten Energieniveaus der Atome. Im einfachsten Fall eines kubisch primitiven Gitters spaltet ein Energieniveau in N_A Zustände auf, welche unter Berücksichtigung des Spins von $2N_A$ Elektronen besetzt werden können. Da N_A in der Größenordnung von 10^{23} ist, bildet sich ein quasi-kontinuierliches Energieband.

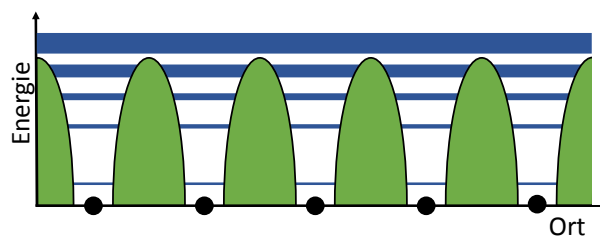


Abbildung 2: Schematische Darstellung der Energiebänder in einem eindimensionalen Ionen-gitter. Die Punkte repräsentieren die Ionenrümpfe zwischen den in grün dargestellten Potentialbarrieren. Blau eingezeichnet sind die elektronischen Energieniveaus beziehungsweise -bänder. Elektronen in hohen Energieniveaus können die Potentialwälle direkt oder durch Tunneln passieren. (Nach [45, S. 46]).

Die Aufspaltung wird größer je höher und schwächer lokalisiert die Energiezustände liegen, wie in Abbildung 2 dargestellt, und je kleiner der atomare Abstand ist. Letzteres ist in Abbildung 3 für die Elemente Ge, Si und C in Diamantstruktur veranschaulicht. Die Atome besitzen auf der Valenzschale jeweils zwei s - und p -Elektronen, deren Zustände sich

bei Verringerung des Atomabstandes zu Bändern aufspalten und beginnen zu überlappen. Auf Grund der sp^3 -Hybridisierung spaltet sich das resultierende Band jedoch wieder auf. Der untere Teil, das Valenzband (VB), wird dabei mit den vier Valenzelektronen besetzt, während der obere, das Leitungsband (LB), unbesetzt bleibt. Je nach Gleichgewichtsabstand der Atome im Festkörper a_0 bildet sich eine unterschiedlich große Lücke W_g zwischen den Bändern aus. Im Falle von Ge, Si und C in Diamantstruktur ist W_g (a_0) bei Raumtemperatur etwa gleich 0,66 eV (5,66 Å), 1,12 eV (5,43 Å) beziehungsweise 5,50 eV (3,57 Å) [46, S. 579 und 592-593]. Materialien mit einem Bandabstand von bis zu 4 eV können als Halbleiter bezeichnet werden, während solche mit größeren W_g -Werten als Isolatoren gelten [47]. Dagegen überlappen die Bänder bei Metallen, sodass sich immer eine große Anzahl von Elektronen im LB befindet.

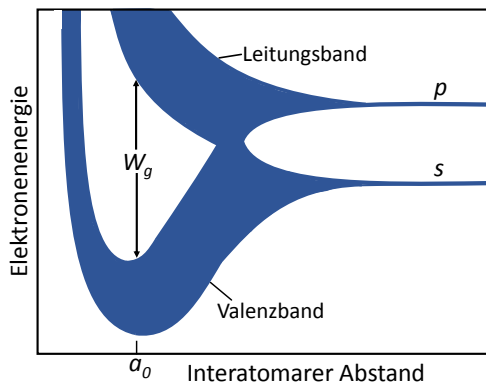


Abbildung 3: Schematische Darstellung der Energie-niveaus des C, Si und Ge in Diamantstruktur als Funktion des interatomaren Abstands. Das $1s$ -Niveau liegt deutlich tiefer und ist nicht zu sehen. Die Achsen sind auf Grund der unterschiedlichen Eigenschaften der Elemente ohne Skala dargestellt. (Nach [44, S. 172] und [48, S. 133].)

In Abbildung 4 (a) ist beispielhaft das Bandniveauschema des Ge entlang ausgewählter Symmetrieachsen in der ersten Brillouin-Zone (b) gezeigt. Wie nach den obigen Überlegungen zu erwarten, verlaufen Bänder mit schwach gebundenen Energieniveaus im Allgemeinen steil und parabelförmig, während die von stärker gebundenen eine geringere Steigung besitzen. Aus den Steigungen der Bänder kann die effektive Masse über

$$m^* = \hbar^2 \left(\frac{d^2 W(\vec{k})}{dk^2} \right)^{-1} \quad (2)$$

berechnet werden. Bei Γ treffen sich zwei unterschiedlich stark gekrümmte, entartete Bänder. Auf Grund ihrer verschiedenen m^* -Werte werden die einen leichte und die anderen schwere Löcher genannt. Zudem befindet sich etwa 0,3 eV darunter ein drittes Band, welches nur durch die Spin-Bahn-Kopplung von den zwei entarteten Bändern getrennt ist. In Abbildung 4 (a) ist zudem die Zustandsdichte $D(W)$ eingezeichnet. Sie gibt an, wie viele

Elektronen sich in einem Energieintervall dW befinden können und ist definiert über

$$D(W) = \frac{1}{4\pi^3} \int_{W=\text{konst.}} \frac{d\vec{S}}{|\vec{\Delta}_{\vec{k}}W|} \quad (3)$$

mit dem Flächenelement \vec{S} im Impulsraum mit konstanter Energie. $D(W)$ wird besonders groß, wenn die Bänder besonders flach verlaufen. Dies ist an den sogenannten Van-Hove-Singularitäten der Fall, bei denen $W(\vec{k})$ einen kritischen Punkt aufweist. Diese sind, wie in der Näherung des quasi-freien Elektrons, häufig an den Rändern der ersten Brillouin-Zone zu finden und dort auf Bragg-Reflexionen zurückzuführen.

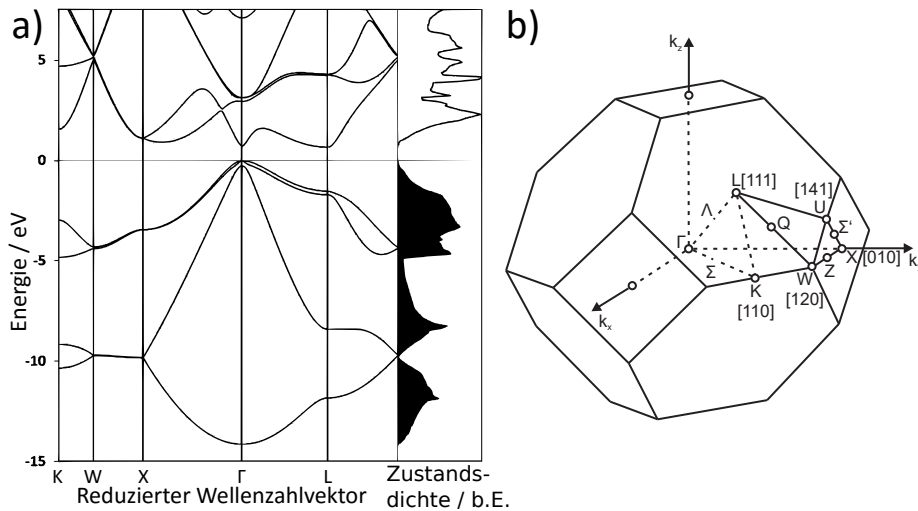


Abbildung 4: Reduziertes Bänderdiagramm und Zustandsdichte des Ge aufgetragen gegen den Wellenzahlvektor beziehungsweise die Energie (a). Schematische Darstellung der ersten Brillouin-Zone der Diamantstruktur (b). Die schwarzen Bereiche in der Zustandsdichte markieren besetzte Niveaus. (Nach [49] beziehungsweise [50].)

2.1.2 Dotierte Halbleiter und Isolatoren

Die Leitfähigkeit von Festkörpern mit einer Bandlücke wird durch die Dichte der Elektronen im LB n_L und der Löcher im VB p_V bestimmt, die über das Massenwirkungsgesetz

$$n_L \cdot p_V = \frac{1}{16} \left(\frac{2k_B T}{\pi \hbar^2} \right)^3 (m_L^* m_V^*)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{W_g}{k_B T}\right) \quad (4)$$

verknüpft sind. Dabei ist k_B die Boltzmann-Konstante, T die Temperatur und $m_{L,V}^*$ die Determinante der Tensors der effektiven Masse des LB beziehungsweise VB.

Bei einem Kristall mit einer geringen Störstellenkonzentration kann man $n_L = p_V$ setzen. Die Ladungsträgerkonzentration in diesem sogenannten intrinsischen Fall ist $n_i = \sqrt{n_L \cdot p_V}$. Die Lage des Fermi-Niveaus W_F ergibt sich dann aus

$$W_F = W_V + \frac{1}{2}(W_L - W_V) + \frac{1}{2}k_B T \ln \left(\frac{m_V^*}{m_L^*} \right), \quad (5)$$

mit der Position der unteren LB- beziehungsweise oberen VB-Kante $W_{L,V}$. Somit liegt W_F für $T \rightarrow 0$ K in der Mitte der Bandlücke. Da $\ln(m_V^*/m_L^*)$ in der Größenordnung von eins liegt, verschiebt sich W_F auch für höhere Temperaturen nur im geringen Maße.

Bei höheren Störstellenkonzentrationen gilt jedoch $n_L \neq p_V$, sodass sich veränderte elektrischen Eigenschaften des Festkörpers ergeben. Dies macht man sich zunutze, indem man gezielt Verunreinigungen, sogenannte Dotierungsatome, in den Festkörper einbringt. Derartig dotierte Halbleiter oder Isolatoren werden als extrinsisch bezeichnet. Die Dotierungsatome können Elektronen in das LB abgeben oder Löcher erzeugen, indem sie Elektronen aus dem VB aufnehmen, und werden daher Donatoren beziehungsweise Akzeptoren genannt. Im ersten Fall spricht man von n- und im zweiten Fall von p-Dotierung. Die Donatorniveaus W_D liegen üblicherweise leicht unterhalb von W_L , während die Akzeptorniveaus W_A sich knapp oberhalb von W_V befinden.

Tabelle 1: Energetische Lage der Donator- (oben) und Akzeptorniveaus (unten) relativ zur oberen Valenz- beziehungsweise unteren Leitungsbandkante. (Daten aus [51, S. 30 und 382] für Diamant, [52, S. 23] für Si und [53, S. 737] für Ge.)

Wirtsgitteratom	N	P	As	Sb	Bi
C (Diamant)	1,7	0,58	-	-	-
Si	0,19	0,046	0,054	0,043	0,071
Ge	-	0,0120	0,0127	0,0096	-

Wirtsgitteratom	B	Al	Ga	In	Tl
C (Diamant)	0,37	-	-	-	-
Si	0,044	0,069	0,073	0,16	0,25
Ge	0,0104	0,0102	0,108	0,0112	0,01

Im Falle der vierwertigen Elemente C (Diamant), Ge und Si kommen als Donatoren fünf- und als Akzeptoren dreiwertige Elemente zum Einsatz, von denen einige in Tabelle 1 zusammen mit der Lage ihrer Dotierungsniveaus aufgelistet sind. Für Si und Ge liegt bei Raumtemperatur die Energiedifferenz $W_L - W_D$ beziehungsweise $W_A - W_V$ bei den meis-

ten der aufgeführten Dotierungsatomen in der Größenordnung der thermischen Energie. Dies ist bei Diamant nicht der Fall, sodass selbst bei p-Dotierung mit B die Dichte der Löcher zwei bis drei Größenordnungen geringer als die Akzeptordichte ist. Da aber ähnliche Dotierungskonzentrationen und vergleichbare Ladungsträgerbeweglichkeiten wie bei B-dotierten Si vorliegen können, ist es möglich Diamant halbleitende Eigenschaften mit niedrigen spezifischen Widerständen von $\sim 10^{-3} \Omega\text{cm}$ zu verleihen. Die n-Dotierung mit N besitzt auf Grund des großen Abstands des Donatorniveaus zur unteren LB-Kante eine deutlich geringere Wirkung, sodass derartige Diamanten bei Raumtemperatur Isolatoren bleiben. Alternativ ist eine P-Dotierung über ein auf chemischer Gasphasenabscheidung basierendes Verfahren möglich [54–57]. Eine Dotierung mit anderen Elementen, welche potentiell kleinere Anregungsenergien benötigen, ist schwierig [51, S. 382].

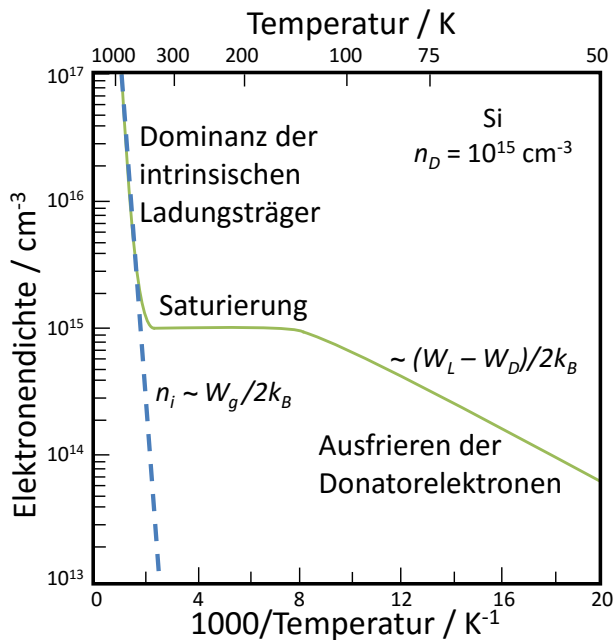


Abbildung 5: Elektronendichte in Si als Funktion der Temperatur. Die Parameter sind im Text erklärt. (Nach [53, S. 742] und [58, S. 95].)

Der Zusammenhang zwischen n_L in n-dotiertem Si und der Temperatur ist in Abbildung 5 als Arrheniusgraph dargestellt. Während bei hohen Temperaturen die intrinsischen Ladungsträger den Großteil der Ladungsträger stellen, spielen sie für geringere Temperaturen nur noch eine untergeordnete Rolle. Im mittleren Temperaturbereich befindet sich eine Sättigungsregion, in dem die Elektronendichte in etwa gleich der Donatordichte n_D ist. Für noch niedrigere Temperaturen frieren auch die Donatorelektronen aus. Im Arrheniusgraphen kann das Ausfrieren der Ladungsträger in beiden Fällen mit Geraden beschrieben werden, deren Steigung proportional zu der jeweils zu überwindenden Energielücke ist. Das Verhalten in p-Halbleitern ist analog.

2.1.3 Oberflächeneffekte

Die elektronische Struktur an der Oberfläche eines Festkörpers unterscheidet sich signifikant von der im Inneren. Für die Betrachtung der Volumenzustände ist dies vernachlässigbar, da sich bei einem makroskopisch großen Festkörper nur etwa eines von 10^8 Atomen an der Oberfläche befindet. Jedoch spielt die Oberfläche bei der Elektronenemission eine entscheidende Rolle, da dabei zumeist nur wenige äußere Atomlagen beteiligt sind und alle beteiligten Elektronen diese Grenzfläche passieren müssen.

Das Fehlen von Bindungspartnern der Atome an der Oberfläche führt zu einer Verschiebung der Ionenrümpfe sowie einer Asymmetrie der elektronischen Ladungsverteilung gegenüber dem Zustand im Volumen des Bravais-Gitter. Letzteres resultiert in einer negativen Aufladung der Oberfläche, welche durch eine positiv geladene Schicht kurz unterhalb kompensiert wird. Dadurch bildet sich ein Dipolmoment, sodass die Oberflächenschicht als eine homogene makroskopische Dichte von Dipolen beschrieben werden kann. Um ein Elektron durch diese Schicht nach außen zu bewegen, muss Arbeit verrichtet werden. Damit kann man die Austrittsarbeit Φ eines Festkörpers definieren als die Energie, die nötig ist, um das am schwächsten gebundene Elektron durch die Dipolschicht hindurchzubewegen und auf atomarer Skala weit von der Oberfläche zu entfernen.

Um die Schrödinger-Gleichung für Elektronen nahe der Oberfläche zu lösen, können Bloch-Wellen benutzt werden. Im Inneren reichen Funktionen mit reellen Wellenzahlvektoren aus, wohingegen an der Oberfläche nur Bloch-Wellen der Form

$$\Psi(\vec{r}) \propto \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \exp(-\vec{\kappa} \cdot \vec{r}) \quad (6)$$

mit dem Ortsvektor \vec{r} zu einer Lösung führen. Dabei hat der Wellenzahlvektor sowohl einen Realteil \vec{k} als auch einen Imaginärteil $\vec{\kappa}$. Damit fällt die Wellenfunktion Ψ in Richtung $\vec{\kappa}$ exponentiell ab, während sie in Gegenrichtung unbegrenzt wächst. Da die Elektronenkonzentration aber in jedem Kristall endlich ist, kommt diese Lösung im Inneren nicht in Betracht. Dagegen ist es möglich, sie an Oberflächen zu verwenden, die orthogonal zu $\vec{\kappa}$ verlaufen. Entsprechend entsteht eine mit der Eindringtiefe exponentiell abnehmende Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Außerhalb des Kristalls wird eine durch die Oberflächenbarriere abfallende Wellenfunktion angesetzt. Deshalb besitzt die Oberfläche eine andere Bandstruktur als der Festkörper, welche entsprechend nur zweidimensional (2D) ist. Im Falle von Halbleitern kann die an der Oberfläche veränderte Bandstruktur zu elektronischen Niveaus innerhalb der Bandlücke führen, welche Oberflächenzustände genannt

werden. Diese Zustände resultieren bei völlig sauberen Halbleitern unter anderem in einer erhöhten elektrischen Leitfähigkeit der Oberfläche. Zudem können Elektronen im LB an der Oberfläche sehr schnell über diese Zustände in das VB relaxieren, wenn sie den Festkörper nicht verlassen können (vergleiche Abschnitte 2.2 bis 2.4).

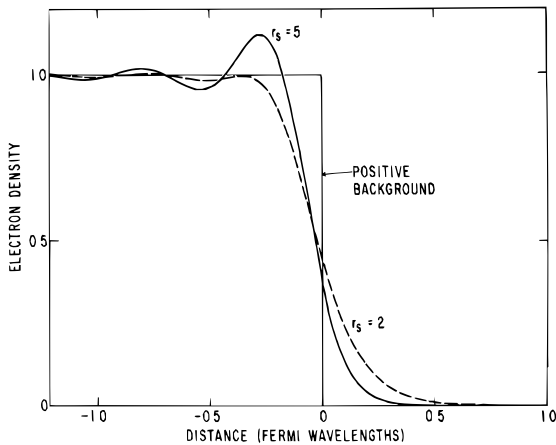


Abbildung 6: Elektronendichteverteilung an Metalloberflächen bei unterschiedlichen Wigner-Seitz-Radien r_s . Der Einfluss der Ionenrümpfe im Festkörper wurde durch einen positiven und konstanten Untergrund genähert. (Aus [59].)

Die Elektronenkonzentration an einer Metalloberfläche konnte von Lang und Kohn [59, 60] mit Hilfe der Methode der lokalen Dichtenäherung für Gitter mit unterschiedlichen Wigner-Seitz-Radien² berechnet werden (Abbildung 6). Es fällt auf, dass die Elektronen sich auch außerhalb des Festkörpers befinden und die Dichtefunktion nahe der Oberfläche oszilliert. Das Austreten der Elektronen wird stärker, je kleiner der Wigner-Seitz-Radius ist. Entsprechend hat dies eine Absenkung von Φ zur Folge. Auf ähnliche Weise kann man sich vorstellen, dass Φ auch von der Kristallorientierung der Oberfläche abhängt.

2.2 Feldemission

Als Feldemission (FE) bezeichnet man allgemein das durch ein externes elektrisches Feld induzierte Austreten von Elektronen aus Materie auf Grundlage des quantenmechanischen Tunneleffekts. Die FE wurde erstmals 1897 von Wood im Rahmen von Arbeiten an einer Röntgenquelle detailliert beschrieben [61]. Die erste theoretisch korrekte Beschreibung der FE aus Metallen erfolgte 1928 durch Fowler und Nordheim (FN) [62, 63] in der nach ihnen benannten Theorie. Die FN-Theorie geht von dem Spezialfall der FE aus einer flachen Metalloberfläche aus. Zudem wird das Verhalten der Elektronen durch das sommerfeldsche Modell des freien Elektronengases bei einer Temperatur T von 0 K genähert [64]. Da diese

²Radius einer Sphäre, deren Rauminhalt dem mittleren Volumen pro Atom eines Festkörpers entspricht.

Voraussetzungen bei keinem der in dieser Arbeit untersuchten Materialien erfüllt sind, erfolgt neben der grundlegenden Beschreibung der FN-Theorie zusätzlich eine Betrachtung ihrer Modifikationen, welche durch Abweichungen der elektronischen Eigenschaften oder der Geometrie der Emitter begründet sind.

2.2.1 Metalle

Der Mechanismus der FE gemäß der FN-Theorie ist in Abbildung 7 veranschaulicht. In Abwesenheit eines elektrischen Feldes werden die Elektronen unterhalb des Vakuumniveaus W_{Vak} im Inneren eines Festkörpers durch die Oberflächenbarriere am Austreten gehindert. Die Barriere kann unter Berücksichtigung der Spiegelladung (Schottky-Effekt) durch $-e^2/(16\pi\epsilon_0 z)$ mit der Elementarladung e , der Dielektrizitätskonstante des Vakuums ϵ_0 und dem orthogonalen Abstand zur Oberfläche z beschrieben werden [65]. Wird ein elektrisches Feld der Stärke E angelegt, hat dies eine Modifikation des Potentials U_{FN} mit $-eEz$ zur Folge, sodass für den Potentialverlauf

$$eU_{FN}(z) = \Phi + W_F - \frac{e^2}{16\pi\epsilon_0 z} - eEz. \quad (7)$$

gilt. Zudem wird Höhe dieses Potentialwalls und damit die Austrittsarbeit um die sogenannte Schottky-Absenkung

$$\Delta\Phi_S = \sqrt{\frac{e^3 E}{4\pi\epsilon_0}} = 3,79 \cdot 10^{-5} \text{ eV} \sqrt{\frac{\text{m}}{\text{V}}} \cdot \sqrt{E} \quad (8)$$

reduziert. Klassisch betrachtet ist es Elektronen mit einer Energie kleiner als $\Phi - \Delta\Phi$ jedoch nicht möglich, den Potentialwall zu überwinden, wohingegen quantenmechanisch ein Durchtunneln der Barriere erfolgen kann. Um auf diese Weise einen makroskopischen FE-Strom zu erzeugen, muss die Breite der Barriere jedoch im Bereich der De-Broglie-Wellenlänge der Elektronen liegen, wozu Feldstärken von etwa 3 GV/m nötig sind [2].

Nun soll die Herleitung der Formeln für die Stromdichte j_{FN} und die spektrale Verteilungsfunktion P_{FN} der feldemittierten Elektronen skizziert werden. Es wird von der Arbeit von Gadzuk und Plummer [2] ausgegangen, welche auf Ausführungen von Young [66] und Stratton [67] basiert. P_{FN} setzt sich zusammen aus der Anzahl N_e der pro Zeitintervall an der Oberflächenbarriere auftreffenden Elektronen und deren Wahrscheinlichkeit diesen zu durchtunneln D_{FN} . Maßgeblich für den Tunnelprozess ist neben der Form der Poten-

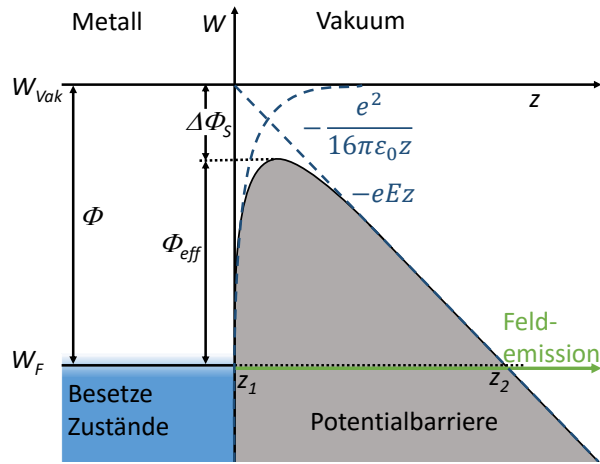


Abbildung 7: Schematische Darstellung der Feldemission aus einem Metall. Die Potentialbarriere wird durch Überlagerung der Potentiale der Bildladung $e^2/(16\pi\epsilon_0z)$ und des elektrischen Feldes $-eEz$ geformt. Dadurch ist die Austrittsarbeit Φ um die Schottky-Absenkung $\Delta\Phi_S$ auf den Effektivwert Φ_{eff} reduziert. Der grüne Pfeil deutet das Tunneln von Elektronen nahe des Fermi-Niveaus W_F durch die Barriere mit den klassischen Umkehrpunkten $z_{1,2}$ an. Das Feldeindringen in das Metall wurde nicht eingezeichnet.

tialbarriere auch die Komponente der kinetischen Energie der Elektronen senkrecht zur Oberfläche $W_{\perp} = \hbar^2 k_{\perp}^2 / 2m$ mit der Elektronenmasse m . Da der Tunnelvorgang elastisch ist, sind W und W_{\perp} erhalten. Damit muss zur Bestimmung von P_{FN} das Integral

$$P_{FN}(W) = \frac{dj_{FN}}{dW} = \int_0^W N_e(W, W_{\perp}) D_{FN}(W_{\perp}) dW_{\perp} \quad (9)$$

gelöst werden. $N_e(W, W_{\perp})$ lässt sich als Produkt der Fermi-Verteilung

$$F(W) = \frac{1}{\exp\left(\frac{W - W_F}{k_B T}\right) + 1}, \quad (10)$$

der Eintreffrate der Elektronen, welche deren Gruppengeschwindigkeit senkrecht zur Oberfläche $v_{\perp} = (\partial W / \partial k_{\perp}) / \hbar$ entspricht, und der Zustandsdichte

$$\rho(W) = \int \frac{d\vec{S}}{|\vec{\nabla}_k W|} \quad (11)$$

mit dem Oberflächenintegral $\int d\vec{S}$ über eine Fläche konstanter Energie beschreiben. Unter Hinzunahme der Überlegungen in [68] kann die Anzahl der emittierten Elektronen mit einer Energie zwischen W und $W + dW$ bestimmt werden über

$$P_{FN}(W)dW = 2e F(W) \iiint_W^{W+dW} v_{\perp} D(W, \vec{k}_{\parallel}) \frac{d^3 k}{2\pi^3}, \quad (12)$$

wobei durch den Faktor 2 die Spinartung berücksichtigt wird. $\iiint_W^{W+dW} d^3 k$ kann ausgedrückt werden durch $dW \iint \frac{d\vec{S}}{\vec{\nabla}_k W}$. Das Integral wird dabei über eine Fläche konstanter

Energie ausgeführt, welche in einem freien Elektronengas eine Sphäre ist. Somit gilt

$$P_{FN}(W) = \frac{2e}{(2\pi)^3 \hbar} \iint D_{FN}(W, \vec{k}_{\parallel}) \frac{\partial W / \partial k_{\perp}}{|\vec{\nabla}_k W|} d\vec{S}. \quad (13)$$

Diese Gleichung kann nach der Einführung von Kugelkoordinaten und der Annahme, dass $D_{FN}(W, k_{\parallel}) = D_{FN}(W_{\perp})$ gilt, mit einem von Stratton eingeführtem Modell [67] weiter zu

$$P_{FN}(W) = \frac{4\pi m e}{\hbar^3} F(W) \int_0^W D_{FN}(W_{\perp}) dW_{\perp} \quad (14)$$

vereinfacht werden. Angenommen $U_{FN}(z)$ ändere sich nur langsam über die Ausdehnung einer Wellenlänge der Elektronen, so lässt sich mit Hilfe der WKB³-Näherung [69–71]

$$D_{FN}(W_{\perp}) = \exp \left(-2 \int_{z_1}^{z_2} \left| \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (eU_{FN}(z) - W_{\perp})} \right| dz \right) \quad (15)$$

herleiten. Dabei sind z_1 und z_2 die klassischen Umkehrpunkte, wie in Abbildung 7 zu sehen. Nähert man die Potentialbarriere durch ein dreieckiges Potential, dann ist $U_{FN}(z)$ eine Gerade und das Integral in Gleichung (15) wird stark vereinfacht. Jedoch hat der Bildladungseffekt in einer Entfernung von bis zu 3-4 Å zur Metalloberfläche einen signifikanten Einfluss [72], sodass Gleichung (7) für $U_{FN}(z)$ verwendet werden muss. Für die Berechnung des entsprechenden Integrals sei auf [73] verwiesen. Als Lösung ergibt sich

$$D_{FN}(W_{\perp}) = \exp \left(-\frac{4\sqrt{2m}}{3e\hbar E} (\Phi - (W_{\perp} - W_F))^{\frac{3}{2}} v \left(\frac{\Delta\Phi_S}{\Phi - (W_{\perp} - W_F)} \right) \right) \quad (16)$$

mit der ersten Nordheim-Korrekturfunktion v , welche den einzigen Unterschied zu der Lösung für die dreieckige Barriere darstellt. Da typischerweise Elektronen nahe W_F emittiert werden, gilt $|W_{\perp} - W_F| \ll \Phi$. Die entsprechende Entwicklung um $(W - W_F)$ ergibt

$$D_{FN}(W_{\perp}) \approx \exp \left(\frac{2\sqrt{2m}\Phi}{e\hbar E} \left((W_{\perp} - W_F) t(y) - \frac{2}{3}\Phi v(y) \right) \right) \quad (17)$$

mit der zweiten Nordheim-Korrekturfunktion t und der unabhängigen Variablen $y = \Delta\Phi_S/\Phi$. Eine analytisch exakte Berechnung von $v(y)$ und $t(y)$ ist nicht möglich, da dafür elliptische Integrale gelöst werden müssten. Allerdings wurden die Näherungen $v(y) \approx 1 - y^2 + \frac{1}{3}y^2 \ln(y)$ und $t(y) \approx 1 + \frac{1}{9}(y^2 - y^2 \ln(y))$ bestimmt [74, 75], deren Abweichungen zu den exakten Werten [76] kleiner gleich 0,33 % beziehungsweise 0,4 % sind.

³Nach Wenzel, Kramers und Brillouin

Über die Approximation (17) lässt sich das Integral in Gleichung (14) lösen. Dabei kann die untere Grenze des Integrals auf $-\infty$ gesetzt werden, da $P_{FN}(W = 0) \lll P_{FN}(W \approx W_F)$ ist. So erhält man

$$P_{FN}(W) = \frac{\frac{ACE}{\phi^{\frac{1}{2}}t(y)} \exp\left(-\frac{B\Phi^{\frac{3}{2}}v(y)}{E}\right) \exp\left(\frac{C\Phi^{\frac{1}{2}}(W-W_F)t(y)}{E}\right)}{\exp\left(\frac{W-W_F}{k_B T}\right) + 1} \quad (18)$$

$$= \frac{ACE}{\Phi^{\frac{1}{2}}t(y)} \cdot F(W) \cdot D_{FN}(W)$$

mit $A = \frac{e^3}{(4\pi)^2\hbar} = 1541 \cdot 10^3 \frac{\text{AeV}}{\text{MV}^2}$, $B = \frac{4(2m)^{1/2}}{3e\hbar} = 6831 \frac{\text{MV}}{\text{eV}^{3/2}\text{m}}$ und $C = \frac{3}{2}B = 10246 \frac{\text{MV}}{\text{eV}^{3/2}\text{m}}$.

Die Form des FE-Spektrums ist offenbar direkt durch die Multiplikation der Funktionen für die Fermi-Verteilung und der Tunnelwahrscheinlichkeit bestimmt, wie in Abbildung 8 veranschaulicht. P_{FN} besitzt daher eine exponentiell ansteigende niederenergetische Flanke und einen durch die Fermi-Verteilung dominierten Abfall bei höheren Energien. Die Halbwertsbreite des Spektrums ist typischerweise nicht größer als wenige 100 meV.

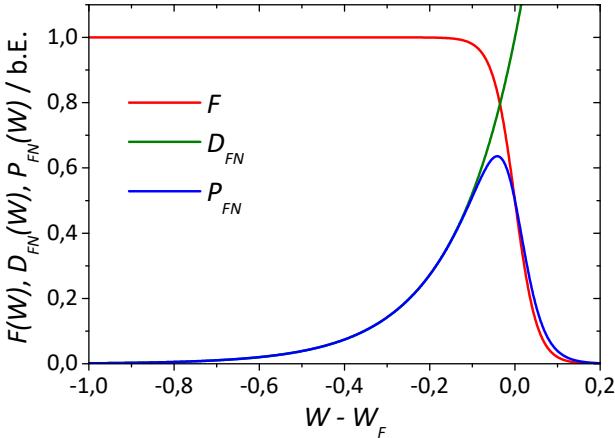


Abbildung 8: Vergleich der spektralen Verteilung $P_{FN}(W)$ feldemittierter Elektronen aus einem Metall mit deren Tunnelwahrscheinlichkeit $D_{FN}(W)$ und der Fermi-Verteilung $F(W)$ bei der Fermi-Energie W_F . Die Graphen wurden für eine elektrische Feldstärke von 3 MV/m, eine Austrittsarbeit von 4 eV und eine Temperatur von 300 K gezeichnet. $P_{FN}(W)$ und $D_{FN}(W)$ wurden durch ihren konstanten Vorfaktor dividiert.

Die Stromdichte erhält man aus Gleichung (18) über

$$j_{FN}(E) = \int_{-\infty}^{+\infty} P_{FN}(W) dW. \quad (19)$$

Für $T \rightarrow 0$ K ergibt sich daraus die Fowler-Nordheim-Funktion

$$j_{FN}(E) = \frac{AE^2}{\Phi t^2(y)} \exp\left(-\frac{B\Phi^{\frac{3}{2}}v(y)}{E}\right) \quad (20)$$

und mit der effektiven Emitterfläche S der FE-Strom

$$I_{FN}(E) = \frac{AE^2S}{\Phi t^2(y)} \exp\left(-\frac{B\Phi^{\frac{3}{2}}v(y)}{E}\right). \quad (21)$$

Trägt man in einem sogenannten FN-Graphen $\ln(I_{FN}/E^2)$ gegen $1/E$ auf, so ergibt sich nach Formel (21) eine Gerade, aus der man prinzipiell bei Kenntnis der elektrischen Feldstärke die Austrittsarbeit bestimmen kann [77]. Allerdings ist E unter Realbedingungen meist durch die Geometrie des Emitters erheblich modifiziert, wie in Abschnitt 2.2.4 beschrieben.

2.2.2 Halbleiter

Die FE aus Halbleitern ist ein wesentlich komplizierterer Prozess als die aus Metallen. Daher existiert bisher keine Theorie, welche die FE aus Halbleitern umfassend und quantitativ korrekt beschreibt. Der Grund dafür liegt unter anderem bei der geringeren Ladungsträgerkonzentration im Festkörper, welche eine Beschreibung der Elektronen durch das sommerfeldsche Modell des freien Elektronengases nur bedingt zulässt.

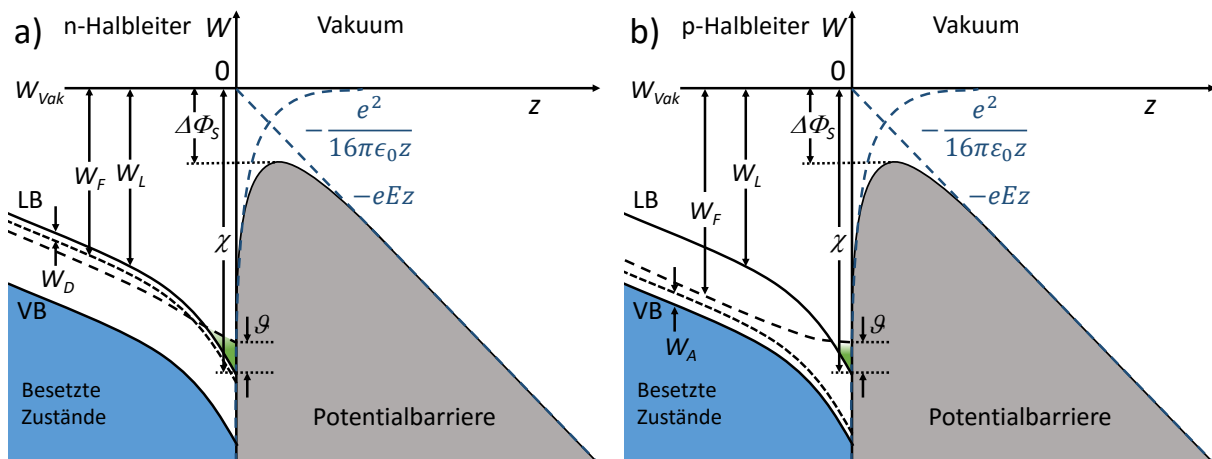


Abbildung 9: Bänderdiagramm an der Oberfläche eines n- (a) und eines p-dotierten (b) Halbleiters in einem elektrischen Feld. Die Parameter sind im Text benannt. (Nach [78].)

Abbildung 9 (a) zeigt schematisch das Bänderdiagramm eines n-Halbleiters unter Anwesenheit eines elektrischen Felds. Dabei ist χ die Elektronenaffinität und ϑ die Differenz zwischen W_L und W_F an der Oberfläche. Durch die im Vergleich zu Metallen wesentlich geringere Leitfähigkeit kann das elektrische Feld erleichtert in den Halbleiter eindringen und die Bänder energetisch nach unten verbiegen. Bei genügend starken Feldern setzt die FE

aus dem LB ein. Trotz des Einflusses der Bandstruktur sind die FE-Eigenschaften von moderat bis hochdotierten n-Halbleitern ähnlich zu denen von Metallen, das heißt FN-artig. Insbesondere liefern FN-Graphen von Strom-Spannungs-Kennlinien solcher Halbleiter wie im Fall der FE aus Metallen einen linearen Zusammenhang, welcher durch die relativ große Anzahl von Elektronen im LB begründet ist.

Im Gegensatz dazu lassen sich die FE-Eigenschaften von p-Halbleitern nicht qualitativ durch die FN-Theorie beschreiben [79, S. 75-77], [80]. Zwar ist auch in diesem Fall das LB auf Grund seiner energetischen Lage der Ursprung der Emission. Jedoch wird bei Betrachtung von Abbildung 9 (b) deutlich, dass durch den verhältnismäßig großen Abstand zwischen W_F und dem LB sich tief im Inneren des Festkörpers nur wenige Leitungselektronen befinden. Eine verstärkte thermische Anregung von Elektronen in das LB findet ausschließlich in einem relativ kleinen Volumen in der Oberfläche statt, in dem die Bänder nach unten gebogen sind.

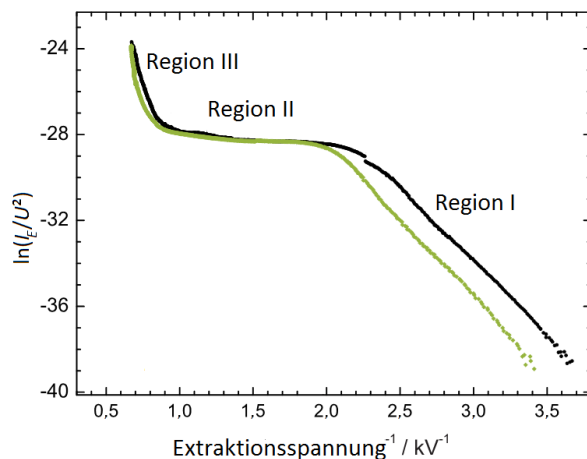


Abbildung 10: Kennlinie einer B-dotierten Si-Spitze in Fowler-Nordheim-Koordinaten beim Hoch- (schwarz) und anschließendem Herunterfahren (grün) der Extraktionsspannung U . Hier wurde in Region II keine vollständige Sättigung erzielt, da der Graph in dem Fall eine positive Steigung haben müsste. (Adaptiert aus [32].)

Daraus resultieren Strom-Spannungs-Kennlinien, die in FN-Koordinaten nichtlinear sind und sich stattdessen in drei Regionen gliedern lassen, wie in Abbildung 10 am Beispiel der FE aus p-Si gezeigt. Während bei kleinen Emissionsstromdichten j_E noch ein FN-artiges Verhalten zu beobachten ist (Region I), zeigt die Strom-Spannungs-Charakteristik einen ausgeprägten Sättigungsbereich bei größeren Werten von j_E (Region II). Der Grund dafür ist primär die geringe Elektronendichte und -generationsrate, welche darüber hinaus zu einer Depletierung der Oberflächenschicht bei entsprechend großen j_E führen kann. Dementsprechend dringt das elektrische Feld noch weiter ein und es entsteht ein n-artiger Bereich an der Oberfläche des Emitters, welcher zusammen mit dem p-dotierten Inneren einen pn-Übergang ähnlich einer Diode in Sperrrichtung bildet. Das Resultat ist ein Spannungsabfall im Halbleiter, eine Absenkung der effektiv angelegten Spannung sowie eine Reduzierung der Feldüberhöhung (vergleiche Abschnitt 2.2.4) durch ein virtuelles

Abrunden des Emitters. Jeder dieser drei miteinander verknüpften Effekte führt zu einer Verminderung der elektrischen Feldstärke an der Oberfläche.

Bei deutlich größeren Feldstärken kommt es zu einem erneuten starken Anstieg von j_E (Region III). Man könnte daher annehmen, dass dort die Emission aus dem VB beginnt. Jedoch kann gezeigt werden, dass die Tunnelwahrscheinlichkeit für FE aus diesen niedrigen Energieniveaus auch in diesem Fall zu gering ist. Viel wahrscheinlicher ist es, dass die internen elektrischen Felder so stark werden, dass Ladungsträger durch Elektron-Elektron-Streuung vervielfacht werden. Dabei gewinnen die beteiligten Elektronen zwischen zwei Stößen mehr Energie als sie verlieren, sodass ein Lawineneffekt entsteht. Dies hat jedoch meist zur Folge, dass der Emitter durch eine resultierende elektrische Erhitzung zerstört wird. Darüber hinaus könnte bei großen Feldern in hochdotierten Halbleitern eine sogenannte interne FE auftreten, bei der Elektronen durch Zener-Tunneln von der oberen VB-Kante zur an der Oberfläche hinunter gebogenen unteren LB-Kante gelangen [72]. Auch dies würde zu einem starken Stromanstieg führen. Ähnliche FE-Charakteristika lassen sich auch für hochresistive n-Halbleiter beobachten, welche möglicherweise auch durch das obige Modell erklärt werden können [79, S. 81].

Insbesondere der Saturierungsbereich von p-Halbleitern ist interessant für Anwendungen. Einerseits sind zwar die resultierenden Stromdichten geringer als bei Metallen oder n-Halbleitern, andererseits ist jedoch die Emission theoretisch nicht mehr von dem extrem oberflächensensitiven Tunnelprozess abhängig. Vielmehr bestimmt die Generationsrate der Elektronen im Festkörper die Stromdichte. Daher spielen Adsorbate und Oxide eine untergeordnete Rolle, sodass die FE aus p-Halbleitern insbesondere auch bei schlechten Vakuumbedingungen potentiell geringere Stromfluktuationen aufweist als die aus Metallen oder n-Halbleitern. Ein weiterer Vorteil ist das virtuelle Abrunden der Emitter, welches die Feldüberhöhungsfaktoren (vergleiche Abschnitt 2.2.4) vieler verschiedener Emitter angleichen kann. Dadurch kann die Emissionshomogenität von Feldemitter-*Arrays* erhöht werden. Des Weiteren ist der Strom in Region II extrem sensitiv auf die Generierung zusätzlicher Ladungsträger durch beispielsweise Wärme [78, 81, 82] oder Licht [78, 81, 83]. Auf letzteres wird in Abschnitt 2.4 noch einmal eingegangen.

Die bekannteste Theorie zur FE aus Halbleitern stammt von Stratton, welcher sowohl Formeln für die FE-Stromdichte [84] als auch die Energieverteilung [67] der emittierten Elektronen herleitete. Er setzte dabei fälschlicherweise das Auftreten von FE sowohl aus dem LB als auch aus dem VB voraus. Zudem erhielt er eine Strom-Spannungs-Kennlinie, welche FN-artig ist und daher nur das Verhalten ausreichend stark leitfähiger n-Halbleiter

qualitativ beschreiben kann. Daher soll auf die strattonsche Theorie der FE aus Halbleitern [85] hier nur kurz eingegangen werden. Anschließend wird etwas ausführlicher auf eine weiter entwickelte Theorie von Fursey und seinen Mitarbeitern [78, 86] diskutiert.

Die strattonsche Theorie geht davon aus, dass sich die Elektronen in einem Halbleiter zunächst als freies Elektronengas beschreiben lassen. Ähnlich wie in obigen Ausführungen führt in dem Modell das Eindringen des elektrischen Feldes zu einer Degenerierung des Elektronengas. Des Weiteren wird angenommen, dass nur ein geringer Anteil der an der Oberflächenbarriere ankommenden Elektronen diese durchtunneln. Mit diesen Voraussetzungen leitete Stratton die Formeln für die Stromdichte sowie die spektrale Verteilung der Elektronen analog zu den Ausführungen in Abschnitt 2.2.1 her.

Die Theorie von Fursey und seinen Mitarbeitern geht allgemein von einem extrinsischen Halbleiter mit einer beliebigen Konzentration von Donatoren und Akzeptoren aus. Bei für die FE ausreichenden elektrischen Feldstärken werden die Energiebänder durch das eindringende elektrische Feld und der resultierenden veränderten Elektronenkonzentration an der Oberfläche nach unten verbogen. Gelangt die untere LB-Kante auf diese Weise unter das Fermi-Niveau, wie in den Abbildungen eingezeichnet, so spricht man von einem entarteten Halbleiter. Zudem kann auch W_F an der Oberfläche durch einen Spannungsabfall an der Oberfläche abgesenkt sein. Wie auch bei Stratton [85] wird die Emissionsstromdichte ausgedrückt durch

$$j_S = \frac{AE^2}{\varphi} \exp\left(-\frac{B\varphi^{\frac{3}{2}}v(Y)}{E}\right) \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{C\varphi^{\frac{1}{2}}\vartheta}{E}\right) - \frac{C\varphi^{\frac{1}{2}}\vartheta}{E} \exp\left(-\frac{C\varphi^{\frac{1}{2}}\vartheta}{E}\right)\right] \text{ für } \vartheta > 0 \quad (22)$$

und

$$j_S = \frac{4\pi me(k_B T)^2}{h^3} \exp\left(-\frac{B\chi^{\frac{3}{2}}v(Y)}{E}\right) \exp\left(\frac{\vartheta}{k_B T}\right) \text{ für } \vartheta < 0. \quad (23)$$

mit $\varphi = \chi - \vartheta$, dem Argument in der Nordheimfunktion

$$Y = \left(\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 1}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{\Delta\Phi_S}{\varphi}$$

und der relativen Dielektrizitätskonstante ϵ_r bei hohen Frequenzen. Verglichen mit der

Fowler-Nordheim-Formel (20) besitzt Gleichung (22) vornehmlich den Zusatzterm in der eckigen Klammer sowie φ als Ersatz für die Austrittsarbeit. Auffällig ist auch, dass für den entarteten Fall eine Temperaturabhängigkeit auftritt. Abweichend zu Stratton wird zur Bestimmung von ϑ nicht nur E sondern auch die Stromdichte j im Halbleiter betrachtet, welche man nur bei verschwindend kleinen Werten vernachlässigen darf.

Letztendlich lassen sich Formeln für die Anwendung herleiten, wenn man einige Näherungen einführt. Die einfachste ist dabei die einer verschwindend kleinen Stromdichte, wie sie Stratton bereits benutzte. In diesem Fall kann der Einfluss durch den Strom im Inneren des Halbleiters vernachlässigt werden. So erhält man nach einiger Rechnung die Bedingung für die Entartung des Halbleiters

$$E \geq E_{ent} = 0,144 \epsilon_r^{\frac{1}{2}} \left(\frac{m_n^*}{m} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{T}{300} \right)^{\frac{5}{4}} \frac{\text{GV}}{\text{m}} \quad (24)$$

mit der effektiven Zustandsdichtemasse m_n^* der betrachteten Elektronen im LB, welche sich aus den transversalen und longitudinalen effektiven Massen sowie der Anzahl von äquivalenten Minima des LB zusammensetzt.

Das Entartungskriterium (24) hängt weder von der Art noch von der Konzentration der Dotierung ab, da die Dichte der Elektronen an der Oberfläche bei hohen elektrischen Feldstärken von der im Inneren unabhängig wird. Mit dem Kriterium lassen sich die E_{ent} -Werte verschiedener Halbleiter berechnen. So ist bei 300 K $m_n^*(\text{Diamant})/m = 1,9$ [87], $m_n^*(\text{Si})/m = 1,08$ und $m_n^*(\text{Ge})/m = 0,55$ [52, S. 789]. Außerdem ist dann $\epsilon_r(\text{Diamant}) = 5,70$, $\epsilon_r(\text{Si}) = 11,97$ $\epsilon_r(\text{Ge}) = 16,2$ [46, S. 601]. Damit erhält man $E_{ent}(\text{Diamant}) = 0,90$ GV/m, $E_{ent}(\text{Si}) = 0,56$ GV/m und $E_{ent}(\text{Ge}) = 0,24$ GV/m. Diese Werte sind wesentlich geringer als die üblicherweise für FE benötigten elektrischen Feldstärken. Daher ist das LB eines Halbleiters an der Emitteroberfläche bei FE im Allgemeinen entartet. Den Grad der Entartung kann man für $\vartheta/k_B T \geq 6$ abschätzen mit

$$\vartheta \approx \left(\frac{15\pi\hbar^3}{16\epsilon_r(2m_n^*)^{\frac{3}{2}}} \right)^{\frac{2}{5}} E^{\frac{4}{5}}. \quad (25)$$

Für n-Halbleiter kann die Näherung für verschwindende Stromdichten verwendet werden, falls die Relation

$$\frac{e^2 E^2}{\epsilon_r^2} \gg \frac{j^2}{\mu_n^2 n_L^2}. \quad (26)$$

gilt. Dabei ist μ_n die Elektronenbeweglichkeit. In diesem Fall ist die Stromdichte sehr viel kleiner als der Grenzwert, welcher über

$$j_{lim} = \frac{eE}{\epsilon_r} \mu_n n_L. \quad (27)$$

berechnet werden kann. Für Temperaturbereiche mit konstantem n_L (vergleiche Abbildung 5) ist j_{lim} dementsprechend T -unabhängig. Für niedrige Temperaturen gilt hingegen

$$\frac{d(\ln(j_{lim}))}{d(1/(k_B T))} \approx -\frac{|W_D|}{2}. \quad (28)$$

Bei gängigen Donatoren in Si oder Ge (vergleiche Tabelle 1) ist W_D klein und daher auch die T -Abhängigkeit der FE aus n-Halbleitern. Im Allgemeinen ist j_{lim} bereits bei moderaten n-Dotierungen und nicht sehr niedrigen Temperaturen wesentlich größer als die Stromdichte, die zu einer Zerstörung eines Emitters führt. Daher ist eine Stromsättigung nur bei n-Halbleitern mit geringen Dotierungskonzentrationen zu beobachten.

Bei p-Halbleitern spielt das Eindringen des elektrischen Feldes eine größere Rolle, sodass die Näherung für kleine Ströme früh nicht mehr akzeptabel ist. Dann erhält man für interne Feldstärken E_i höher als 0,1 MV/m, welche bei der FE aus Halbleitern üblich sind,

$$j_{lim} = \left(2 \frac{\mu_p}{\mu_n}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{m_p^*}{m_n^*}\right)^{\frac{3}{4}} e v_n \left(\frac{m_n^* k_B T}{\pi \hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{W_g}{2k_B T}\right). \quad (29)$$

Dabei ist μ_p die Löcherbeweglichkeit und v_n die *Drift*-Geschwindigkeit der Elektronen, welche für die im Sättigungsbereich der FE auftretenden E_i -Werte nahezu konstant ist [88]. Im Falle von Si und Ge liegt maximale *Drift*-Geschwindigkeit $v_{n,max}$ bei Raumtemperatur für $E_i > 0,1$ MV/m bei 10^5 m/s [52, S. 38] beziehungsweise $0,7 \cdot 10^5$ m/s [89]. Es kann gezeigt werden, dass j_{lim} für p-Si und p-Ge weit unterhalb der Zerstörungsgrenze liegen [78]. Da in Gleichung (29) die T -abhängige Exponentialfunktion dominiert, kann man die Näherung

$$\frac{d \ln(j_{lim})}{d(1/(k_B T))} \approx -\frac{W_g}{2}. \quad (30)$$

verwenden. Weil zumeist $W_g \gg W_D$ gilt, ist die Temperaturabhängigkeit von j_{lim} bei p-dotierten Halbleitern wesentlich größer als die von n-dotierten.

Eine einfachere Formel für j_{lim} für p-Halbleiter kann auf Basis der Arbeit von Yatsenko gewonnen werden, in der

$$j_{lim} = e \left(\frac{D_n}{L_n} n_V + g_T d_p + n_i g_S \right) \quad (31)$$

hergeleitet wird [83, 88]. Dabei sind D_n und L_n der Diffusionskoeffizient beziehungsweise die Diffusionslänge der Elektronen sowie g_T und g_S deren thermische Generationsrate und -geschwindigkeit an der Oberfläche. Zudem ist d_p die Depletionstiefe. Der erste Term in Gleichung (31) repräsentiert den Beitrag der Löcher im Substrat, die zur Grenze des depletierten Bereichs diffundiert sind. Der zweite Term ist die Stromdichte j_T der thermisch im Depletionsvolumen generierten Elektronen. Der dritte Term stellt den Anteil der an der Oberfläche erzeugten Elektronen dar. Falls man die Rekombinationsrate in der Depletionsregion vernachlässigt, kann j_T bei Raumtemperatur gleichgesetzt werden mit der *Drift*-Stromdichte

$$j_{drift} = e v_{n,max} n_i = e g_T d_p = j_T. \quad (32)$$

Die maximale *Drift*-Geschwindigkeit der Elektronen $v_{n,max}$ ist etwa fünf Größenordnungen höher als g_S und $\frac{D_n}{L_n}$, sodass

$$j_{lim} \approx e v_{n,max} n_i \quad (33)$$

gilt. Die Depletionstiefe kann dann laut [83] durch

$$d_p = \left(\frac{E}{\epsilon_r} - \frac{e n_S}{\epsilon_r \epsilon_0} \right) / \left(\frac{e n_A}{\epsilon_r \epsilon_0} \right) \quad (34)$$

ausgedrückt werden. Dabei ist n_S die Dichte der Elektronen in Oberflächenzuständen. Im Sättigungsbereich kann man allerdings annehmen, dass die Oberflächenzustände vollständig depletiert sind, sodass $n_S = 0$ ist [88].

2.2.3 Isolatoren

Die FE aus isolierenden Materialien kann man sich möglicherweise ähnlich wie bei Halbleitern vorstellen. Auf Grund des Fehlens von freien Ladungsträgern im Festkörper ist jedoch die Frage nach dem Transportmechanismus, welcher Elektronen zur emittierenden Fläche nachliefert, entscheidend. Dieser kann über verschiedene Kanäle zustande kommen, welche jedoch unter Umständen eine stärker limitierende Wirkung auf den Strom haben als der FE-Prozess, woraus ein Spannungsabfall ΔU über dem Emitter resultiert.

Die FE aus einem Isolator kann durch drei verschiedene Faktoren begrenzt sein: eine Sperrschicht am Substrat-Isolator-Kontakt (elektrodenlimitiert), die geringe Leitfähigkeit des Isolators (transportlimitiert) und den eigentlichen Prozess der Elektronenemission ins Vakuum. Zu den elektrodenlimitierten Mechanismen gehören die thermische Schottky-Emission sowie das direkte und das FN-Tunneln, welche Elektronen aus dem Substrat in den Isolator befördern. Die transportlimitierten Mechanismen beinhalten den Poole-Frenkel-Effekt, das *variable-range hopping* sowie die ohmsche, die raumladungsbegrenzte, die ionische und die korngrenzenlimitierte elektrische Leitung [90]. Die Emission ins Vakuum kann entweder über Durchtunneln oder Überschreiten der Potentialbarriere geschehen. Diese Leitungsmechanismen sind in [90] ausführlich erklärt.

Ausgehend von den verschiedenen bei Isolatoren auftretenden Elektronentransportmechanismen wurde das sogenannte Metall-Isolator-Vakuum-Modell (MIV-Modell) von Latham und seinen Mitarbeitern entwickelt [91–93]. In diesem Modell stammt die Emission nicht aus dem unberührten Isolator, sondern aus sogenannten Leitungskanälen, welche sich bei starken elektrischen Feldern unter bestimmten Voraussetzungen bilden können. Die betrachtete Anordnung besteht aus einer Metallelektrode, welche mit einem Isolator bedeckt ist. Der Isolator habe eine relativ hohe Donator- und Akzeptordichte von jeweils etwa 10^{18} cm^{-3} . Dies kann bei einer entsprechenden Anzahl von Verunreinigungsatomen oder bei einer kleinen Kristallitgröße des Festkörpers der Fall sein. Darüber hinaus sollen alle Donatoren und alle Akzeptoren ein Energieniveau unterhalb beziehungsweise oberhalb von W_F im Bandniveauschema einnehmen. Der energetische Abstand zum LB respektive VB sei damit so groß, dass die Donatoren nur wenige Elektronen abgeben und die Akzeptoren nur wenige Elektronen aufnehmen können. Zudem soll am Metall-Isolator-Übergang ein Schottky-Kontakt vorliegen, wie in Abbildung 11 (a) dargestellt.

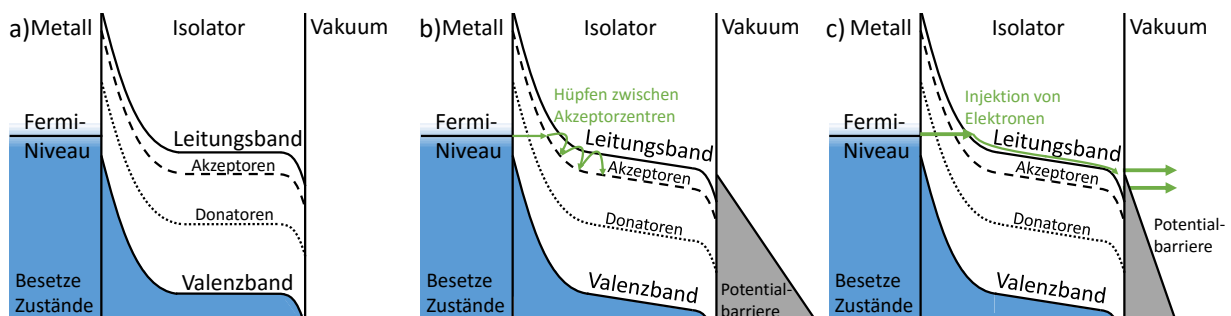


Abbildung 11: Bandniveauschema für das Metall-Isolator-Vakuum-Modell in Abwesenheit eines externen elektrischen Feldes (a), bei moderaten Feldstärken (b) und bei hohen Feldstärken während der Generierung heißer Elektronen (c). Der Bildladungseffekt wurde beim Zeichnen der Potentialbarriere vernachlässigt.

Zunächst kann keine FE aus einem Isolator auftreten, da der Transport der Elektronen zu einer emittierenden Fläche durch das Fehlen von beweglichen Ladungsträgern verhindert wird. Dennoch kann der Emissionsmechanismus im MIV-Modell durch einen irreversiblen Prozess eingeschaltet werden. Dieser Einschalteffekt wird durch Einbrennen eines Leitungskanals in den Isolator ermöglicht. Unter Anwesenheit eines elektrischen Feldes dringt dieses in den Isolator ein, wie in Abbildung 11 (b) zu sehen. Falls die Schottky-Barriere an der Metall-Isolator-Grenzschicht durch eine genügend große Donator- und Akzeptorkonzentration ausreichend dünn ist, können Elektronen sie durchtunneln und zu Niveaus im Isolator gelangen. Dann kann ein geringer Ladungstransport durch Hüpfen (Poole-Frenkel-Effekt) oder Tunneln (*variable-range hopping*) von Elektronen von Akzeptorniveau zu Akzeptorniveau stattfinden. Ist das elektrische Feld im Isolator stark genug (etwa 10-100 MV/m), füllen die Elektronen aus dem Metall einen Großteil der Akzeptorniveaus auf, sodass das Feldeindringen reduziert und der Elektronenfluss gebremst wird.

Bei noch höheren Feldstärken (Abbildung 11 (c)) können Elektronen vom Metall in den Isolator durch einen Tunnelprozess injiziert werden. Sie können dort in das LB gelangen, wo sie durch das elektrische Feld beschleunigt werden. Dabei werden sie nicht durch die bereits besetzten Akzeptorzentren gebremst. Die kinetische Energie der Elektronen wird dabei durch Streuung mit Phononen oder anderen Elektronen begrenzt. Können die Elektronen jedoch zwischen zwei Stößen mehr Energie aufnehmen als sie verlieren, entstehen sogenannte heiße Elektronen, welche leicht ins Vakuum emittiert werden. Gleichzeitig ist die Potentialbarriere derart schmal, dass sie auch von niederenergetischen Elektronen im Minimum des LB durchtunnelt werden kann. Dies führt zu einem abrupten Einsetzen der Emission, wodurch ein Großteil der beweglichen Elektronen den Isolator verlässt. Durch den damit verbundenen Abbau der Raumladung dringt das elektrische Feld stärker ein und erhöht wiederum den Injektionsstrom am Metall-Isolator-Kontakt. Letztendlich bildet sich dabei ein dynamisches Gleichgewicht aus. Zudem wird durch die hohe Stromdichte und dem damit verbundenen lokalen Anstieg der Temperatur der Isolator stöchiometrisch verändert, sodass der Leitungskanal entsteht. Dieser Prozess lässt sich durch ein erneutes Anlegen eines entsprechend hohen elektrischen Feldes nicht wiederholen. Der Leitungskanal fungiert als Spitze in der dielektrischen Isolatormatrix, welche das Feld lokal verstärken kann (vergleiche Abschnitt 2.2.4). Der so entstandene Emitter benötigt deutlich niedrigere Feldstärken als der Einschalteffekt.

Einen Spezialfall unter den isolierenden Materialien stellt Diamant dar. Auf Grund seiner hohen thermischen Leitfähigkeit sowie chemischen und mechanischen Stabilität [94]

ist er ein attraktives Material für FE-Kathoden. Darüber hinaus wird für Diamant mit H-Abschluss eine stabile negative Elektronenaffinität vorausgesagt [95], welche zu hocheffizienter FE bei relativ schwachen Extraktionsfeldern führen könnte [96, 97]. Jedoch konnte seit der Entdeckung des FE an Diamantkathoden vor mehr als zwei Jahrzehnten [98] der Emissionsmechanismus trotz intensiver Forschungsarbeiten nicht umfassend erklärt werden [99]. Der Grund dafür ist wahrscheinlich, dass C neben Diamant eine Vielzahl weiterer Erscheinungsformen besitzt, welche bei der Synthese von Diamant als Fremdphasen auftreten können. Dazu zählen beispielsweise Graphit, diamantartiger Kohlenstoff, Graphen, Kohlenstoffnanoröhren und Fullerene, welche völlig unterschiedliche Eigenschaften als Diamant besitzen [100].

Anderes als bei Metallen und klassischen Halbleitern kann FE bei Diamant auch an flachen Kathoden beobachtet werden [101–103] (vergleiche auch Abschnitt 2.2.4). Um die Einsatzfeldstärke noch weiter zu senken, werden aber auch diamantbeschichtete konventionelle Feldemitter [104, 105] sowie strukturierte Diamantschichten [106–110] verwendet. Damit sind niedrige Einsatzfeldstärken von unter 1 MV/m [111] bei gleichzeitig hoher Stromstabilität erreichbar [112].

Der Emissionsmechanismus wird im Falle von leitfähigem Diamant ähnlich wie bei Halbleitern erklärt (vergleiche Abschnitt 2.2.2). Jedoch wurden mit Hilfe von simultaner FE- und Photoemissionsspektroskopie an B-dotiertem Diamant Indizien dafür gefunden, dass die Feldemission statt aus dem LB aus dem VB zu stammen scheint [113]. Bei P-Dotierung wurden mit einer ähnlichen Methode Oberflächenzustände leicht oberhalb des VB als möglicher Ursprung der FE identifiziert [114]. Noch schwieriger ist es, die Frage nach dem Emissionsmechanismus bei elektrisch isolierendem Diamant (beispielsweise nicht- oder N-dotiert) zu beantworten. In diesem Falle ist, wie bei anderen Isolatoren, die Frage nach dem Elektronentransport zu klären. Auf Basis der oben erwähnten Transportmechanismen wurden speziell für die FE aus Diamantkathoden zahlreiche Emissionsmodelle entwickelt, von denen viele dem MIV-Modell ähneln. Drei davon sollen hier kurz vorgestellt werden.

Das elektrodenlimitierte Injektionsmodell [97, 104, 115] ist eine direkte Modifikation des MIV-Modells. Der Unterschied besteht vornehmlich darin, dass kein Einschalteneffekt benötigt wird. Der stromlimitierende Faktor ist im Injektionsmodell der Schottky-Kontakt an der Metall-Diamant-Schnittstelle, wie in Abbildung 11 (a) zu sehen. Bei N-dotiertem Diamant ($W_L - W_D = 1,7$ eV) findet die Elektronendiffusion in das Metall statt, sodass die Verarmungszone entsteht, welche eine Bandabsenkung im Isolator zur Folge hat. Letztere wird unter einem elektrischen Feld abhängig von der Dielektrizitätskonstanten von Dia-

ment weiter verstärkt. Die Höhe der so entstandenen Potentialbarriere kann auf 3,5-4,0 eV abgeschätzt werden [116] und ist damit etwas niedriger als die Oberflächenbarriere von Metallen. Über das Durchtunneln der Barriere analog zur Darstellung in Abbildung 11 (c) können Elektronen aus dem Metall in das LB des Diamants injiziert werden. Dort relaxieren sie zum Minimum des LB und werden im elektrischen Feld beschleunigt, wodurch sie gegebenenfalls zu heißen Elektronen werden [104, 117]. Anschließend können sie auf Grund der negativen (oder geringen) Elektronenaffinität leicht ins Vakuum übergehen. Alternativ dazu existiert das Modell der Oberflächenemission, welches ähnlich wie das Injektionsmodell von der Limitierung des FE-Stroms am Metall-Diamant-Kontakt ausgeht. Der Unterschied besteht darin, dass der Elektronentransport zum Emitter nicht über das LB des Festkörpers sondern über Zustände seiner Oberfläche geschieht [118].

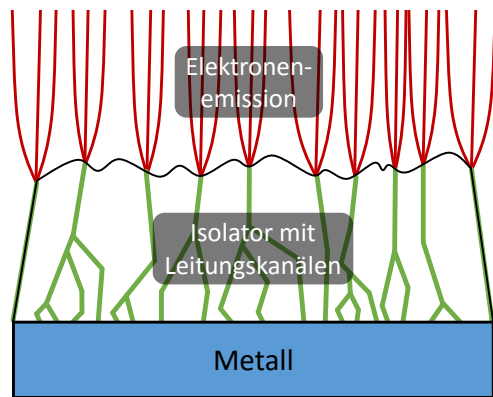


Abbildung 12: Schematische Darstellung der Feldemission aus graphitartigen Leitungskanälen (grün) an den Korngrenzen und der Oberfläche von Diamant. (Nach [119].)

Ein Beispiel für ein transportlimitiertes Modell ist die Emission aus graphitischen Leitungskanälen wie sie auch im MIV-Modell nach dem Einschalteneffekt beschrieben werden. In diesem Modell wird eine Emission aus zahlreichen graphischen Kanälen vorhergesagt, welche sich bereits im Diamant befinden [98, 119, 120]. Diese können bei der Diamantsynthese an den Korngrenzen oder auf der Oberfläche entstehen, wie in Abbildung 12 zu sehen. Die Elektronen können dann direkt aus den Kanälen oder über das LB des Diamants emittiert werden. Durch ein Aufheizen bei hohen Strömen ist zudem eine irreversible Vergrößerung der Kanäle und Verstärkung der FE möglich, da Diamant in einer chemisch inerten Umgebung ab einer Temperatur von etwa 1500 °C damit beginnt sich in Graphit umzuwandeln [121]. An künstlich hergestellten polykristallinen Diamantfilmen konnte eine Transformation in Graphit oder amorphen Kohlenstoff bereits bei 1350 °C im Vakuum beobachtet werden [122]. Dieses Modell wird als Erklärung des FE-Mechanismus häufig favorisiert. So tritt die FE selbst bei flachen Diamantschichten meist nur lokal auf [98, 123], und ein hoher sp^2 -Anteil kann zu niedrigen Einsatzfeldstärken führen [106].

2.2.4 Feldüberhöhung

In den drei vorherigen Abschnitten wurde davon ausgegangen, dass die FE aus einer vollkommen planaren Oberfläche ohne Rauheit stammt und das angelegte elektrische Feld vollkommen homogen ist. Messbare FE-Ströme aus einer völlig glatten Oberfläche konnten bisher jedoch nur sehr lokal beobachtet werden [77]. Bei größeren Flächen werden bereits messbare Emissionsströme bei Feldstärken beobachtet, welche um ein Vielfaches unter den dafür theoretisch berechneten Werten liegen [72]. Schottky erklärte diesen Effekt mit der Rauheit der Probe [65]. Die Rauheit bewirkt, dass das makroskopische elektrische Feld E an den Spitzen auf der Oberfläche verstärkt wird und um den sogenannten Feldüberhöhungsfaktor β zum effektiven Feld $E_{eff} = \beta E$ korrigiert werden muss. Insbesondere erhält man auf diese Weise aus Gleichung (21) die modifizierte Fowler-Nordheim-Formel für den FE-Strom

$$I_{FN}(E) = \frac{AS\beta^2 E^2}{\Phi t^2(y)} \exp\left(-\frac{B\Phi^{\frac{3}{2}}\nu(y)}{\beta E}\right). \quad (35)$$

Ebenso ergibt sich für die Energieverteilung der FE-Elektronen (18)

$$P_{FE}(W, E) = \frac{\frac{AC\beta E}{\Phi^{\frac{1}{2}}t} \exp\left(-\frac{B\Phi^{\frac{3}{2}}\nu}{\beta E}\right) \exp\left(\frac{C\Phi^{\frac{1}{2}}t(W-W_f)}{\beta E}\right)}{\exp\left(\frac{W-W_f}{k_B T} + 1\right)}. \quad (36)$$

Mit Hilfe einer $I_{FN}(E)$ -Kurve lassen sich für metallische Emittoren zwei der drei Parameter Austrittsarbeit Φ , Emittorfläche S und effektive Feldüberhöhung β über einen FN-Graphen bestimmen (vergleiche Abschnitt 2.2.1). Die resultierende Gerade hat eine Steigung K und einen Ordinatenabschnitt c , welche eingesetzt werden können in

$$\beta = -\frac{B\Phi^{\frac{3}{2}}}{K} \quad (37)$$

und

$$S = \frac{\Phi}{A\beta^2 e^{-c}}. \quad (38)$$

Zur Ermittlung des verbleibenden Parameters kann die spektrale Verteilung der emittierten Elektronen bei fester elektrischer Feldstärke gemessen werden. Dann kann man zur Bestimmung von Φ in die niederenergetische Flanke des Feldemissionsspektrums wegen

der Gleichungen (17) und (36) eine Exponentialfunktion J der Form

$$J(W) = C_0 + C_1 \exp(q(W - W_F)) \quad (39)$$

einpassen [124]. Dabei sind C_0 , C_1 und q Konstanten. Zusammen mit einem Fowler-Nordheim-Graphen kann so nach Bestimmung von K die Austrittsarbeit berechnet werden über

$$\Phi = -\frac{3}{2} \frac{K}{qE}. \quad (40)$$

Da die für einen makroskopischen Feldemissionsstrom benötigten Feldstärken typischerweise einige GV/m groß sind, nutzt man Emittergeometrien mit möglichst großen β -Werten. Im Allgemeinen ist β groß, wenn die emittierende Fläche einen besonders kleinen Krümmungsradius besitzt. Für einfache Emittergeometrien lassen sich analytische oder zumindest recht genaue numerische Lösungen zur Berechnung von β ableiten [125–130]. Eine Übersicht der Formeln für β einschließlich ausführlicher Herleitungen findet man in [131]. Beispielsweise gilt für einen Feldemitter, welcher aus einem Kegelstumpf der Höhe h mit Öffnungswinkel 2Θ und einer darauf gesetzten Hemisphäre mit Radius r besteht (vergleiche Abbildung 13 links), [132]

$$\beta \approx \frac{h}{r} + 3 \cos(2\Theta). \quad (41)$$

Zudem kann man für $\Theta = 0$ und bei $4 \leq h/r \leq 3000$ die etwas akkuratere Näherung

$$\beta \approx 1,2 \left(\frac{h}{r} + 2,15 \right)^{0,9} \quad (42)$$

mit einer relativ hohen Genauigkeit von $\pm 3\%$ benutzen [133]. Experimentell treten jedoch bei der FN-Analyse mit Hilfe der Gleichungen (36) und (35) β -Werte deutlich über 100 auf [134–137], welche auf extrem große Aspektverhältnisse⁴ hinweisen. Derartige Strukturen können aber häufig nicht am Emissionsort gefunden werden [138, 139]. Der Grund dafür ist, dass sich am Apex eines potentiellen Feldemitters weitere kleine Strukturen befinden können, die den β -Wert vergrößern (vergleiche Abbildung 13 rechts). Dieser Umstand führte zur Entwicklung des Mikrospitzenmodells nach dem der resultierende β -Wert durch

$$\beta \approx \prod_{i=1}^n \beta_i \quad (43)$$

⁴Verhältnis zwischen Höhe und Radius eines Feldemitters.

abgeschätzt werden kann. Dabei ist n die Anzahl der aneinander angehefteten Emitter mit jeweiligem Feldüberhöhungsfaktor β_i .

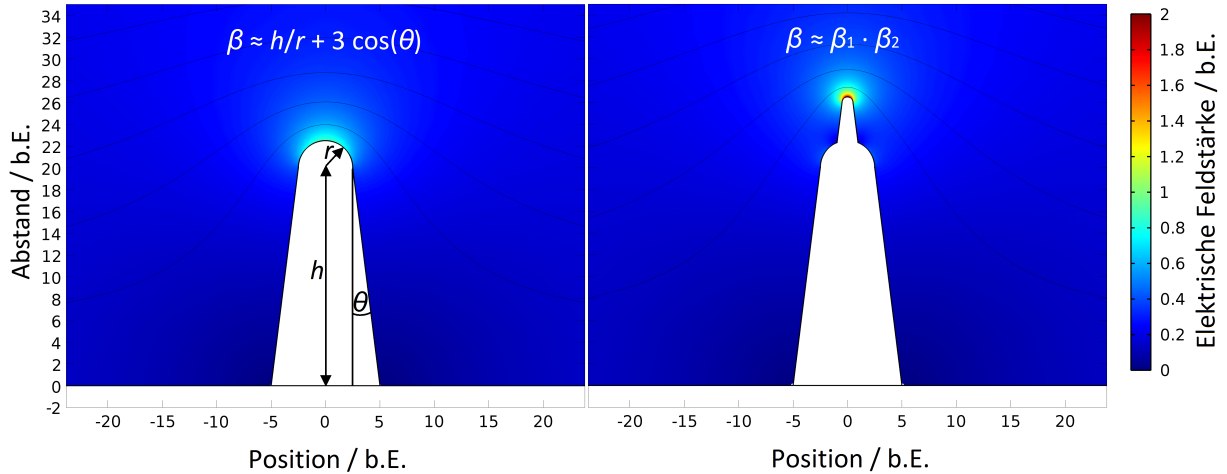


Abbildung 13: Ergebnisse numerischer rotationssymmetrischer 2D-Simulationen der Verteilung der elektrischen Feldstärke und des Verlaufs der Äquipotentiallinien zweier metallischer Feldemitter unterschiedlicher Geometrie. Die resultierenden Feldüberhöhungsfaktoren stimmen mit einer Abweichung von weniger als 10 % mit den jeweiligen Abschätzungen überein. Die Simulationen wurden mit COMSOL Multiphysics [140] durchgeführt.

2.2.5 Resonantes Tunneln

Die Eigenschaften eines Feldemitters sind stark von seiner Oberfläche abhängig, sodass adsorbierte Fremdatome einen großen Effekt auf die FE haben können. Oftmals lässt sich der Einfluss von Adatomen einfach durch Anpassung der Austrittsarbeit Φ beschreiben [72]. Jedoch beobachteten Delchar und Ehrlich bei Adsorption von N an einer W(100)-Oberfläche eine Verringerung der Steigung des FN-Graphen bei einem gleichzeitigen Anstieg des FE-Stroms [141]. Während das erste Phänomen eine Erhöhung von Φ suggeriert (vergleiche Formel (40)), erwartet man beim zweiten eine Erniedrigung (vergleiche FN-Formel (35)). Ähnliche Beobachtungen wurden auch an anderer Stelle gemacht [142, 143].

Dieses scheinbare Paradox wurde von Duke und Alferief 1967 aufgeklärt [145]. In ihrem Modell beschrieben sie einen resonanten Tunnelprozess durch virtuelle Energieniveaus von Adatomen auf Metalloberflächen. Sie erkannten, dass Adsorbate nicht nur die Höhe des Potentialwalls ändern können, sondern auch seine Form und effektive Breite. Der Grund dafür ist, dass sich durch Adatome Potentialtöpfe mit tief liegenden Energieniveaus bilden

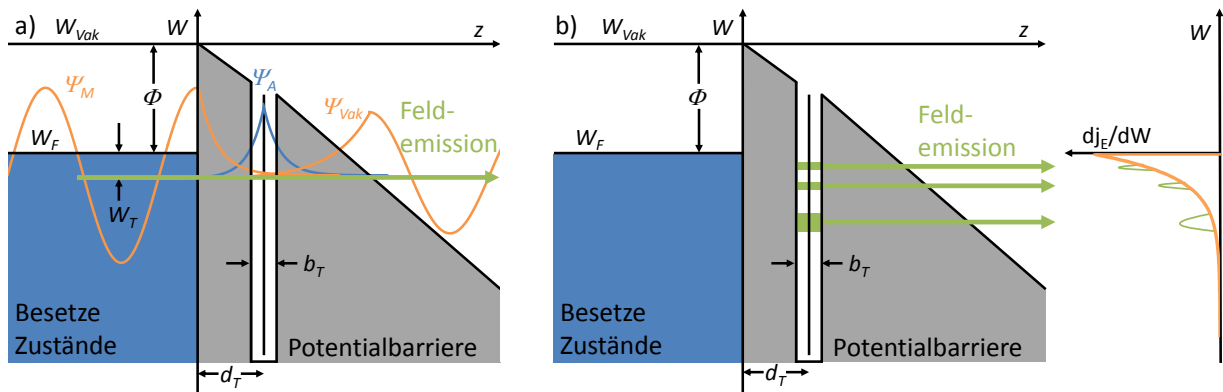


Abbildung 14: Schematische Darstellung der Potentiale, Wellenfunktionen (a) und der Energieverteilung der Elektronen (b) bei der resonanten FE aus Adatomzuständen für $T = 0$ K. Der Einfluss der Bildladung wurde beim Zeichnen der Potentialbarrieren nicht berücksichtigt. Die Parameter sind im Text erklärt. (Nach [144].)

können (siehe Abbildung 14). Diese Niveaus haben einen Abstand W_T von der Fermi-Energie, liegen in einer Distanz d_T von der Metalloberfläche und besitzen eine räumliche Ausdehnung b_T in z -Richtung. Verglichen mit den Energiezuständen der einzelnen Atome sind die der Adatome verbreitert und verschoben. Ein Elektron mit der Wellenfunktion Ψ_M im Metall kann nun die Potentialbarriere entweder direkt oder durch den Zwischenzustand Ψ_A des Adsorbats in den Zustand Ψ_{Vak} im Vakuum gelangen. Der zweite Fall ist wesentlich wahrscheinlicher, weil das Adsorbatpotential eine Lücke im Potentialwall verursacht und somit die Transmissionsfunktion (15) vergrößern sollte.

Der Prozess wird genau dann resonant, wenn die Energie der Elektronen der einer stehenden Welle zwischen den zwei durch den Potentialtopf getrennten Barrieren entspricht. Daher lassen sich weder der Emissionsstrom $I_E(E)$ noch das zugehörige Spektrum mit der FN-Theorie beschreiben. So weist ein entsprechendes FE-Spektrum Strukturen auf, welche durch die Zustandsdichte der Adatome bestimmt sind, wie in Abbildung 14 (b) gezeigt. Dort sieht man das durch die FN-Theorie beschreibbare Spektrum (orange), welches durch drei zusätzliche Maxima (grün) aus Adsorbatzuständen modifiziert ist. Derartige Spektren wurden auch experimentell nachgewiesen und untersucht [146–148].

Feldemitter sind unter Realbedingungen häufig von Adsorbaten bedeckt, welche einen resonanten Tunnelprozess ermöglichen können. So bildet sich selbst im Ultrahochvakuum (UHV) bei einem Restgasdruck von 10^{-7} Pa auf einer sauberen Oberfläche bereits innerhalb etwa einer Stunde eine Monolage von Adsorbatatomen [149, S. 2]. Ein angelegtes elektrisches Potential kann die Adsorption weiter verstärken [148]. Zudem ist häufig die

Bindungsenergie der Adsorbate gering, etwa wenn sie nur durch Van-der-Waals-Kräfte an den Feldemitter geheftet sind. Entsprechend können solche Atome während der FE ständig desorbieren und erneut adsorbieren, sodass starke Fluktuationen von I_E auftreten. Andererseits lässt sich der Effekt des resonanten Tunnelns für Feldemissionskathoden mit niedrigen Einsatzfeldstärken und hohen Stromdichten nutzen (vergleiche Abschnitt 5.1).

2.2.6 Coulomb-Blockade

Die sogenannte Coulomb-Blockade (CB) ist ein wohlbekanntes Phänomen, welches auf der Quantisierung der Elektronenladung beruht [150, 151]. Experimentell kann sich der Effekt als eine stufenartige Oszillation in der Strom-Spannungs-Charakteristik von elektrischen Bauelementen äußern, welche mit der Anzahl N von Elektronen der CB verknüpft ist. Dies ermöglicht es buchstäblich, Elektronen zu zählen. Daher ist dieses Phänomen sowohl für die Grundlagenforschung als auch für Anwendungen interessant [152] und kann beispielsweise in Einzelelektronentransistoren [150, 153] oder -quellen [154] genutzt werden. Im Jahr 2006 wurde das simultane Auftreten von FE und einer CB von Raichev theoretisch vorhergesagt [155]. In den Folgejahren fand man tatsächlich Hinweise für CB-FE [156–158].

Ein einfaches Modell für einen CB-modulierten Feldemitter ist ein nm-großes Objekt zwischen einer Kathode und einer Anode, welches einen schwachen elektrischen Kontakt mit Widerstand R_{CB} zur Kathode besitzt, wie in Abbildung 15 (a) zu sehen. Dieser Kontakt sei aber wesentlich durchlässiger für Elektronen als die Potentialbarriere am Objekt-Vakuum-Übergang. Zudem sei das Objekt derart klein, dass es bei Aufnahme zusätzlicher Elektronen diskrete Ladungszustände aufweise. Wird nun an die Anode gegenüber der Kathode eine positive Spannung U angelegt (Abbildung 15 (b)), führt dies zu einer elektrischen Polarisierung des Objekts und damit zu einer Absenkung der diskreten Energiezustände. Gelangt so ein ursprünglich unbesetzter Zustand unter das Fermi-Niveau der Kathode, wird dieser besetzt und das Objekt mit einem zusätzlichen Elektron aufgeladen.

Da die Potentialbarriere am Objekt-Vakuum-Übergang bei einer schwachen Extraktionsfeldstärke E nahezu undurchlässig ist, besteht bei der Einsatzfeldstärke der FE bereits eine Aufladung des Objekts mit N zusätzlichen Elektronen. Oberhalb der Einsatzfeldstärke bleibt das Objekt bei einem konstanten E -Wert in einem Zustand mit N oder $(N-1)$ Elektronen, weil wegen der Diskretisierung der Energieniveaus immer zuerst das Elektron aus dem obersten besetzten Zustand emittiert werden muss, bevor ein weiteres nachrücken kann. Möglicherweise kann die FE auch für darunter liegende Energieniveaus auftreten.

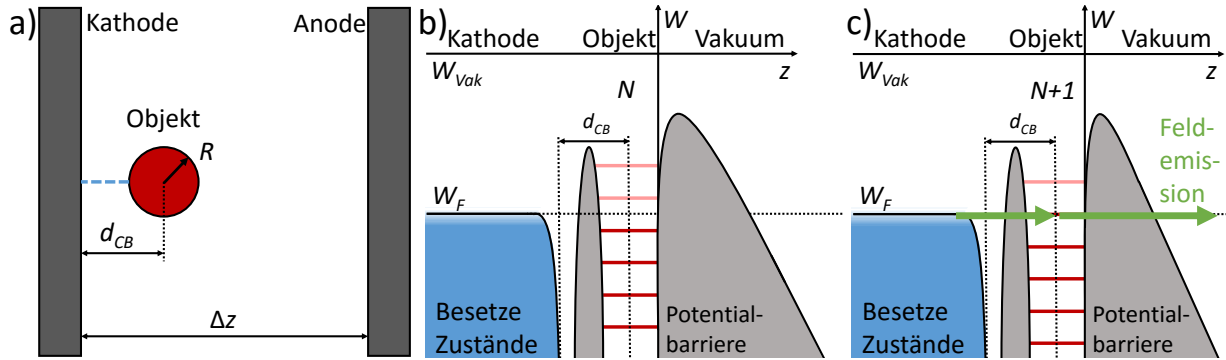


Abbildung 15: Schemata zur Feldemission (FE) bei Anwesenheit einer Coulomb-Blockade. Darstellung eines kugelförmigen Emitters (Objekt) mit schwacher elektrischer Kopplung (gestrichelt blaue Linie) zur Kathode (a). Bänderdiagramme bei elektrischen Feldstärken unterhalb (b) und oberhalb der FE-Schwelle. Die roten Linien kennzeichnen diskrete besetzte (dunkel) und unbesetzte (hell) Energieniveaus. Die Parameter sind im Text erklärt.

Dies ist aber auf Grund der entsprechend reduzierten Tunnelwahrscheinlichkeit mitunter vernachlässigbar [155]. Wird E erhöht, wirkt die resultierende Absenkung der Energieniveaus im Objekt einerseits einer I_E -Vergrößerung entgegen, sodass die Kennlinie eine deutlich geringere Steigung aufweist als von der FN-Theorie vorhergesagt. Andererseits kann es aber auch dazu kommen, dass ein ursprünglich unbesetztes Niveau unter W_F gelangt und das Objekt in den $(N+1)$ -Elektronen-Zustand übergeht (Abbildung 15 (c)). Dies ermöglicht die Emission über dieses hoch gelegene Niveau, sodass ein abrupter Stromanstieg zu verzeichnen ist. Auf diese Weise hat eine *kontinuierliche* Variation von E einen *stufenartigen* Verlauf der FE-Kennlinie zur Folge. Mathematisch formuliert ändert sich bei dem Prozess die effektive elektrische Extraktionsfeldstärke E_N als Funktion von N und E . Daher ist dann die FN-Formel (35) gegeben mit $E = E_N$. Entsprechend ändert sich das effektive Extraktionsfeld beim Übergang in den $(N+1)$ -Zustand zu E_{N+1} .

Derartig CB-modulierte Kennlinien können aber nur beobachtet werden, wenn die elektrische Ladungsenergie durch ein zusätzliches Elektron auf dem Objekt [152]

$$W_{CB} = e^2/C_{CB} \quad (44)$$

die thermische Energie $k_B T$ und alle anderen im System verfügbare Energien, welche den CB-Effekt verschmieren könnten, ausreichend stark übersteigt [155]. Dabei bezeichnet C_{CB} die Kapazität des Gesamtsystems, welche die Summe der Kapazitäten zwischen Objekt und Kathode $C_{CB,1}$ sowie zwischen Objekt und Anode $C_{CB,2}$ darstellt. Zudem kann die Zeitkonstante für das Aufladen des Objekts über $t_{CB} = C_{CB} R_{CB}$ abgeschätzt

werden. Damit die Elektronen für eine Diskretisierung der Energieniveaus ausreichend stark lokalisiert sind, muss nach der heisenbergschen Unschärferelation $\hbar/2 \leq W_{CB} t_{CB} = (e^2/C_{CB}) R_{CB} C_{CB} = e^2 R_{CB}$ gelten, woraus sich die Bedingung

$$R_{CB} \geq \hbar/(2e^2) \approx 2 \text{ k}\Omega \quad (45)$$

ergibt. Sei nun U_{CB} das elektrische Potential des Objekts. Dann gilt für dessen Ladung

$$Ne = C_{CB,1} U_{CB} + C_{CB,2} (U_{CB} - U) = C_{CB} U_{CB} - C_{CB,2} U, \quad (46)$$

woraus direkt

$$U_{CB} = \frac{Ne + C_{CB,2} U}{C_{CB}} \quad (47)$$

folgt. Unter Vernachlässigung der Ladungsquantisierung und kurzer Rechnung führt dies zur Coulomb-Energie

$$W_N(U) \propto \frac{(Ne - C_{CB,2} U)^2}{2C_{CB}}, \quad (48)$$

welche ein Minimum bei

$$U = Ne/C_{CB,2} \quad (49)$$

besitzt. Dementsprechend besitzen CB-Oszillationen eine Periode von

$$\Delta U_{CB} = e/C_{CB,2}. \quad (50)$$

Bei einer quantitativen Betrachtung des Modells in Abbildung 15 (a) kann man von einem kugelförmigen, elektrisch gut leitfähigen Objekt mit nm-großem Radius R im Abstand d_{CB} zur Kathodenoberfläche ausgehen [155]. Das System befinde sich im thermischen Gleichgewicht. Unter der Bedingung $d_{CB} \gg R$ erhält man $C_{CB} = 4\pi\epsilon_0 R$ und $C_{CB,2} = 4\pi\epsilon_0 R d_{CB}/\Delta z$. Der direkte Einfluss der elektrischen Polarisierung des Objekts auf die FE sei hier zunächst klein und vernachlässigbar im Vergleich zur Ladung eN . Damit ergibt sich der FE-Strom bei Aufladung mit N Elektronen über

$$I_{CB}^N = \frac{AS\beta^2 E_N^2}{\Phi t^2(y)} \exp\left(-\frac{B\Phi^{\frac{3}{2}}\nu(y)}{\beta E_N}\right). \quad (51)$$

Der Gesamtstrom kann folglich berechnet werden über

$$I_{CB} = \frac{\sum_N I_{CB}^N \exp(-W_N/T)}{\sum_N \exp(-W_N/T)}. \quad (52)$$

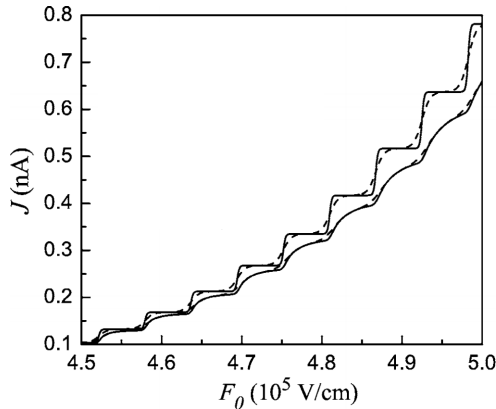


Abbildung 16: Strom J aus dem idealisierten Emitter in Abbildung 15 (a) als Funktion des angelegten elektrischen Feldes F_0 bei kleinen Werten von $C_{CB}R_{CB}$ (obere beiden Kurven) und für $C_{CB}R_{CB} = 100$ ps (untere beiden Kurven) bei $T = 77$ K (durchgezogene Linien) und $T = 293$ K (gestrichelte Linien). Dabei ist C_{CB} die Kapazität des Systems, R_{CB} der Widerstand zwischen Kathode und Objekt und T die Temperatur. (Adaptiert aus [155].)

Kombiniert man die Gleichungen (51) und (52), so kann man die I_E - E -Kennlinie in Abbildung 16 zeichnen. Dabei wurde $\Phi = 5,1$ eV, $R = 5$ nm, $d = 0,5$ μ m und für S die gesamte Oberfläche des Objekts $4\pi R^2$ eingesetzt. Offensichtlich führt die CB zu einem periodischen Abflachen der Kurve, bei der sich die Anzahl der Elektronen auf dem Objekt bei benachbarten Perioden um exakt *ein* Elektron unterscheidet. Jedoch führt thermische Energie zu einer Verschmierung der CB-Stufen, wie der Vergleich der Kurven für 77 K und 293 K zeigt. Zusätzlich kann es für große I_E dazu kommen, dass die schwache elektrische Bindung zur Kathode der limitierende Faktor für die FE wird. Unter diesen Voraussetzungen befindet sich das Objekt nicht mehr im Gleichgewichtszustand mit der Kathode, sodass verschiedene Ladungszustände bei konstanter Spannung koexistieren. Dies führt dazu, dass die CB-Stufen degeneriert werden (vergleiche Abbildung 16 für $C_{CB}R_{CB} = 100$ ps). Diese Limitierungen existieren für alle CB-Bauelemente. Daher sind diese häufig im Strom auf wenige 100 nA begrenzt und bieten schlechte Eigenschaften bei Raumtemperatur, sodass sie oftmals nur bei kryogenen Temperaturen betrieben werden können.

Ein etwas komplexeres Modell, bei dem eine CB auftreten kann, ist die FE aus einem nm-großen Metall- oder Halbleiterdraht mit einer ebenfalls schwachen elektrischen Kopplung zur Kathode (Abbildung 17 (a)). Den Kontakt könnte beispielsweise ein isolierendes Oxid oder ein Schottky-Kontakt (für einen Halbleiterdraht) an der Schnittstelle zwischen Kathode und Draht darstellen. Legt man eine Spannung zwischen Kathode und Anode an, so wird der Draht auf Grund von tunnelnden oder thermisch emittierten Elektronen aus der Kathode negativ aufgeladen. In [155] wird der Einfachheit halber von einem Draht aus einem hochdotierten n-Halbleitermaterial ausgegangen, sodass ein geringes Feldeindringen an der Spitze vorausgesetzt werden kann und der Übergang zwischen Kathode und Draht ein Schottky-Kontakt ist. Anders als bei den obigen Ausführungen wurde aber die Polarisation des Nanodrahts im elektrischen Feld berücksichtigt.

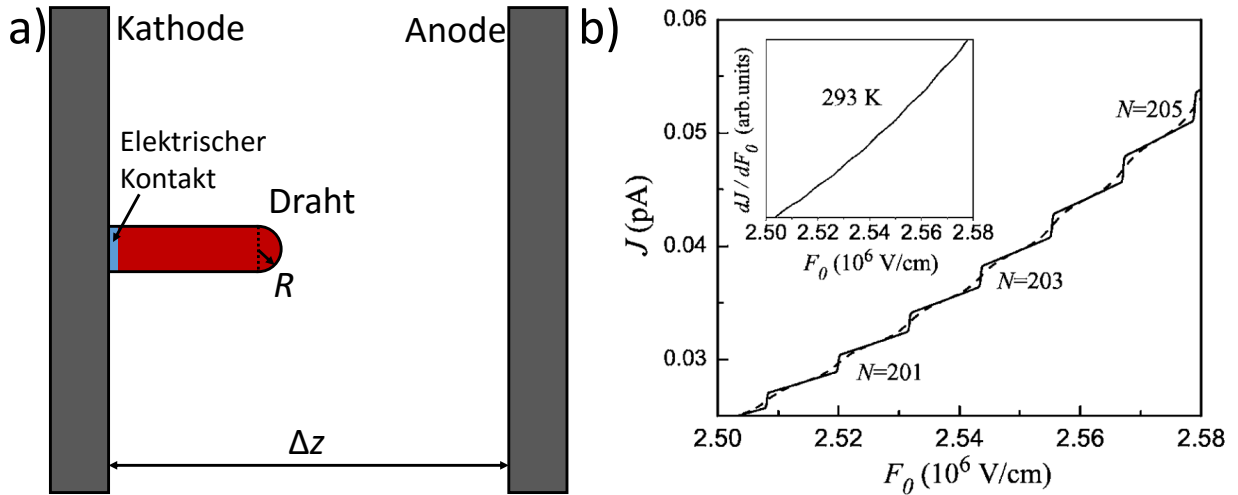


Abbildung 17: Feldemission aus einem Nanodraht mit einer Coulomb-Blockade. Schematische Darstellung des Emissionsmodells (a) mit einem schwach elektrisch an die Kathode gekoppelten Draht bestehend aus einem Zylinder, welcher durch eine Halbkugel mit Radius R angeschlossen ist. Δz bezeichnet den Abstand zwischen Kathode und Anode. Emissionsstrom J aus dem Nanodraht aufgetragen gegen die angelegte elektrische Feldstärke F_0 (b) bei 77 K (durchgezogene Linie) und bei 293 K (gestrichelte Linie). N steht für die Anzahl der zusätzlichen Elektronen auf dem Draht in der jeweiligen Periode der Oszillation. Der eingesetzte Graph zeigt die Ableitung dJ/dF_0 derselben Funktion bei 293 K. (Abbildung (b) aus [155].)

Das Ergebnis der Rechnungen ist in Abbildung 17 (b) illustriert. Dabei wurde ein n-Si-Draht mit einer Donatordichte von $2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, einem Durchmesser $2R$ von 10 nm und einer Länge von $0,1 \mu\text{m}$ auf einer Al-Kathode vorausgesetzt. Für S wurde die gesamte Fläche der Halbkugel $2\pi R^2$ am Ende des Drahts verwendet. Auch hier wird die Kennlinie durch die stufenartige Modulation des effektiven Feldes auf Grund der Aufladungszustände des Emitters beeinflusst. Anders als in Abbildung 16 besitzt die Kurve zwischen den Stufen eine positive Steigung, sodass diese weniger prägnant erscheinen. Dies ist auf die Berücksichtigung der Polarisation des Drahts zurückzuführen. Da die Periodenlänge stark von der Kapazität $C_{CB,2}$ abhängig ist, fällt sie mit der Länge des Drahts stark ab. Zudem besitzt der Nanodraht ohnehin eine wesentlich größere Kapazität als das kugelförmige Objekt in Abbildung 15 (a) bei gleichem R . Dies führt dazu, dass die Stufen in der Strom-Spannungs-Kennlinie bei Raumtemperatur stark verschmieren und unter Umständen selbst beim Betrachten der ersten Ableitung (eingesetzter Graph in Abbildung 17 (b)) kaum sichtbar sind. Trotzdem treten die CB-Stufen bei tiefen Temperaturen wie etwa 77 K deutlich in Erscheinung.

Abschließend sollte erwähnt werden, dass der Mechanismus der CB-modulierten FE eine gewisse Ähnlichkeit zum resonanten Tunnelprozess besitzt (siehe Abschnitt 2.2.5). Der Hauptunterschied zwischen den beiden Phänomenen besteht darin, dass die Elektronen beim resonanten Tunneln in einem Schritt ballistisch durch den Zustand auf der Oberfläche ins Vakuum austreten, während dies im Falle einer CB in zwei Schritten über ein nm-großes Objekt mit quantisierten Ladungszuständen geschieht [159].

2.2.7 Geometrisch begrenzte Emittanz und Brillanz

Da jede reale makroskopisch große Oberfläche Defekte und Partikel mit Feldüberhöhungsfaktoren $\beta > 1$ aufweist, ist es nicht möglich, definierte flache FE-Kathoden herzustellen. Daher wählt man meist Emittoren mit großen Aspektverhältnissen für niedrige Einsatzfeldstärken. Dies können beispielsweise scharfe Spitzen, Nanodrähte oder -röhren sein. Leider begrenzt eine solche Geometrie die erreichbare Emittanz, weil die Elektronen in erster Linie orthogonal zu der in diesem Fall gekrümmten Oberfläche emittiert werden [2].

Ausgehend von der allgemeinen Definition der normierten Emittanz

$$\epsilon = \frac{\hbar}{mc_0} \sqrt{\langle x^2 \rangle \langle k_x^2 \rangle - \langle x k_x \rangle^2}. \quad (53)$$

eines in z -Richtung propagierenden Teilchenstrahls im quadratischen Mittel [160], kann eine Abschätzung für ϵ eines Feldemitters gewonnen werden [161]. Hier ist c_0 die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum, x die Position und $\hbar k_x$ der Impuls. Die Emittanzen der anderen Raumachsen können analog bestimmt werden. Der Erwartungswert $\langle \dots \rangle$ sei definiert über

$$\langle \dots \rangle = \int (\dots) f(\vec{r}, \vec{k}) d\vec{r} d\vec{k} \quad (54)$$

mit

$$f \propto D_{FN}(k_\perp) F(W(\vec{k})) \quad (55)$$

und der Fermi-Funktion F gemäß (10) sowie der Tunnelwahrscheinlichkeit D_{FN} für FN-FE gegeben durch Gleichung (17). Für $T \rightarrow 0$ K erhält man durch Berechnung der entsprechenden Erwartungswerte die eindimensionale (1D) Emittanz eines metallischen Feldemitters

$$\epsilon_{FN,1D} = R \frac{\hbar k_F}{mc_0} \left(\frac{4W_F}{\hbar E} (2m\Phi)^{\frac{1}{2}} t(y) - 1 \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (56)$$

mit dem Radius R der emittierenden Fläche und dem Fermi-Impuls $\hbar k_F$. Allerdings wird

bei Gleichung (56) von einem planaren Emitter ausgegangen. Für gekrümmte Oberflächen muss die dreidimensionale (3D) Emittanz $\epsilon_{FN,3D}$ bestimmt werden. Dabei ist im Gegensatz zum 1D-Fall die Stromdichte in der Evaluationsfläche nicht mehr unabhängig von der lateralen Position. Daher berechnete Jensen die Elektronentrajektorien ausgehend vom Emitter zur Evaluationsebene. Zudem benutzte er für die Herleitung von $\epsilon_{FN,3D}$ die Oberfläche eines Rotationsellipsoids als Modell für den Feldemitter [161–163]. Nach einiger Rechnung führt dies zu $\epsilon_{FN,3D}$ für einen einzelnen Feldemitter

$$\epsilon_{FN,3D}(\text{Einzelemitter}) \sim 360 \frac{\hbar}{mc_0} \approx 9 \cdot 10^{-4} \text{ } \mu\text{m rad}, \quad (57)$$

welche extrem niedrig ist. Zusätzlich können bei der FE hohe Stromdichten von bis zu 10^8 A/cm^2 bei S -Werten um 50 nm^2 erreicht werden [3], wie auch in Abschnitt 5.2 gezeigt. Definiert man nun die normierte Brillanz einer Elektronenquelle über

$$B_n = \frac{2I_E}{\pi^2 \epsilon^2}, \quad (58)$$

so erhält man für einzelne Feldemitter B_n -Werte von $\sim 10^{13} \frac{\text{A}}{\text{cm}^2 \text{rad}^2}$. Demnach sind FE-Kathoden hochbrillante Elektronenquellen und können diesbezüglich mit Photokathoden konkurrieren. Dies lässt sich auch experimentell bestätigen und nutzen [4, 5, 28].

Auf Grund der kleinen emittierenden Fläche ist jedoch der maximale Strom begrenzt, da zu hohe Stromdichten zu einem Schmelzen des Materials führen [79, S. 31-56]. Auch eine größere Anzahl von Emittlern kann dabei nur in zu geringen Maßen helfen, da dies ebenfalls größere Kathoden erfordert. Zudem leiden derartige Anordnungen unter inhomogen zwischen den einzelnen Spitzen verteilter Emission [164]. Beides führt zu einer vergrößerten Emittanz. Genügend hohe Stromdichten können auch nicht durch eine erhöhte Emittendichte erzielt werden, da in diesem Fall E_{eff} durch den sogenannten Fakir-Effekt verringert wird. Grund dafür ist eine gegenseitige Abschirmung der Emitter [165–171]. Der Effekt ist in Abbildung 18 insbesondere anhand der verringerten Feldstärke am mittleren Emitter und dem Verlauf der Äquipotentiallinien zu sehen.

2.3 Photoemission

Der äußeren photoelektrische Effekt, auch Photoemission (PE) genannt, wurde 1887 von Hertz entdeckt [172] und erstmals 1905 von Einstein korrekt beschrieben [173]. Darunter

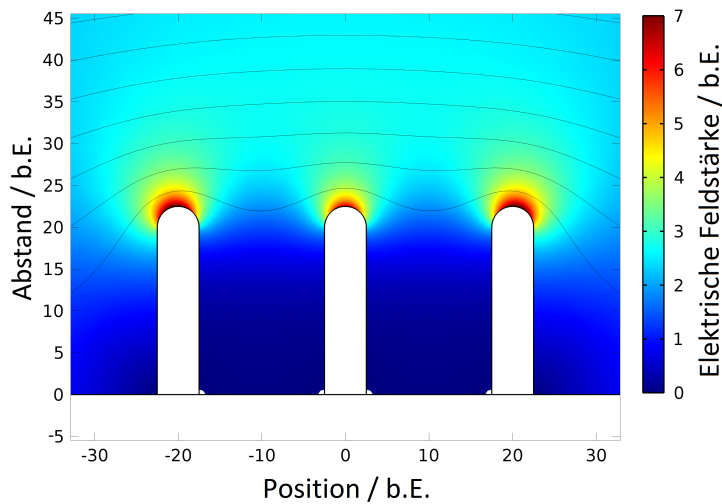


Abbildung 18: Ergebnis einer numerischen Simulation der Verteilung der elektrischen Feldstärke und des Verlaufs der Äquipotentiallinien von drei dicht gepackten metallischen Feldemittern. Die Simulationen wurden mit Hilfe des Computerprogramms COMSOL Multiphysics [140] durchgeführt.

versteht man das Austreten von Elektronen aus einem Festkörper nach der Absorption eines Photons. Dafür muss die Energie des Photons $\hbar\omega$ größer als die Summe der Bindungsenergie W_B des Elektrons und der Austrittsarbeit Φ des Festkörpers sein. Maximal beträgt die kinetische Energie des emittierten Elektrons dann

$$W = \hbar\omega - W_B - \Phi. \quad (59)$$

Die PE wird üblicherweise mit Hilfe des Drei-Stufen-Modells nach Puff [174], Berglund und Spicer [175, 176] oder des Ein-Stufen-Modells von Pendry [177] beschrieben. Beim Drei-Stufen-Modell wird der PE-Prozess in folgende Schritte unterteilt: die Anregung von Elektronen im Festkörper durch Absorption einfallender Photonen, die Bewegung der Elektronen zur Oberfläche der Kathode und die eigentliche Emission. Bei der Photoabsorption sind die relevanten Parameter die Reflektivität und die Eindringtiefe der Photonen. Wichtig für die Bewegung der Elektronen im Festkörper sind die mittlere freie Weglänge zwischen zwei Streuprozessen und bei Halbleitern der Energiebetrag oberhalb des LB-Minimums, welche durch Relaxationszeiten ausgedrückt werden können. Bei der Transmission durch die Oberfläche spielt die Höhe der Potentialbarriere und bei Halbleitern zusätzlich die Bandlücke eine Rolle [178] (vergleiche Abschnitte 2.3.1 und 2.3.2). Der Vorteil des Drei-Stufen-Modells liegt bei der Trennung der einzelnen Prozesse. Dadurch können Größen wie die Absorptionswahrscheinlichkeit, die mittlere freie Weglänge der Elektronen oder die Austrittsarbeit separat behandelt werden. Dies ist jedoch nicht immer gerechtfertigt und führt entsprechend einer geringen Genauigkeit dieser Theorie. Daher kommt heutzutage bei der Berechnung von Photoströmen meist das Ein-Stufen-

Modell zum Einsatz, welches voraussetzt, dass die drei Schritte stark voneinander abhängig sind. Generell genügt für die Interpretation experimenteller Ergebnisse jedoch das Drei-Stufen-Modell. Genaueres zu diesen Modellen findet man in beispielsweise in [179].

In diesem Abschnitt werden die Mechanismen der PE, wie die optische Anregung und das Verhalten von Elektronen in Festkörpern sowie die Emissionseffizienz, gemäß dem Drei-Stufen-Modells erläutert. Anschließend werden die Eigenschaften von Photokathoden diskutiert, welche für den Einsatz in Beschleunigern von entscheidender Bedeutung sind. Dazu zählen die Quanteneffizienz, die Emittanz sowie die Reaktions- und die Lebensdauer. Im letzten Teil wird auf den aktuellen Entwicklungsstand von Photoemissionsquellen für Beschleuniger eingegangen.

2.3.1 Optische Anregung und Relaxation von Elektronen in Festkörpern

Treffen Photonen auf einen Festkörper, so können sie mit den Elektronen im Inneren wechselwirken. Für geringe Photonenenergien $\hbar\omega$, wie im optischen Bereich (< 10 eV), überwiegt als Wechselwirkungsprozess die Photoabsorption, bei der ein Elektron ein Photon aufnimmt und dadurch in einen höherenergetischen Zustand gelangt. Dabei kann ein Elektron von seinem ursprünglichen Zustand bei einem sogenannten Interbandübergang in ein darüber liegendes Band angeregt werden. Bei diesem Prozess überträgt das Photon zusätzlich einen Impuls auf das Elektron. Dieser ist für geringe Photonenenergien jedoch klein gegenüber dem des Elektrons, sodass es sich um einen vernachlässigbar kleinen Effekt handelt. So besitzt ein Photon mit 10 eV eine Wellenzahl von etwa $|\vec{k}| = \frac{\hbar\omega}{2\pi\hbar c_0} \approx 0,01 \text{ nm}^{-1}$. Verglichen damit haben Elektronen am Rande der ersten Brillouin-Zone eines kubisch primitiven Gitters mit Konstante $a = 0,4 \text{ nm}$ einen viel größeren $|\vec{k}|$ -Wert von $\pi/a \approx 8 \text{ nm}^{-1}$.

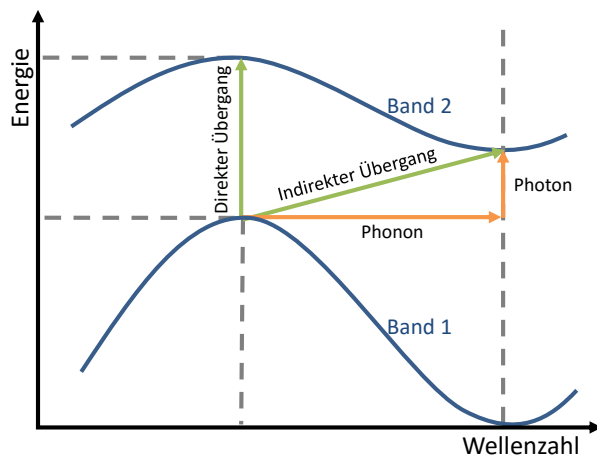


Abbildung 19: Schematische Darstellung eines direkten und eines indirekten Interbandübergangs von Elektronen in einem Festkörper.

Auf diese Weise sind daher in einem Bandniveauschema nur vertikale Übergänge mit konstantem \vec{k} realisierbar, welche als direkte Übergänge bezeichnet werden. Auf der anderen Seite ist es dennoch möglich, \vec{k} der Elektronen durch optische Anregung signifikant zu verändern, indem zusätzlich zur Photoabsorption ein Phonon angeregt wird. Phononen können große Impulse absorbieren, besitzen aber gleichzeitig geringe Energien (~ 10 meV). Daher kann der Impuls der Elektronen verändert werden, wohingegen die Anregungsenergie kaum verringert wird. Dies nennt man einen indirekten Übergang. Auf Grund der indirekten Photoanregung sind neben Inter- auch Intrabandübergänge möglich, bei denen das angeregte Photon das Band nicht verlässt und stattdessen in einem indirekten Übergang in ein höheres Energieniveau innerhalb desselben Bands angeregt wird.

Im Allgemeinen sind direkte Bandübergänge wesentlich wahrscheinlicher als indirekte. Dennoch existieren Fälle, in denen nur indirekte Übergänge möglich sind. So gibt es Halbleiter und Isolatoren bei denen durch Photonen mit $\hbar\omega = W_g$ nur ein indirekter Interbandübergang möglich ist. Beispiele für Materialien mit einer sogenannten indirekten Bandlücke sind Diamant, Si und Ge (vergleiche Abbildung 3). So ist für Si $W_g = 1,12$ eV [46, S. 592] während ein direkter Interbandübergang erst oberhalb von 3,43 eV möglich ist [180]. Eine direkte Bandlücke besitzen hingegen etwa die III-V-Verbindungshalbleiter GaN, GaP und GaAs [46, S. 628].

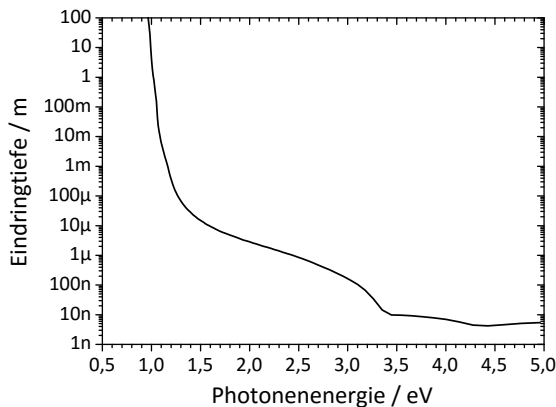


Abbildung 20: Eindringtiefe von Licht in Si in Abhängigkeit der Photonenenergie. (Daten aus [181].)

Die optische Anregung von Elektronen in einem Festkörper beeinflusst insbesondere die Eindringtiefe der Photonen λ_{opt} . Diese ist eng verknüpft mit dem Lambert-Beerschen Gesetz, welches die Absorption von elektromagnetischer Strahlung in Materie beschreibt. Für die Intensität von Licht I_{Licht} gilt bei der Ausbreitung in Materie demnach

$$I_{Licht}(z) = I_{Licht}(0) \exp(-\sigma z). \quad (60)$$

$I_{Licht}(0)$ ist die Intensität des einfallenden Lichts, z die zurückgelegte Wegstrecke im Ma-

terial und σ der Absorptionskoeffizient. Die Eindringtiefe des Lichts sei im Folgenden definiert als Wegstrecke, nach der die Intensität auf einen Wert von $1/e$ der Ausgangsintensität gefallen ist. Diese beträgt bei Metallen im optischen Bereich maximal einige 10 nm, sodass Elektronen nur in dieser dünnen Oberflächenschicht angeregt werden können. Dagegen kann λ_{opt} bei Halbleitern und Isolatoren wesentlich größer sein, wie in Abbildung 20 am Beispiel von Si zu sehen. Man beachte die starke Abnahme der Eindringtiefe mit $\hbar\omega$ bei der Energie der indirekten und direkten Bandlücke sowie einem weiteren direkten Übergang für $\hbar\omega = 4,17$ eV [180] auf Grund des steigenden Absorptionskoeffizienten.

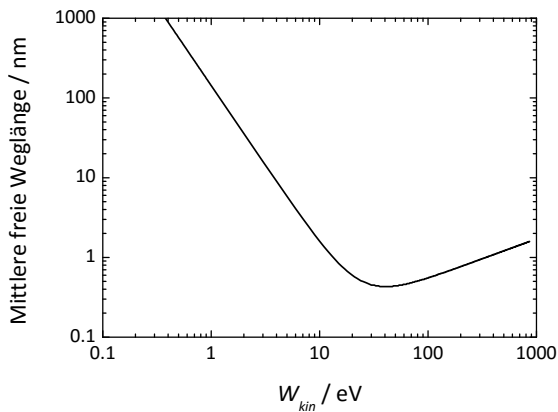


Abbildung 21: Mittlere freie Weglänge von Elektronen in Metallen in Abhängigkeit der kinetischen Energie W_{kin} oberhalb des Fermi-Niveaus.

Elektronen im Festkörper können beispielsweise durch inelastische Streuung an anderen Elektronen oder Phononen Energie verlieren. Daher ist die mittlere freie Weglänge der Elektronen im Material λ_e ebenso wichtig wie die Eindringtiefe der Photonen. Sie bestimmt, aus welcher Tiefe die Elektronen bei der PE austreten können. Die mittlere freie Weglänge der Elektronen im Festkörper ist für alle Metalle nahezu gleich und kann über

$$\lambda_e \approx \frac{143}{W_{kin}^2} + 0,054\sqrt{W_{kin}}, \quad (61)$$

abgeschätzt werden [182]. W_{kin} ist die kinetische Energie der Elektronen im Metall oberhalb von W_F . Die mit dieser Gleichung berechnete $\lambda_e(W_{kin})$ -Abhängigkeit ist in Abbildung 21 aufgetragen. Da Elektron-Elektron-Streuung in Metallen auf Grund der hohen Ladungsträgerdichte im LB besonders ausgeprägt ist, resultiert dort eine niedrige λ_e .

Dagegen ist λ_e für Halbleiter und Isolatoren wesentlich größer. Dies liegt vor allem daran, dass sich oberhalb der unteren LB-Kante W_L ein Energiebereich der Breite der Bandlücke W_g befindet, in dem dort befindliche Elektronen praktisch nicht mit anderen Elektronen wechselwirken können. Zum einen ist das LB sehr dünn besetzt, sodass die Wechselwirkung mit anderen LB-Elektronen unwahrscheinlich ist. Zum anderen ist die Streuung mit VB-Elektronen stark unterdrückt, da in diesem Falle die Endzustände bei-

der Elektronen in der Bandlücke liegen würden. Daher bleiben als Wechselwirkungspartner für Elektronen in diesem Bereich des LB hauptsächlich Phononen übrig, welche aber nur geringe Energieüberträge von ~ 10 meV zulassen. Dies führt dazu, dass es Elektronen im besagten Bereich $[W_L, W_L + W_g]$ im Volumen des Festkörpers kaum möglich ist, in das VB zu relaxieren. Dies ist der Grund dafür, dass Elektronen im LB allgemein schnell zu W_L thermalisieren, aber anschließend lange brauchen, um in das VB zurückzufallen. So dauert der Thermalisierungsprozess in Si etwa 350 fs [183], während die Lebensdauer im LB anschließend noch etwa 40 μ s beträgt [184]. Der Übergang ins VB ist jedoch weiterhin leicht über Oberflächenzustände möglich. Dies führt dazu, dass Elektronen im LB nicht an der Oberfläche verweilen können, sondern entweder emittiert werden oder ins VB relaxieren. Aus diesem Grund wird intensiv an hocheffizienten Photokathoden mit negativer Elektronenaffinität gearbeitet, bei denen Elektronen bei W_L an der Oberfläche den Festkörper nahezu ungehindert verlassen können (vergleiche Abschnitt 2.3.4).

2.3.2 Quanteneffizienz

Die Quanteneffizienz QE ist ein Maß dafür wie hoch die Lichtleitung sein muss, um einen bestimmten Photostrom aus einer Kathode zu extrahieren. Die QE sei in dieser Arbeit definiert als Quotient der Anzahl der von einem Festkörper emittierten Elektronen und der auf ihn treffenden Photonen. Damit ist die QE direkt proportional zur Emissionsstromdichte j_E , welche hier für Metalle und Halbleiter diskutiert wird.

Wie in [185, S. 287-289] erläutert, lässt sich Photostrom aus einem Punkt der Oberfläche eines Festkörpers in einer bestimmten Raumrichtung \vec{r} bei einer gegebenen Endzustandsenergie W_e und Photonenenergie $\hbar\omega$ gemäß Fermis goldener Regel beschreiben durch

$$I_{PE}(\vec{r}, W_e, \hbar\omega) = \frac{2\pi e}{\hbar} \left(\frac{e}{mc} \right)^2 \sum_{W_a} |\mu_{ea}|^2 \delta(W_e - W_a - \hbar\omega). \quad (62)$$

Dabei wird die Veränderung der Elektronenstruktur durch die optische Anregung vernachlässigt. Hier ist W_a die Anfangszustandsenergie, δ die Delta-Distribution und

$$\mu_{ea} = \int \psi_e(\underline{A} \cdot \underline{p} + \underline{p} \cdot \underline{A}) \psi_a dr \quad (63)$$

das Element der Matrix für Übergänge zwischen W_a und W_e mit den Wellenfunktionen ψ_a und ψ_e des Anfangs- beziehungsweise Endzustands. Bei \underline{A} und \underline{p} handelt es sich um das

elektromagnetische Vektorpotential respektive den Impulsoperator. Zusätzlich ist sich die Anzahl der angeregten Elektronen näherungsweise gegeben durch

$$N_{PE}(\vec{R}, W_e, \hbar\omega) \sim \int D_a(W_a) D_e(W_e) (W_a + \hbar\omega) |\mu_{ea}|^2 dW_e. \quad (64)$$

mit den lokalen Zustandsdichten der Anfangs- und Endzustände D_a beziehungsweise D_e . Die Anzahl der tatsächlich emittierten Elektronen hängt jedoch von weiteren Faktoren, wie etwa λ_e oder der Kathodengeometrie, ab.

Da die obige Gleichung (62) zur Berechnung des Photostroms wenig praktikabel ist, soll im Folgenden eine einfache Relation für die Stromdichte j_{PE} der PE aus Metallen für Photonenenergien $\hbar\omega$ nahe der PE-Schwelle hergeleitet werden [186, S. 22-23]. Die elektronische Struktur des Metalls wird dabei durch ein freies Elektronengas bei $T = 0$ K genähert. Nach Absorption eines Photons wird bei der PE die Impulskomponente k_{\perp} zum Überwinden der Austrittsarbeit reduziert, während k_{\parallel} erhalten bleibt (vergleiche Abschnitt 2.3.3). Daher muss für ein emittiertes Elektron nach Gleichung (59) gelten

$$\frac{\hbar^2 k_{\perp}^2}{2m} > \Phi + W_F - \hbar\omega. \quad (65)$$

Zudem erfüllen Elektronen in besetzten Zuständen die Relation

$$\frac{\hbar^2}{2m} (k_{\parallel}^2 + k_{\perp}^2) \leq W_F. \quad (66)$$

Die Photostromdichte ist für $\hbar\omega > \Phi$ proportional zu der Anzahl der Zustände, welche die Gleichungen (65) und (66) erfüllen. Daraus erhält man

$$j_{PE}(\omega) \propto \int_{(\Phi+W_F-\hbar\omega)^{1/2}}^{W_F^{1/2}} dk_{\perp} \int_0^{(W_F-k_{\perp}^2)^{1/2}} k_{\parallel} dk_{\parallel}. \quad (67)$$

Das Ausführen der Integrale und eine anschließende Taylor-Entwicklung für $\hbar\omega - \Phi \ll \Phi$ liefert das wohlbekanntes Resultat von Fowler und DuBridge [187]

$$j_{PE} \propto (\hbar\omega - \Phi)^2. \quad (68)$$

Aus der Stromdichte lässt sich damit prinzipiell Φ bestimmen, indem man $\sqrt{j_{PE}}$ gegen $\hbar\omega$ aufträgt. Daraus ergibt sich für kleine Werte von $\hbar\omega - \Phi$ eine Gerade, deren Nullstelle näherungsweise Φ ist. Da in dieser Näherung $T = 0$ K angenommen wurde, wird der Fehler mit steigendem T größer.

Dowell und Schmerge leiteten mit Hilfe des Drei-Stufen-Modells unter Berücksichtigung von λ_{opt} , der Elektron-Elektron-Streuung und der Reflektivität ρ_0 eine quantitative Formel für die QE der PE aus Metallen her [188]. Demnach gilt bei $T = 0$ K und unter Vernachlässigung der Winkelabhängigkeit der Streuwahrscheinlichkeit

$$QE(\hbar\omega) = \frac{(1 - \rho_0(\hbar\omega))}{1 + \frac{\lambda_{opt}(\hbar\omega)}{\lambda_e(\hbar\omega)}} \frac{W_F + \hbar\omega}{2\hbar\omega} \left[1 - \sqrt{\frac{W_F + \Phi}{W_F + \hbar\omega}} \right]^2. \quad (69)$$

Die Formel gilt ebenfalls nur für $\hbar\omega - \Phi \ll \Phi$. Führt man eine entsprechende Taylor-Entwicklung um $(\hbar\omega - \Phi)$ durch, so erhält man mit

$$QE(\hbar\omega) \approx \frac{1 - \rho_0(\omega)}{1 + \frac{\lambda_{opt}(\omega)}{\lambda_e(\omega)}} \frac{(\hbar\omega - \Phi)^2}{8\Phi(W_F + \Phi)}, \quad (70)$$

eine Gleichung, welche der Relation (68) genügt. In beiden Formeln wurden jedoch durch die Annahme eines freien Elektronengases bevorzugte optische Übergänge in der Bandstruktur nicht berücksichtigt, welche Abweichungen von dem in etwa quadratischen Anstieg von $j_{PE}(\hbar\omega)$ verursachen können. Außerdem existiert eine schwache Abhängigkeit der QE von der Intensität der Anregungsquelle, welcher hier ebenfalls keine Beachtung geschenkt wurde [1]. Mit Gleichung 70 berechnete QE -Werte liegen beispielsweise für Ag und Au bei einer Überschussenergie von $\hbar\omega - \Phi = 1$ eV im Bereich von 10^{-4} . Ähnliche Werte werden experimentell nur bei sehr definierten Metalloberflächen erzielt, da die QE stark von den Oberflächeneigenschaften abhängig ist [1, 189, 190].

Ähnliche Zusammenhänge wie in Formel (68) von Fowler und DuBridge für Metalle wurden von Kane für Halbleiter hergeleitet [191]. Kane unterschied dabei elf Fälle der Elektronenemission, bei denen er die Anfangs- und Endzustände, die Art der optischen Bandübergänge, Wechselwirkungen im Festkörper sowie die Oberflächeneigenschaften berücksichtigte. Im Allgemeinen gilt demnach nahe der PE-Schwelle für die Stromdichte aus Halbleitern

$$j_{PE} \propto (\hbar\omega - \Phi)^{\frac{i}{2}}. \quad (71)$$

Dabei ist $i \in \{2, 3, 4, 5\}$ abhängig von den verschiedenen Fällen, für deren Diskussion auf [191] verwiesen sei. Eine Näherung der absoluten QE -Werte für Halbleiter mit einer Elektronenaffinität nahe 0 eV, wie sie moderne hochbrillante PE-Kathoden häufig besitzen [1, 192], ist in [178] zu finden.

Neben der $\hbar\omega$ -Abhängigkeit von QE besitzt die Stärke des elektrischen Extraktionsfeldes E einen Einfluss auf j_E . Dabei spielt bei geringen E -Werten oder hohen Stromdichten die negative Raumladung durch die emittierten Elektronen an der Kathodenoberfläche eine Rolle, welche andere Elektronen daran hindert auszutreten. Dieser Effekt kann beschrieben werden durch die Langmuir-Child-Gleichung [193, 194]

$$j_E = \frac{4}{9}\epsilon_0 \left(\frac{2e}{2}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{U_a^{\frac{3}{2}}}{\Delta z} \quad (72)$$

mit der die Anodenspannung U_a und dem Elektrodenabstand Δz . Diese Formel gilt für eine Dipolanordnung mit einem homogenen elektrischen Feld und unter der Annahme, dass die Elektronen bei der Emission eine Geschwindigkeit von null besitzen.

An den PE-Kathoden in Injektoren von Beschleunigern kommen jedoch hohe Extraktionsfeldstärken von bis zu etwa 100 MV/m zum Einsatz [195]. Hohe E -Werte führen zu einer signifikanten Schottky-Absenkung $\Delta\Phi_S$ (Gleichung (8)) der Austrittsarbeit. Der Effekt ist daher bei Kathoden mit großen Feldüberhöhungsfaktoren β besonders ausgeprägt (vergleiche Abschnitt 2.2.4). Für PE aus Metallen erhält man so aus Formel (68) den Ausdruck

$$\begin{aligned} QE(E) &\propto (\hbar\omega - (\Phi - \Delta\Phi_S))^2 \\ &\propto 2(\hbar\omega - \Phi)\Delta\Phi_S + \Delta\Phi_S^2 \\ &= (\hbar\omega - \Phi) \sqrt{\frac{e^3}{4\pi\epsilon_0}} \sqrt{E} + \frac{e^3}{4\pi\epsilon_0} E. \end{aligned} \quad (73)$$

Da im Allgemeinen $\frac{e^3}{4\pi\epsilon_0} \ll (\hbar\omega - \Phi)\sqrt{\frac{e^3}{4\pi\epsilon_0}}$ gilt, steigt j_E nahezu proportional zu \sqrt{E} . Durch diesen Effekt kann es zudem auch bei $\hbar\omega$ -Werten unterhalb von Φ zu PE kommen [196, 197], welche dann Schottky-induzierte PE genannt wird (siehe Abschnitt 2.4).

2.3.3 Thermische Emittanz und Brillanz

Bei der PE bleibt die parallel zur Oberfläche verlaufende Komponente k_{\parallel} des Wellenzahlvektors \vec{k} erhalten, wohingegen der orthogonal dazu ausgerichtete Teil k_{\perp} durch die Austrittsarbeit Φ reduziert wird. Dies führt zu einer Brechung der Elektronen an der Oberfläche, welche den Austrittswinkel η relativ zur Oberflächennormalen und entsprechend die Divergenz vergrößert, wie in Abbildung 22 zu sehen. Die resultierende Emittanz wird in Anlehnung an Glühkathoden auch thermische Emittanz genannt [198]. Für die

Strahlqualität von Photokathoden stellt sie eine fundamentale Grenze dar [1, 199], welche in modernen Injektoren bereits nahezu erreicht wird [22, 200].

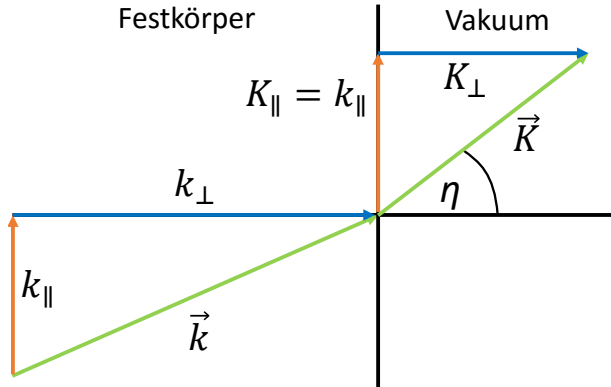


Abbildung 22: Zweidimensionale schematische Darstellung der Brechung eines Photoelektrons an einer Festkörperoberfläche. Dabei ist η der Austrittswinkel relativ zur Oberflächennormalen sowie \vec{k} und \vec{K} die Wellenzahlvektoren der Elektronen im Festkörper beziehungsweise im Vakuum.

Eine Möglichkeit diese Emittanz zu reduzieren ist, die Photonenenergie $\hbar\omega$ nur leicht oberhalb der Photoemissionsschwelle zu wählen [188, 200, 201]. Dies führt jedoch gemäß den Zusammenhängen (68) und (71) zu einer Reduzierung des Photostroms [202]. Aus diesem Grund wählt man beim Betrieb moderner hochbrillanter Photokathoden üblicherweise Laser mit einer Überschussenergie von einigen 0,1 eV [1, 13, 203].

Unter Verwendung der Definition (53) kann gezeigt werden, dass sich die Emittanz einer idealen Photokathode abschätzen lässt durch [3]

$$\epsilon_{PE} \approx \frac{R}{2} \left(\frac{\hbar\omega - \Phi}{3mc_0^2} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (74)$$

Für Halbleiter muss Φ durch $W_g + \chi$ ersetzt werden [1]. Bei $\hbar\omega - \Phi = 1$ eV und $R = 1$ mm ergibt sich demnach ein Wert von $\epsilon_{PE} \approx 0,4 \mu\text{m rad}$, welcher deutlich größer ist als der eines Feldemitters (vergleiche Abschnitt 2.2.7). Andererseits liefern gepulste PE-Kathoden Ströme von bis zu einigen 10 A [13]. Mit der Definition (58) ergibt sich daraus wie für Feldemitter eine maximale Brillanz im Bereich von $10^{13} \frac{\text{A}}{\text{cm}^2\text{rad}^2}$.

Bei realen Photokathoden kann sowohl QE als auch ϵ durch zahlreiche Effekte verschlechtert werden. Diese können beispielsweise verursacht werden durch Oberflächenrauheiten [204, 205] sowie zeitlich und lateral variierende Austrittsarbeiten auf Grund von Adsorbaten, Oxiden [190] und polykristallinen Oberflächen.

2.3.4 Photokathoden in Beschleunigern

Derzeit sind schnell pulsare Photokathoden die erste Wahl für die Erzeugung hochbrillanter Elektronenstrahlen zum Betrieb von großen Beschleunigeranlagen wie Freielektronen-Laser (FELs) mit einfachem Strahldurchlauf [16, 17, 206] oder Linearbeschleunigern mit Energierückgewinnung (ERLs⁵) [19, 20]. Sie können auch in Experimenten mit ultraschneller Elektronenbeugung (UED⁶) [27] oder inverser Compton-Streuung [26] sowie für die Elektronenkühlung von Hadronenstrahlen (EKH) [25] eingesetzt werden. Dabei sind prinzipiell vier Eigenschaften von Photokathoden relevant. Dazu gehören neben den oben diskutierten Parametern Quanteneffizienz QE (vergleiche Abschnitt 2.3.2) und Emittanz (vergleiche Abschnitt 2.3.3) auch die Antwortzeit und die Haltbarkeit [207].

Hohe QE -Werte werden für FELs, ERLs und bei der EKH benötigt. Während bei FELs vor allem hohe Spitzenströme von einigen 10 A [13] gefordert werden, sollen für den Betrieb von ERLs und der EKH besonders hohe mittlere Ströme im Bereich von mehreren 100 mA verfügbar sein. Dazu sind QE -Werte von mindestens einigen Prozent nötig, um die applizierte mittlere Laserleistung auf einige 10 mW zu begrenzen und die Kathode damit zu schonen. Im Gegensatz dazu ist bei der UED die Emittanz wichtiger als die Stromstärke. Daher werden hierbei hohe Pulsladungen vermieden, um eine ϵ -Vergrößerung durch Raumladungseffekte zu unterdrücken. Die Antwortzeit der Kathoden auf schnelle Laserpulse ist generell ein $\hbar\omega$ -abhängiger Kompromiss aus der Eindringtiefe der Elektronen sowie der Bewegungsgeschwindigkeit und der mittleren freien Weglänge der Elektronen im Festkörper (vergleiche Abschnitt 2.3.1). Für die Anwendung in Hochfrequenzresonatoren darf die Antwortzeit nicht mehr als wenige ps betragen, um die Elektronen präzise mit Anpassung an die Phase des Beschleunigers einkoppeln zu können.

Der kritischste Parameter moderner Hochleistungskathoden ist aber die Lebensdauer. So sind zwar Metallkathoden über Monate bei moderaten Vakuumniveaus von 10^{-7} Pa stabil, jedoch sind die erreichbaren QE -Werte von 10^{-4} bei $\hbar\omega$ -Werten um 1 eV oberhalb von Φ suboptimal. Dagegen können alkalibasierte Halbleiterkathoden Quanteneffizienzen im Prozentbereich liefern. Jedoch ist ihre Haltbarkeit mitunter selbst bei extremen Vakuumbedingungen von 10^{-10} Pa auf wenige Tage begrenzt [1]. Diese Degenerierung wird im Betrieb sogar verstärkt. Dabei wird die Kathode zum einen direkt durch die applizierten Laserpulse angegriffen, zum anderen werden durch den Laser abgedampfte oder im Restgas

⁵Von engl. *energy recovery linac*

⁶Von engl. *ultrafast electron diffraction*

befindliche Atome durch den Elektronenstrahl ionisiert und auf die Kathodenoberfläche beschleunigt, sodass die Oberfläche ähnlich wie bei einem Ionenätzprozess degeneriert wird [1]. Dadurch können sich zudem parasitäre Feldemitter bilden, welche zu Leistungsverlusten oder im Extremfall zur Beschädigung von Beschleunigerstrukturen etwa durch *Multipacting*⁷ führen können. Die Degenerierung der Kathoden im Betrieb ist insbesondere bei ERLs auf Grund der hohen Dauerbelastung kritisch, da dort im Normalbetrieb täglich Ladungen von bis zu mehreren kC extrahiert werden sollen.

Trotz intensiver Forschungsarbeit in den letzten Jahrzehnten wurde noch keine Elektronenquelle entwickelt, die alle Anforderungen von modernen Beschleunigern an die Quanteneffizienz, Emittanz, Antwortzeit und Lebensdauer erfüllt. Daher muss für die Wahl des Kathodenmaterials immer ein Kompromiss gefunden werden, welcher akzeptabel für die jeweilige Anwendung erscheint [207]. Hier folgt deshalb ein Überblick über derzeit in Photoinjektoren verwendete PE-Quellen.

Auf Grund der geringen Haltbarkeit von alkalibasierten PE-Kathoden werden in vielen Photoinjektoren weiterhin Versuche mit Metallen durchgeführt. Diese bieten zudem besonders bei niedrigen Pulsladungen eine geringe Emittanz, benötigen aber zum Betrieb wegen ihrer meist hohen Φ -Werte [208] Laser mit ultraviolettem (UV) Licht, welche weniger gut kontrollierbar sind als solche im sichtbaren Bereich. Beispielsweise werden Cu-Kathoden für FELs wie SwissFEL [209] oder CLARA [206] betrachtet, welche jedoch nur recht geringe Quanteneffizienzen von bis zu einigen 10^{-4} bei Photonenenergien von etwa 5 eV liefern können [1], aber eine stabile Emission über hunderte von Betriebstagen zeigen [209]. Zudem wurden Nb- oder Pb-Kathoden untersucht [210–212], die vor allem in supraleitenden Photoinjektoren interessant sind, da sie im Gegensatz zu normalleitenden Kathoden keine aufwändige thermische Trennung zum Resonator benötigen [1]. Für Nb konnte ebenfalls nur eine niedrige QE von wenigen 10^{-4} bei 5 eV erreicht werden [211], während mit Pb immerhin nahezu 10^{-3} bei ähnlichen $\hbar\omega$ -Werten möglich war [212]. Eine Alternative zu diesen robusten Metallen stellt Mg dar, welches wegen seines geringen Φ -Werts von 3,66 eV Quanteneffizienzen von $2 \cdot 10^{-3}$ bei einer Anregungsenergie von 4,66 eV aufweisen kann [213]. Derartige Kathoden werden derzeit etwa an der Strahlungsquelle ELBE erprobt, wo bisher eine QE von $7 \cdot 10^{-4}$ bei 4,7 eV erzielt wurde [214].

Für eine signifikante Erhöhung der QE können Metallphotokathoden mit einer wenigen nm dicken CsBr-Schicht versehen werden, ohne die gegebenenfalls vorhandene supralei-

⁷*Multipacting* ist ein Effekt, bei dem sich unkontrolliert im Beschleuniger bewegende Elektronen über Sekundärelektronenemission in Resonanz mit dem Hochfrequenzwechselfeld vervielfachen.

tenden Eigenschaften zu stören [1]. Auf diese Weise wurde für Cu- und Nb-Kathoden eine Erhöhung der QE um einen Faktor von bis zu 50 beziehungsweise 800 bis zu Werten um $7 \cdot 10^{-3}$ bei einer relativ guten Haltbarkeit selbst bei 10^{-7} Pa erreicht [215, 216].

Photokathoden mit extrem hohen QE -Werten können mit Halbleitern realisiert werden (vergleiche Abschnitt 2.3.1). Dazu zählen verschiedene alkalibasierte Halbleiter wie Cs_2Te , Cs_3Sb , Na_3Sb oder CsK_2Sb sowie III-IV-Halbleiter wie GaAs oder GaN, welche durch eine dünne Cs-Beschichtung eine negative Elektronenaffinität verliehen bekommen [1] (vergleiche Abschnitt 2.3.1). Am besten untersucht von diesen Materialien sind Cs_2Te , CsK_2Sb und GaAs(Cs), mit denen QE -Werte von über 10% möglich sind. Das robusteste Material davon ist Cs_2Te , welches beispielsweise am Helmholtz-Zentrum in Dresden-Rossendorf bereits mehr als 2100 Betriebsstunden eine QE von 1-2% bei einer insgesamt extrahierten Ladung von 264 C lieferte. Daher wird dieses Material als Photokathode für FELs wie FLASH [217], European XFEL [13], SwissFEL [209] oder CLARA [206] untersucht. Der Nachteil von Cs_2Te ist allerdings, dass wegen seines recht hohen Φ -Werts von 3,5 eV [1] UV-Laser zum Betrieb benötigt werden. Dagegen können CsK_2Sb -Kathoden durch ihre niedrige Austrittsarbeit mit grünen Lasern betrieben werden [1]. Zudem lieferte eine CsK_2Sb -Kathode den bisherigen Rekordwert des mittleren extrahierten Stroms von 65 mA [218], welcher jedoch für den Betrieb von ERLs noch nicht ausreicht. Obwohl auch bei diesem Material Probleme mit der Lebensdauer bestehen [219] ist es aktuell als Elektronenquelle interessant für ERLs wie bERLinPro [220] oder dem Cornell ERL [218]. GaAs(Cs)-Kathoden sind ebenfalls sehr effizient und lassen sogar die Erzeugung von spinpolarisierten Elektronenstrahlen zu, welche beispielsweise im ILC benötigt werden [221, 222]. Jedoch sind diese Kathoden äußerst empfindlich, da die dünne Cs-Schicht bei Ionenrückstreuung oder durch Oxidation stark leidet, sodass die Lebensdauer selbst bei extremen Vakuumbedingungen von 10^{-10} Pa nur wenige Tage betragen kann [223].

Ein neuartiger PE-Kathodentyp benutzt die Anregung von Oberflächenplasmonen für eine effektive Emission. Dazu wurden Experimente mit nm-großen Löchern in Au-Dünnschichten durchgeführt, welche die PE verstärken sollen [224]. Dabei konnte eine Verstärkung der Emissionsintensität von bis zu 10^8 im Vergleich zu einer flachen Au-Oberfläche bei einer Laserleistungsdichte von 1 GW/cm^2 beobachtet werden.

2.4 Kombinationen aus Feld- und Photoemission

Wie bereits in der Einleitung dieser Arbeit erklärt, es ist äußerst attraktiv die Vorteile der Photo- und der Feldemission zu kombinieren, um hochbrillante Elektronenquellen zu erhalten. Daher soll hier auf einige Möglichkeiten der Kombination dieser Emissionsprozesse wie die photoinduzierte FE (PFE), die Schottky-induzierte PE und die photoverstärkte FE eingegangen werden. Daneben ist zudem eine FE mittels starker elektromagnetischer Felder von hochintensiver, transversal zur Emitterachse eingestrahlter Laserstrahlung realisierbar. Jedoch unterscheidet sich der in dieser Arbeit verwendete Messaufbau (vergleiche Kapitel 3) fundamental von einem derartigen Experiment, sodass für eine ausführliche Erklärung des Effekts auf [225] verwiesen sei.

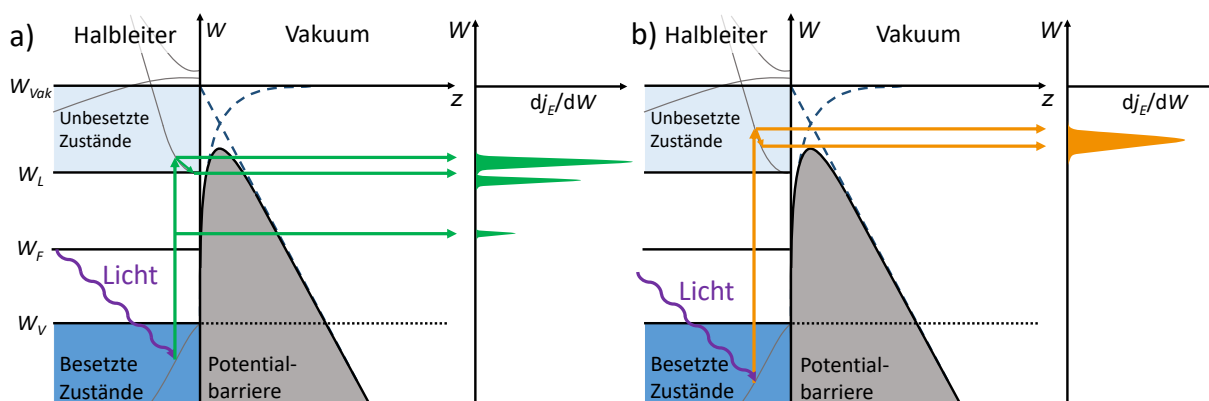


Abbildung 23: Schematische Darstellung der photo- (a) und der Schottky-induzierten Feldemission (b) aus einem undotierten Halbleiter mit fiktiver Bandstruktur. Auf der jeweils rechten Seite ist die Energieverteilung der Elektronen skizziert. Die Pfeile geben denkbare Übergänge der Elektronen an. Das Eindringen des elektrischen Feldes in den Halbleiter wurde nicht berücksichtigt.

Die PFE wurde 1969 von Neumann vorhergesagt [226], welcher zusammen mit Kleint 1971 auch den ersten experimentellen Nachweis für PFE aus einer W-Spitze lieferte [227]. Ebenfalls an einer W-Spitze konnten 1973 erste Elektronenspektren der PFE durch Lee gemessen werden [228]. In Abbildung 23 (a) ist der Prozess am Beispiel eines Halbleiters anschaulich dargestellt. Dabei wird ein elektrisches Feld an die Kathode angelegt und Elektronen optisch in höhere Zustände angeregt, wo die Höhe und Breite der Oberflächenbarriere effektiv geringer ist. Entsprechend können derartige Elektronen die Barriere erleichtert durchtunneln. Prinzipiell ist es möglich, dass die Elektronen aus dem angeregten Zustand direkt ins Vakuum tunneln oder zuvor durch Streuprozesse relaxieren. Das direkte Tunneln wird über die hohe Geschwindigkeit des FE-Prozesses ermöglicht, welche theoretisch unterhalb von 1 as liegt [229] und experimentell bereits auf unter 34 as abge-

schätzt werden konnte [230]. Daher ist es prinzipiell sogar denkbar, dass Elektronen bei Halbleitern mit einer geringen Wahrscheinlichkeit aus virtuellen Zuständen innerhalb der Bandlücke emittiert werden. Andererseits liegt die Zeitdauer für den Transport der Elektronen zur Oberfläche deutlich höher als die des Tunnelprozesses, sodass die Relaxation der Elektronen vor der Emission möglich ist.

Aus diesem Grund erscheinen besonders Halbleiter mit einer großen Bandlücke und einer geringen Elektronenaffinität χ interessant für eine effektive PFE bei verhältnismäßig niedrigen elektrischen Feldstärken. Hier könnten sich die Elektronen nach der Anregung an der unteren LB-Kante sammeln (vergleiche 2.3.1) und die wegen des geringen χ -Werts niedrige und schmale Oberflächenbarriere durchtunneln. Dabei sollte die über das Eindringen des elektrischen Feldes induzierte Verbiegen der Bänder in Betracht gezogen werden. Nach diesen Überlegungen erscheint insbesondere p-dotierter Diamant wegen seiner 5,50 eV großen Bandlücke und seiner niedrigen positiven Elektronenaffinität attraktiv als PFE-Kathode. Hinzu kommt, dass Diamant auf Grund seiner guten thermischen Eigenschaften vermutlich robust gegenüber explosiver Elektronenemission ist [37].

Theoretische Beschreibungen der PFE existieren jedoch bisher nur für Metalle. Besonders erschwerend bei der quantitativen Berechnung der PFE-Eigenschaften ist, dass die Abschirmung des elektrischen Feldes nahe der Oberfläche bei der Emission von Elektronen einen wesentlich stärkeren Einfluss besitzt als bei der FE oder PE. Dieser Abschirmeffekt wird üblicherweise über ein Spiegelladungsmodell näherungsweise berücksichtigt, mit dem sich zusammen mit dem angelegten elektrischen Feld die effektive Oberflächenbarriere ergibt. Die hier kurz skizzierten theoretischen Abhandlungen zur PFE aus Metallen stammen von Schwartz und Cole [231]. Dabei wird zur Berechnung der PFE-Stromdichte von den aus der FN-Theorie bekannten Gleichungen (14) und (19) ausgegangen. Jedoch sind die Elektronen bei optischer Anregung mit einer Photonenenergie $\hbar\omega$ nicht mehr nach der Fermi-Dirac-Statistik verteilt und können sich auf Energieniveaus bis zu $\hbar\omega$ oberhalb von W_F befinden. Entsprechend erhält man die Energieverteilung der PFE-Elektronen

$$P_{PFE}(W, E) = \frac{4\pi me}{\hbar^3} F(W - \hbar\omega) \int_{U_0 + \hbar\omega}^W D_{FN}(W_{\perp}, E) \mu_{PFE}(W_{\perp}, E) dW_{\perp} \quad (75)$$

mit der Tiefe des Leitungsbandes U_0 relativ zu W_F und dem Matrixelement der Photoanregung μ_{PFE} , welches die Informationen über die Anfangs- und Endzustände der Elektronen berücksichtigt. Für das Modell in [231] ist μ_{PFE} in Abhängigkeit von E für Anfangszustände nahe W_F und Endzustände nahe $W_F + \hbar\omega$ nahezu konstant. Das numerische Lösen von (75) und die anschließende Integration gemäß (19) liefert die PFE-Stromdichte.

Die PFE könnte die gute Pulsbarkeit und die hohen Stromstärken von Photokathoden sowie die geringen Emittanzwerte und lange Lebensdauer von Feldemissionskathoden vereinen. Grundvoraussetzung dafür ist jedoch, dass die PFE aus einer flachen Kathode extrahiert wird, da nur auf diese Weise eine ausreichende Emissionsfläche für hohe Ströme bei gleichzeitig geringer Emittanz gewährleistet werden kann. Jedoch konnte in der Vergangenheit PFE ausschließlich aus Spitzen beobachtet werden. Der Grund dafür liegt höchstwahrscheinlich darin, dass die applizierbare Feldstärke bei flachen Kathoden durch parasitäre FE aus Partikeln oder Oberflächendefekten limitiert war. Effektiv sollten für einen messbaren PFE-Strom Feldstärken im Bereich von 100 MV/m nötig sein, welche an flachen Kathoden mit einer Größe von einigen mm² schwer zu erzielen sind.

Daher werden trotz der oben angeführten Nachteile auch Studien zur PFE an Spitzen-*Arrays* zur Anwendungen in FELs durchgeführt, bei denen nm-große Metallspitzen einem doppelten Gate betrachtet werden [232]. Diese sollen für eine hohe PFE-Effizienz mit Laserstrahlung einer Photonenenergie um 1,6 eV bestrahlt werden, welche passend zur Oberflächenplasmonen-Polaritonen-Resonanz der Anordnung sein soll.

Im Gegensatz zur PFE verlassen die Elektronen bei der Schottky-induzierten PE den Festkörper nicht durch einen Tunnelprozess sondern durch Überschreiten der Potentialbarriere. Dabei wird der Photostrom durch die Absenkung der Barriere ermöglicht oder verstärkt, wie in Abbildung 23 (b) zu sehen. Derartige Kathoden wurden ebenfalls für den Einsatz in FELs untersucht. Dabei konnten beispielsweise an ZrC-Spitzen unter gepulster Laserbestrahlung mit $\hbar\omega = 4,66$ eV beachtliche Spitzenstromwerte von 2,9 A mit einer geringen theoretisch abgeschätzten Emittanz von unter 0,05 $\mu\text{m rad}$ erreicht werden [233].

Die photoverstärkte FE tritt dagegen nur bei Materialien mit einer Bandlücke auf. Zudem wird eine Sättigung des FE-Stroms mit einer Depletierung der Oberfläche des Emitters benötigt, wie sie beispielsweise bei p- oder schwach n-dotierten Halbleitern auftritt (vergleiche Abschnitt 2.2.2). In diesem Sättigungsbereich kann der Strom vergrößert werden, indem Elektronen durch optische Anregung in das LB angeregt werden und somit die Leitfähigkeit der Depletionszone erhöht wird. In der Vergangenheit wurde versucht auf diese Weise hochbrillante Kathoden zu entwickeln, welche die in Abschnitt 2.3.4 beschrieben chemisch instabilen PE-Kathoden ersetzen sollten [234, 235]. Jedoch konnten die erforderlichen kurzen Pulsdauern und hohen Ströme nicht erreicht werden. Trotzdem ist die photoverstärkte FE für Anwendungen interessant, welche nicht zwangsläufig Pulsströme im A-Bereich benötigen.

3 Aufbau des Messsystems

Das erweiterte PFE-Spektrometer-System (PFES-System) [33–36] ist in Abbildung 24 (a) zu sehen. Die Hauptkomponenten sind das Triodensystem in der UHV-Analysekammer, der justierbare Pulslaser, das Elektronenspektrometer und die Steuerelektronik sowie die Schleusenkammer in Abbildung 24 (b). Dieses Kapitel enthält eine allgemeine Beschreibung der Funktionsweise der Apparatur sowie detaillierte Ausführungen zu den Erweiterungen. Das UHV-System wurde bereits in [32] und [31] ausführlich beschrieben.

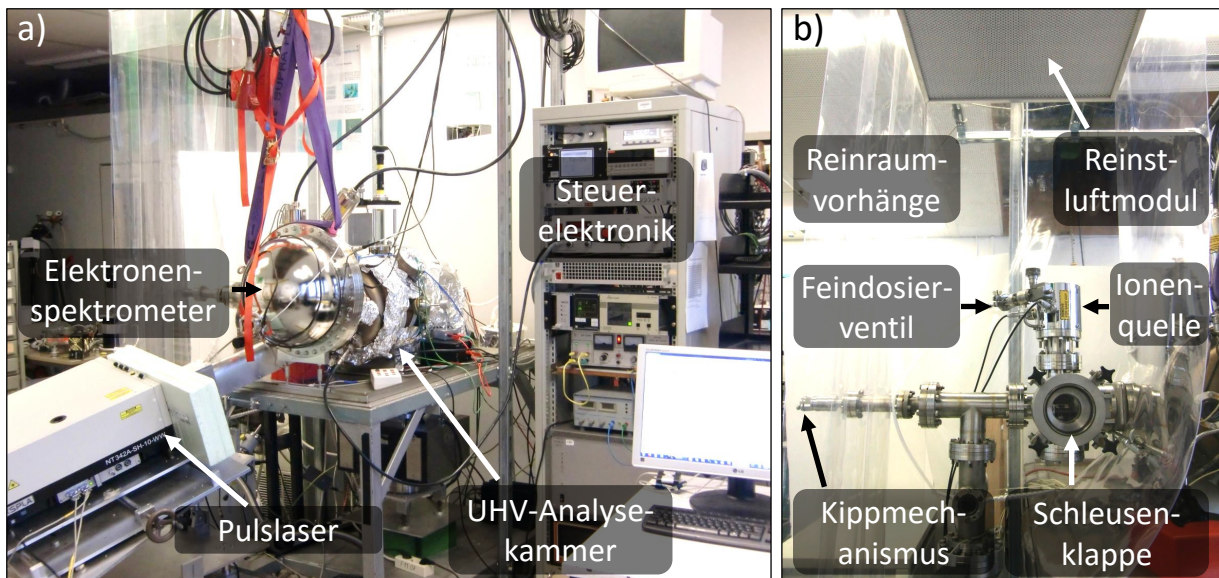


Abbildung 24: Übersichtsfotografie des erweiterten PFES-Systems (a) und der Schleusenkammer (b). In (b) wurde der vordere Lamellenvorhang für eine bessere Sichtbarkeit der Komponenten entfernt.

3.1 Messprinzip

Die Untersuchung von Elektronenquellen im PFES-System (Abbildung 25) erfolgt in einer Triodenanordnung, bestehend aus der Kathode, der Extraktionselektrode (Gate⁸) und dem Elektronenspektrometer (SPECS Phoibos 100). Über eine Hochspannung U_{gate} an der Gate-Elektrode können abhängig von dem Abstand zur Kathode Δz elektrische Feldstärken E von bis zu 100 MV/m erzeugt werden. Die optische Anregung von Elektronen in der Kathode erfolgt vornehmlich mittels eines gepulsten (3,5 ns, 10 Hz) durchstimmbaren ($\hbar\omega = 0,54 - 5,90$ eV) Lasers (EKSPLA NT342A-SH), welcher unter einem Winkel

⁸Engl. für „Tor“

ϑ_L durch das Gate auf die Kathode fokussiert wird. Alternativ kann ein Dauerstrichlaser (COHERENT Compass 315M-100) mit fester Photonenenergie von 2,33 eV verwendet werden, welcher durch das Spektrometer die Kathode unter einem orthogonalen Einfallswinkel beleuchtet (vergleiche Abschnitt 3.5.1).

Die extrahierten Elektronen können durch die negative Vorspannung U_{bias} in das gerdete Elektronenspektrometer im Abstand d_S hinter dem Gate gelangen und analysiert werden. Der Kathodenstrom I_E kann über das Pikoamperemeter (Keithley 6485) [31, 32] mit einer Auflösung von etwa 10 pA bestimmt werden, während der Gate-Strom I_{gate} durch das Hochspannungsnetzgerät (FUG HCN 35-35000) mit einer Genauigkeit von 1 μ A gemessen wird. Alternativ kann die Ladung Q_E der mit dem durchstimmbaren Laser generierten Elektronenpulse über ein Coulombmeter bis auf 0,1 pC genau akquiriert werden. Dabei wird ein beliebig wählbarer Kondensator mit den Elektronenpulsen aufgeladen, die resultierende Spannung über ein Elektrometer (Keithley 614) mit hohem Eingangswiderstand von 1 G Ω gemessen und anschließend die Kapazität über ein Relais zum Entladen kurzgeschlossen.

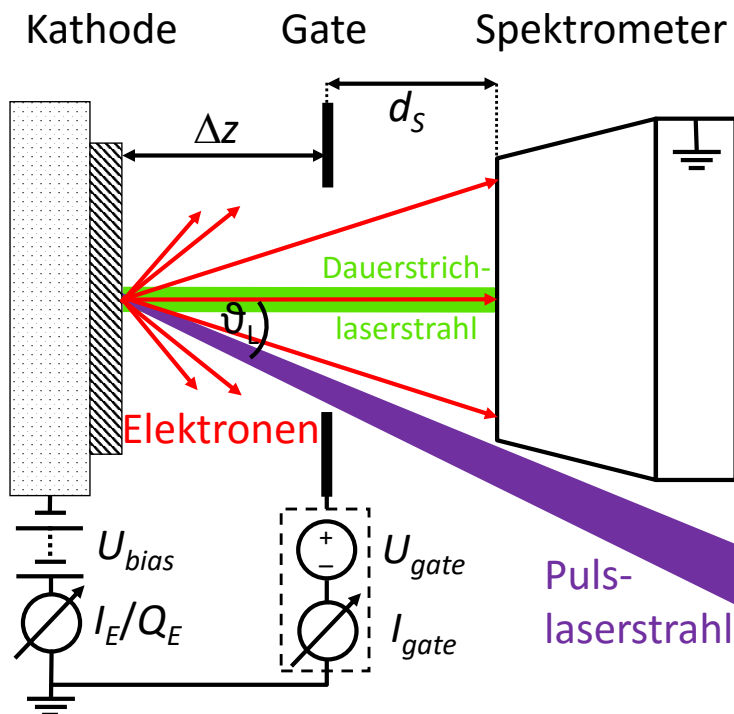


Abbildung 25: Schematische Darstellung des PFES-Messprinzips mit dem Schaltplan des Triodensystems. Die Parameter sind im Text erklärt.

3.2 Schleusenkommer

An der Schleusenkommer (Abbildung 24 (b)) wurden Erweiterungen zur Verbesserung der Oberflächenqualität der Proben vorgenommen. Dazu gehören Maßnahmen zum Schutz vor Kontaminationen sowie die Installation einer Ionenquelle zur *in situ* Oberflächenreinigung von Kathoden.

3.2.1 Schutz vor Probenkontamination

Um Kontaminierung von Proben und Gates durch Staubpartikel beim Einschleusen zu vermeiden, befindet sich ein Reinstluftmodul (ENVIRCO 69514-007, Filtertyp U15 UL-PA) etwa 1 m oberhalb der Schleusenklappe. Es erzeugt einen vertikalen laminaren Luftstrom mit einer Strömungsgeschwindigkeit von bis zu 0,7 m/s in einem Querschnitt von $60 \times 60 \text{ cm}^2$. Jeweils zwei transparente Folien- und Lamellenvorhänge umgeben das Modul und schützen die Reinraumumgebung. Damit konnte in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit Reinraumklasse ISO 5-6 an der Schleusenklappe mit Hilfe eines Partikelzählers (TSI AeroTrak 9306) nachgewiesen werden.

Zusätzliche Staubkontaminationen können durch starke ruckartige Luftströme in der Schleusenkommer beim Abpumpen mit der Vorvakuumpumpe entstehen. Daher besitzt die Zuleitung zur Vorvakuumpumpe einen *Bypass* mit Nadelventil. Um die Schleusenkommer zu evakuieren, werden vorerst beide Rohrleitungen zur Vorvakuumpumpe gesperrt. Dann kann für ein langsames Abpumpen sukzessive das Nadelventil des *Bypasses* geöffnet werden. Nach etwa drei Stunden ist ein Feinvakuum von etwa 5 Pa erreicht, bei dem ein Partikeltransport durch Luftströmungen ausgeschlossen werden kann. Anschließend kann die zweite Rohrleitung geöffnet und die Turbomolekularpumpe hinzugeschaltet werden.

Des Weiteren wurde die ölbetriebene Vorvakuumpumpe durch eine ölfreie *Scroll*-Verdichterpumpe (Oerlikon Leybold Vacuum SCROLLVAC SC 5 D, $6,48 \text{ m}^3/\text{h}$, [236]) ersetzt und das UHV-System gründlich gereinigt. Dadurch wird eine mögliche Verunreinigung der Proben und des UHV-Systems durch Kohlenwasserstoffe aus der Vorvakuumpumpe ausgeschlossen. Eine Restanalyse mit Hilfe des Massenspektrometers [32] in der Analysekommer zeigte eine deutliche Reduzierung von Kohlenwasserstoffen verglichen mit dem ursprünglichen System [33, 189]. In der Schleusenkommer wird mit der *Scroll*-Verdichterpumpe ein Druck von etwa 3 Pa erreicht, welcher ausreichend niedrig für die Turbomolekularpumpe ist. Damit wird nach circa 12 h ein Druck von 10^{-6} Pa in der Schleusenkommer erreicht.

3.2.2 Ionenquelle

Eine Penning-Ionenquelle (SPECS IQP 10/63) für die Reinigung flächiger Kathoden ersetzt die ursprünglich verbaute. Diese Quelle ermöglicht einen homogenen Abtrag cm^2 -großer Proben (vergleiche Abbildung 26 (a)) mit Ionenenergien von 2-6 keV und -strömen von einigen $10 \mu\text{A}$ (vergleiche Abbildung 26 (b)) bei dem verwendeten Arbeitsabstand von etwa 196 mm [237]. Die Quelle kann prinzipiell mit allen Inertgasen sowie O_2 betrieben werden. Am PFES-System stehen Ar sowie das leichtere He für die Reinigung zur Verfügung. Der Arbeitsdruck von etwa $5 \cdot 10^{-4}$ Pa kann mit dem Feindosierventil und einem Vakuummeter (Pfeiffer Vacuum IKR 261) eingestellt werden. Zur Wahl des Einfallswinkels ϕ des Ionenstrahls relativ zur Oberflächennormalen der Probe ($0-90^\circ$) kann der Kippmechanismus des Probentransfersystems verwendet werden [32].

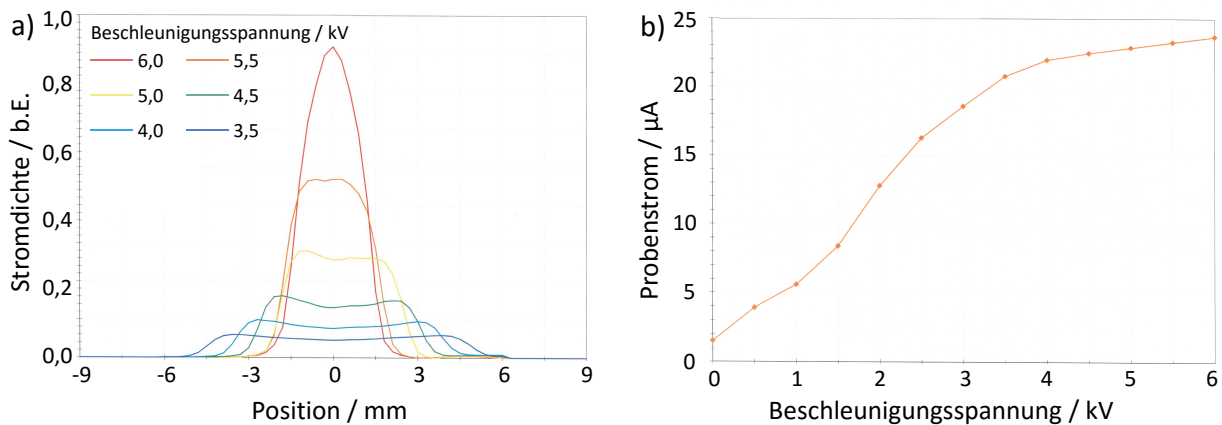


Abbildung 26: Eindimensionales Strahlprofil (a) und integraler Probenstrom (b) der Ionenquelle in Abhängigkeit der Beschleunigungsspannung. Die Messungen wurden beim Hersteller bei einem Arbeitsabstand von 196 mm und einem Entladungsstrom von 4,5 mA mit Ar^+ -Ionen durchgeführt.

Die Funktionalität der Ionenquelle wurde am PFES-System an $\text{Si}(111)$ -Einkristallen getestet. Dabei wurden Ar^+ -Ionen bei $8 \cdot 10^{-4}$ Pa und einem Entladestrom von 4,5 mA verwendet. Bei einer Beschleunigungsspannung für die Ionen von 4,5 kV und einem ϕ von 20° wurde die Probenoberfläche über 3 h abgetragen. Eine anschließende Vermessung der Oberfläche mit Hilfe eines optischen Profilometers⁹ (FRT MircoProf [238]) ergab einen Abtrag von 410 nm, welcher in akzeptabler Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert

⁹Bei einem optischen Profilometer wird weißes Licht durch eine Sammellinse auf eine Probe fokussiert. Auf Grund der chromatischen Aberration werden die spektralen Anteile des Lichts unterschiedlich stark gebrochen. Eine im Fokus positionierte Probenoberfläche reflektiert daher abhängig vom Abstand zur Linse Licht eines bestimmten Energiebereichs, welches von einem Spektrometer detektiert wird. Durch Rastern der Probenoberfläche kann so die Topographie der Probe bestimmt werden.

von 500 nm ist [237]. Zudem lieferte die Messung entsprechend zu Abbildung 26 (a) ein homogenes Abtragsprofil mit einem Durchmesser von etwa 6 mm sowie eine unveränderte Linienrauheit von 0,3 nm auf einer Strecke von 40 μm . Daher sind bei der Untersuchung der PFE an ionenstrahlgereinigten Proben keine erhöhten geometrischen β -Werte zu befürchten. Dennoch sollten bei der Reinigung von Einkristallen niedrigere Ionenenergien bevorzugt werden, um ihre Struktur nicht zu beschädigen.

3.3 Triodensystem in der Analysekammer

Das Triodensystem in Abbildung 27 befindet sich in der Analysekammer bei einem Druck von 10^{-7} Pa. Es besteht aus dem Kathoden- und Gate-Aufbau sowie dem Elektronenspektrometer. Der Gate-Aufbau wurde für eine Verbesserung der Homogenität des elektrischen Feldes am Ort der Kathode und für das Elektronenspektrometer angepasst. Zudem wurde die Kathodenseite für eine genauere Probenpositionierung sowie für temperaturabhängige Messungen überarbeitet.

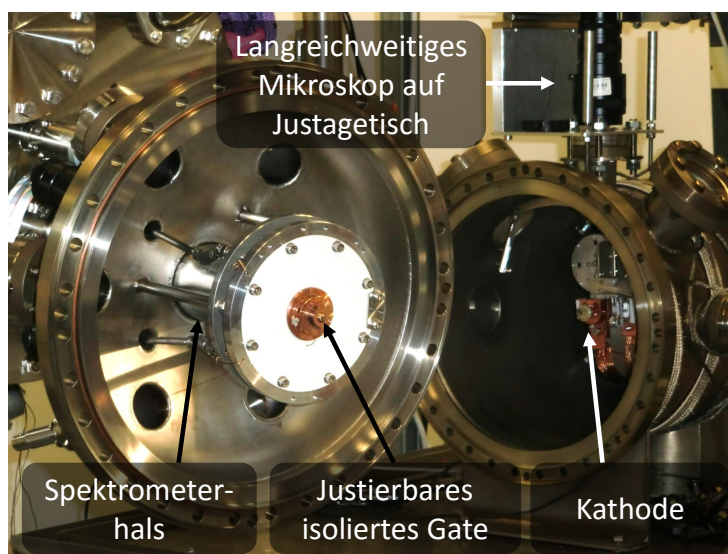


Abbildung 27: Geöffnete Analysekammer mit separiertem Triodensystem.

3.3.1 Positionierung, Kühlung und Heizung der Kathode

Eine Detailansicht des erweiterten Kathodenaufbaus ist in Abbildung 28 zu sehen. Zwei rechtwinklig über Kreuz montierte Linearversteller (mechOnics MS 30) wurden zur late-

ralen Kathodenpositionierung (xy-Tisch) verbaut. Damit können Probenoberflächen von bis zu $18 \times 18 \text{ mm}^2$ mit einer Präzision von etwa $2 \mu\text{m}$ abgerastert werden [239]. Durch ein Sichtfenster am Hauptflansch kann mit einer CMOS¹⁰-Kamera (Shenzhen SNS Technology BW-500X) die Position der Kathode durch das Gate beobachtet werden, wie in Abbildung 29 zu sehen. Zur Feinjustierung des Kathoden-Gate-Abstands Δz dient ein Piezo-Aktuator (Δz -Piezo), wie in [32] beschrieben. Seine Stellcharakteristik wurde im veränderten Kathodenaufbau mit Hilfe eines Michelson-Interferometers mit einer Auflösung von 200 nm vermessen. Die Charakteristik ist beim Herunterfahren der Spannung U_P am Piezo-Aktuator linear (Abbildung 30) und lässt sich mit der Regressionsgeraden

$$S_P(U_P) = 0,39 \frac{\mu\text{m}}{\text{V}} U_P. \quad (76)$$

beschreiben. Der maximale Stellweg des Δz -Piezos beträgt $38 \mu\text{m}$. Mit dieser Kalibrierung des Δz -Piezos ist es prinzipiell möglich, die makroskopische Feldstärke E an einer FE-Kathode in Messposition zu bestimmen. Dazu wird bei einem konstanten Emissionsstrom Δz variiert, während die Potentialdifferenz U zwischen Kathode und Gate nachgeregelt wird ($U(\Delta z)$ -Graph). Der Zusammenhang $U(\Delta z)$ lässt sich durch eine Gerade beschreiben, deren Steigung E entspricht. Entsprechende Beispielmessungen mit dem PFES-System findet man in [33].

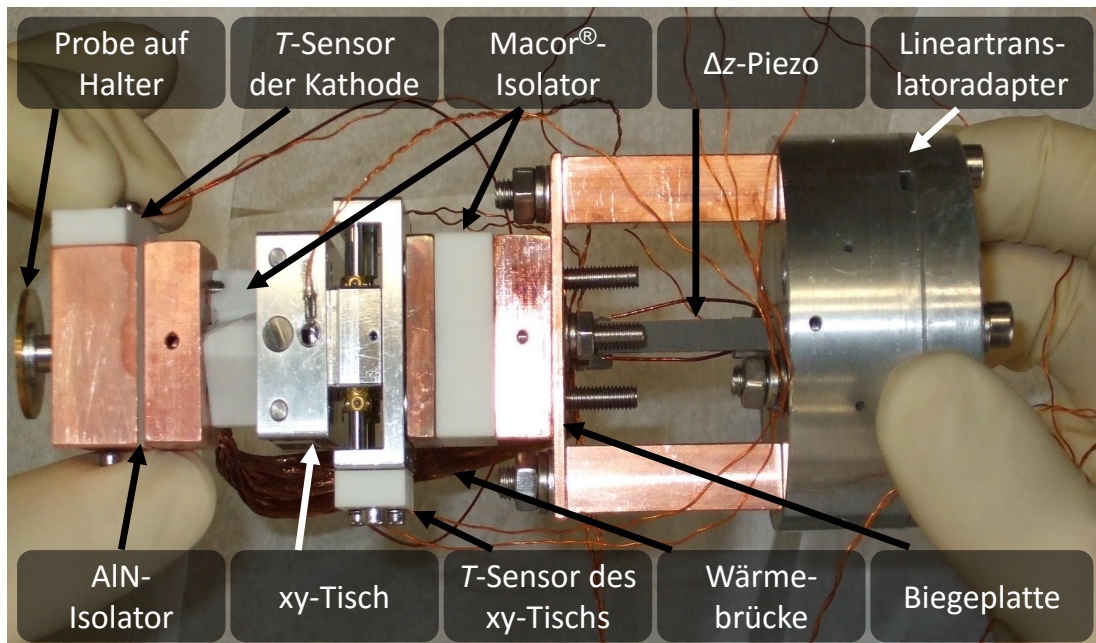


Abbildung 28: Demontierter Kathodenaufbau.

¹⁰Von engl. *complementary metal-oxide-semiconductor*, dt. sich ergänzender Metall-Oxid-Halbleiter

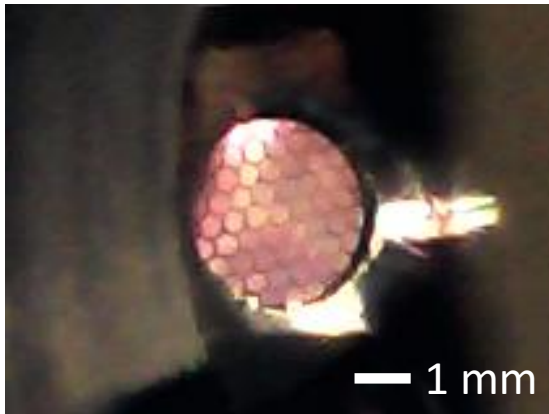


Abbildung 29: Sicht durch das Gate-Gitter mit der CMOS-Kamera. Eine Kathode ist auf dem Bild nicht zu sehen.

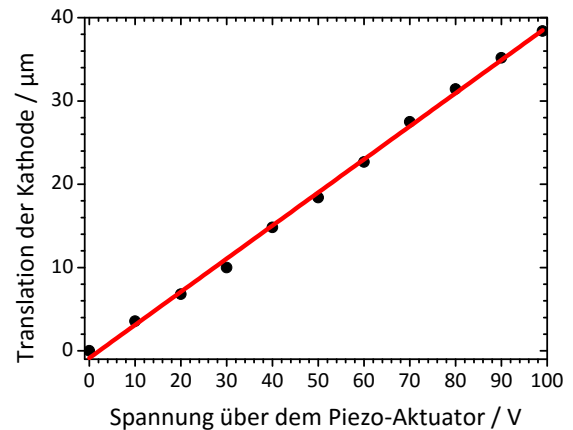


Abbildung 30: Translation der Kathode beim Herunterfahren der Spannung am Piezo-Aktuator mit Regressionsgerade.

Das elektrische Heizen sowie das Flüssigstickstoff-Kühlen der Proben geschieht über das Rohr des Lineartranslators des Kathodenaufbaus und kann über drei Temperatursensoren (ein Pt1000 im Rohr des Lineartranslators sowie ein Pt100 jeweils am Probenhalter und am xy-Tisch) kontrolliert werden. Die thermische Kopplung zwischen dem Lineartranslator und der Kathode wird durch eine flexible Cu-Verbindung verstärkt, während Macor[®]-Elemente die Wärmeleitung zum xy-Tisch schwächen, um die Maximaltemperatur der Linearversteller von 100 °C nicht zu überschreiten. Der AlN-Isolator ermöglicht das Vorspannen der Kathode mit Batterien ($U_{bias} = -99-0\text{ V}$) bei einer gleichzeitig hohen Wärmeleitfähigkeit von bis zu 285 W/(m K) bei 300 K [240].

3.3.2 Erzeugung und Homogenität des elektrischen Feldes

Der Gate-Aufbau befindet sich auf der Innenseite des Hauptflansches, wie in Abbildung 27 zu sehen. Die Gate-Elektrode wird durch eine isolierende Scheibe gehalten, welche für eine parallele Ausrichtung von Kathode und Gate gekippt werden kann, wie in [32] beschrieben. Um die Steifheit und damit auch die Kippgenauigkeit zu erhöhen, wurde die ehemals verbaute PTFE¹¹-Scheibe durch eine 6,5 mm dicke Macor[®]-Platte ersetzt, welche in einem Al-Ring eingefasst ist (Abbildung 31). Dies beugt zudem einer Verschmutzung der Kathoden mit F durch gestreutes UV-Licht des Lasers vor [241]. Der Cu-Gate-Translator ist mit einem Feingewinde zentriert in die Platte eingeschraubt und ermöglicht die Einstellung des Spektrometer-Gate-Abstands von 27,0 mm bis 40,0 mm.

¹¹Polytetrafluorethylen, auch Teflon[®] genannt.

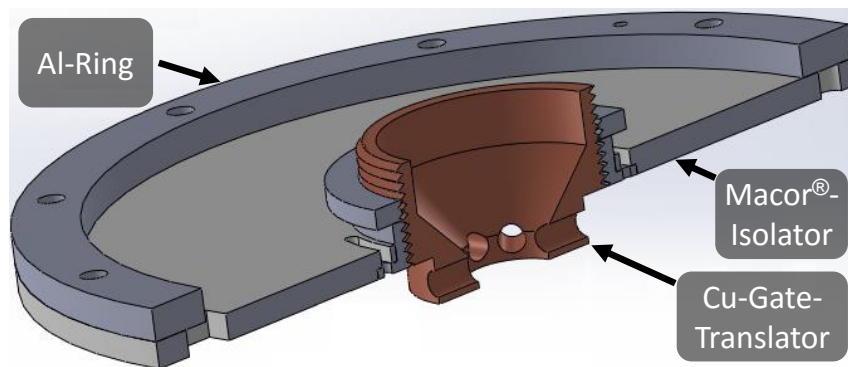


Abbildung 31: Querschnitt durch das CAD¹²-Modell der Halteplatte. Das Gate und der zugehörige Halter sind nicht abgebildet.

Wie in [32] erklärt, können verschiedene Gates mit Hilfe des Wobblesticks *in situ* ausgetauscht werden. Als Gates stehen Cu-Lochblenden ($\varnothing(\text{Außen}) = 3,4 \text{ mm}$, $\varnothing(\text{Innen}) = 2,6 \text{ mm}$) sowie Cu-Gitter ($\varnothing(\text{Außen}) = 3,05 \text{ mm}$, $\varnothing(\text{Innen}) = 2,6 \text{ mm}$, hexagonale Maschen, Gitterkonstante $64\text{-}508 \mu\text{m}$, Stegbreite $20\text{-}40 \mu\text{m}$, optische Transmission $62\text{-}74 \%$) zur Verfügung. Mit dem Doppelperiskop in Abbildung 32 (a) kann der Spalt zwischen Kathode und Gate simultan aus zwei linear unabhängigen Richtungen (eingeschlossener Winkel $\approx 78^\circ$) observiert werden, wie in Abbildung 32 (b) gezeigt. Zur Vergrößerung des Doppelperiskopbildes kann das langreichweitige Mikroskop in Abbildung 27 (Brennweite 580 mm) genutzt werden. Ein in allen drei Raumrichtungen verfahrbarer Justagetisch dient der Positionierung des Mikroskops. Damit wird eine Δz -Auflösung von $40 \mu\text{m}$ sowie eine Verkippungskorrektur mit einer Genauigkeit von 1° erreicht. Detaillierte Simulations- und Messergebnisse der elektrischen Feldverteilung am Gate findet man in [33].

3.3.3 Einfluss des elektrischen Feldes auf das Spektrometer

Bei hohen Gate-Spannungen, welche für die FE und PFE nötig sind, kommt es durch den kleinen nominellen Arbeitsabstand des Spektrometers von $28,6 \text{ mm}$ an dessen Öffnungen zu großen elektrischen Feldstärken. Eine 3D-Simulation (Abbildung 33 (a)) zeigt, dass das elektrische Feld nahe der Spektrometeröffnung inhomogen ist und teilweise in diese eindringt. Dies führt zu einer Fokussierung der Elektronen im Spektrometerhals, wie eine 2D rotationssymmetrische Simulation zeigt (Abbildung 33 (b) links). Daraus können eine reduzierte Transmission der darin befindlichen Elektronenoptik sowie Artefakte bei der Spektroskopie resultieren [242]. Deshalb wurde ein Gitter (Innendurchmesser $15,25 \text{ mm}$,

¹²Von engl. computer-aided design, dt. rechnerunterstütztes Konstruieren

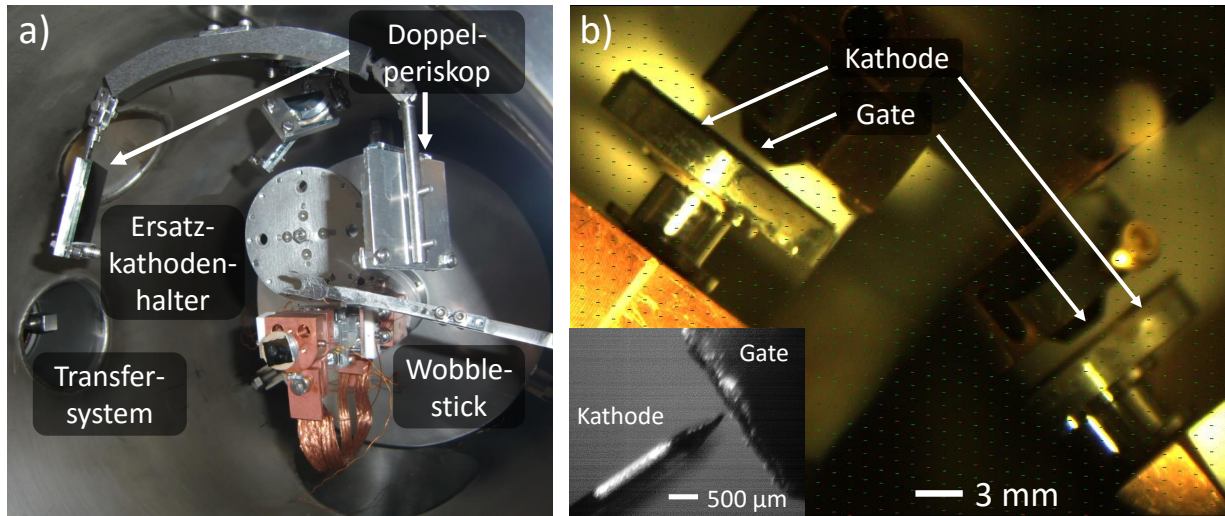


Abbildung 32: Fotografie des Doppelperiskops und des Kathodenaufbaus (a). Sicht durch das Doppelperiskop zur Parallelisierung von Gate und Kathode (b). Der Einsatz zeigt eine Spitzenkathode vor dem Gate aufgenommen mit dem langreichweitigen Mikroskop.

quadratisches Raster, Gitterkonstante 1,28 mm, Stegbreite 40 µm) auf der Spektrometeröffnung platziert, welches das Feld homogenisiert und die Fokussierung aufhebt (Abbildung 33 (b) rechts). Jedoch besitzt die Triode mit diesem Gitter eine deutlich reduzierte Transmission von 22% gegenüber der ursprünglichen von 50%. Der Effekt durch eine gestörte Elektronenoptik des Spektrometers ist aber laut Hersteller deutlich stärker.

Falls es trotz des Gitters bei hohen Gate-Spannungen zu Störungen bei der Spektroskopie kommt, kann mit Hilfe des Gate-Translators (vergleiche Abschnitt 3.3.2) der Abstand zum Spektrometer d_S vergrößert werden. Dies hat auf Grund der üblicherweise recht hohen kinetischen Energie der Elektronen (einige keV) einen relativ geringen Einfluss auf die Transmission der Triode. Dies war im Laufe dieser Arbeit jedoch nicht nötig. Daher wurde für eine maximale Akzeptanz des Spektrometers d_S auf 28,3 mm gesetzt, sodass sich Kathoden bei einem Δz von 0,3 mm im Arbeitsabstand befinden.

3.4 Elektronenspektrometer

In diesem Abschnitt wird die Funktionsweise des Elektronenspektrometers kurz beschrieben und seine Leistungsfähigkeit durch Untersuchungen der FE aus einer W-Nadel überprüft. Die Eignung für die Spektroskopie von lasergepulsten Elektronenpaketen wird dagegen erst in Abschnitt 4.1 mit Hilfe von PE-Messungen an GaP demonstriert.

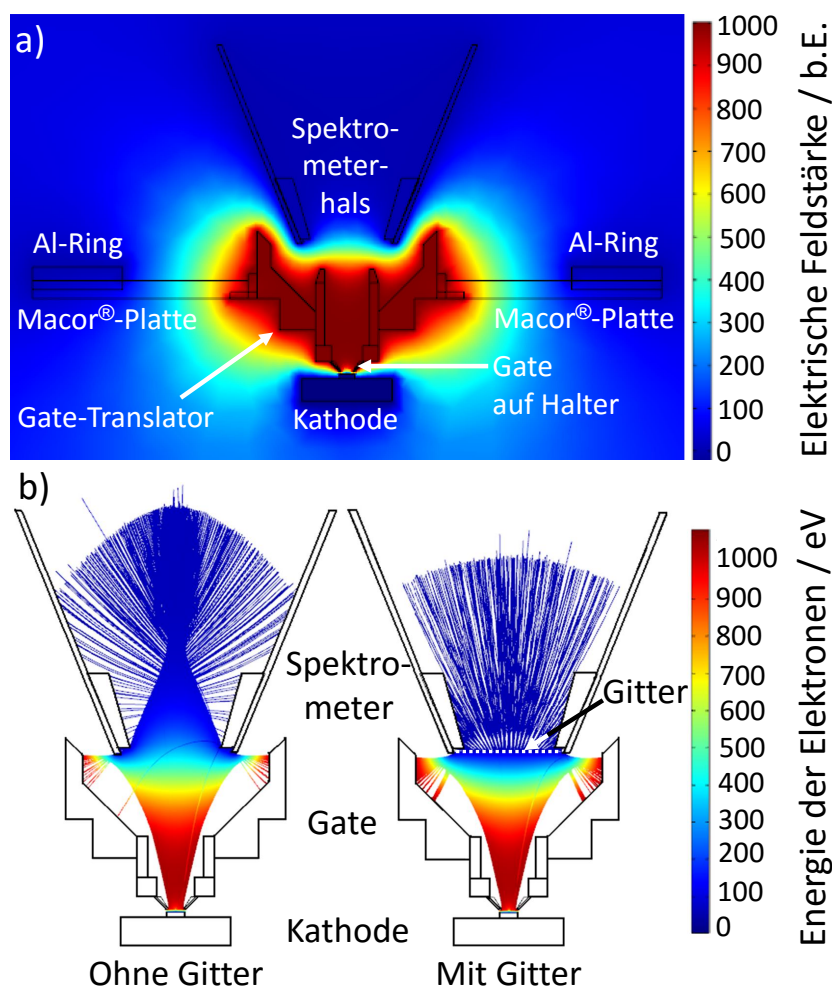


Abbildung 33: Ergebnisse numerischer Simulationen mit COMSOL Multiphysics [140]. Verteilung des elektrischen Feldes der Triode (a) und Einfluss eines Gitters an der Spektrometeröffnung auf die Trajektorien der Elektronen (b). Die Kathode, vorgespannt mit -50 V, befindet sich in $0,5$ und $28,6$ mm Abstand von dem Gate auf 1000 V beziehungsweise dem geerdeten Spektrometer. Die Elektronen starten mit 0 eV aus einem kreisförmigen Bereich mit einem Durchmesser von 2 mm auf der flachen Kathode.

3.4.1 Funktionsweise

Das Elektronenspektrometer in Abbildung 34 besteht aus der Elektronenoptik an seinem Eingang, dem 180° -Analysator und der 2D-Detektoreinheit. Eintretende Elektronen können mit drei Linsenmodi prozessiert werden: dem Transmissions- (TM), dem Winkelauflösungs- (WA) und dem Ortsauflösungsmodus (OA). Zudem können unterschiedlich große Analyseflecken und Akzeptanzwinkel γ sowie Winkel- und Ortsauflösungen gewählt werden [242]. Im TM-Modus sind die Informationen über die Orts- und Winkelverteilungen nur von qualitativer Natur. Diese sind jedoch weniger wichtig für die Untersuchungen in dieser Arbeit. Zur Erhöhung der Energieauflösung und zum Filtern von Streuelektroden kann der maximale Eintrittswinkel α des Analysators durch eine Irisblende mit Durchmesser \varnothing_{Iris} auf Kosten der Sensitivität reduziert werden. Darüber hinaus können unterschiedliche, gekrümmte Eintrittsspalte (Länge 20 mm und Breite $d = 0,05; 0,2; 0,8; 3,0$ und $7,0$ mm) gewählt werden, deren Krümmungsradius dem der Sollbahn

R_0 des Analysators entspricht. Für den WA- und den OA-Modus stehen rechtwinklige beziehungsweise kreisförmige Aperturen zur Verfügung [242]. An die Eingangs- und die Ausgangsapertur von etwa $39 \times 20 \text{ mm}^2$ Größe wird dasselbe Retardierungspotential U_r angelegt, welches von der Energie der betrachteten Elektronen und der Passenergie W_{pass} abhängt. Im Analysator werden die Elektronen energiedispersiv aufgespalten und gefiltert. W_{pass} kann für die gewünschte Auflösung sowie für das zu betrachtende Energiefenster der Breite $\Delta W \approx W_{pass} \pm 10\%$ festgelegt werden.

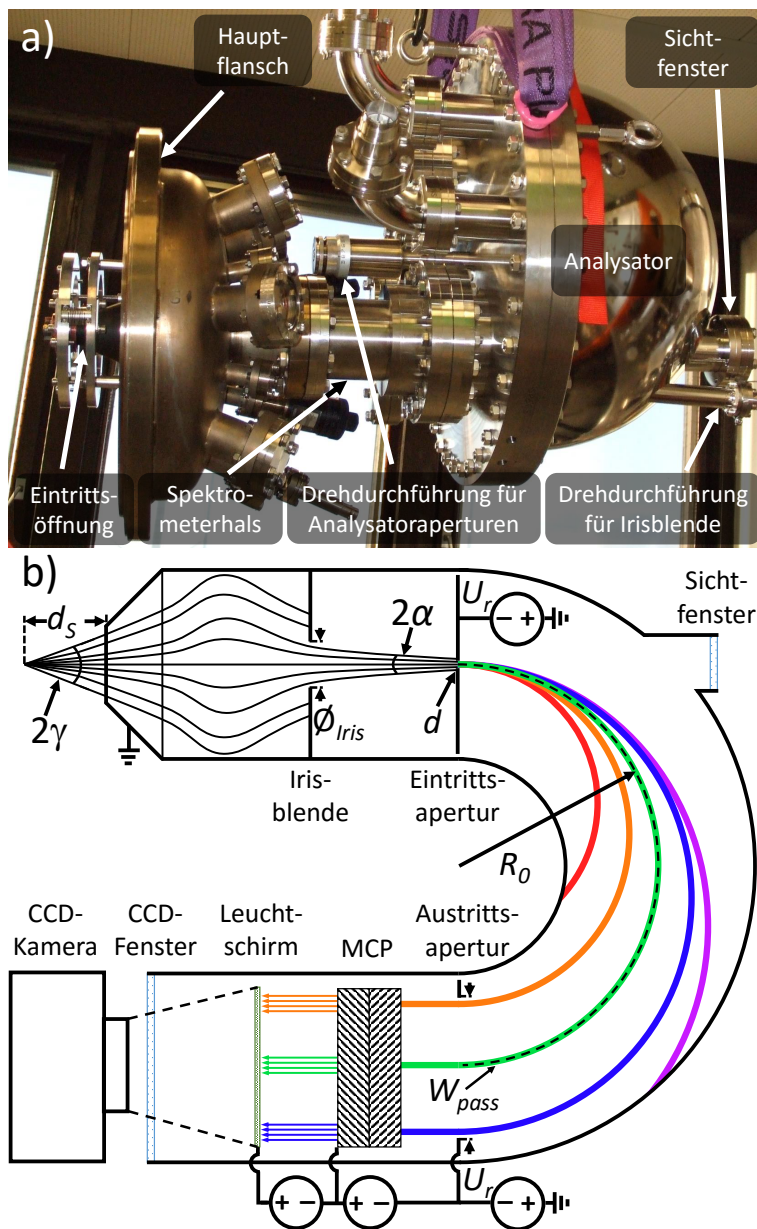


Abbildung 34: Fotografie des Elektronenspektrometers am demontierten Hauptflansch der Analysekammer (a). Die Irisblende sowie die Ein- und Ausgangsaperturen des Analysators lassen sich über Drehdurchführungen einstellen. Das Sichtfenster ermöglicht ein Betrachten der Proben durch den Spektrometernals. Schematische Darstellung des Spektrometers (b). Die Elektronentrajektorien im Spektrometernals sind stark von dem gewählten Linsenmodus abhängig, und seine Akzeptanz wird von den Parametern d_s , γ , ϕ_{Iris} und d bestimmt, welche im Text erklärt sind. Für eine gegebene Retardierungsspannung U_r und eine Passenergie W_{pass} werden alle Elektronen mit Trajektorien (farbig) in dem Energiefenster verstärkt (MCP), in Licht konvertiert (Leuchtschirm) und detektiert (CCD-Kamera außerhalb des Vakuums). Man beachte, dass das Gerät in (b) gegenüber (a) horizontal gespiegelt dargestellt ist.

In der Detektoreinheit [243] werden die Elektronen durch die Mikrokanalplatte (MCP¹³) vervielfacht. Sie ist kreisförmig mit einem auf die Austrittsapertur angepassten Durchmesser von 42 mm. Der über die Betriebsspannung (0-2 kV) regelbare Verstärkungsfaktor von bis zu $5 \cdot 10^6$ wird durch eine Stapelung von zwei MCP-Schichten in *Chevron*-Anordnung erzielt. Die einzelnen Kanäle besitzen einen Durchmesser von 10 μm und einen Abstand von 12,5 μm zwischen ihren Mittelpunkten, woraus sich eine laterale Auflösung d_{MCP} von 123 μm ergibt. Die Zeit, nach der ein MCP-Kanal nach Detektion eines Elektrons wieder die volle Verstärkung erreicht, beträgt einige 10 ms. Bei zu hohen Zählraten tritt daher eine Sättigung auf [244].

Nach der Vervielfachung werden die Elektronen auf 3,5 keV beschleunigt und über einen Leuchtschirm mit einer $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S:Tb}$ -Szintillatorschicht in Licht mit einer maximalen Intensität bei 545 nm umgesetzt. Die Lichtstärke hängt dabei im relevanten Strombereich linear von der Elektronenzahl ab. Die Schicht besitzt eine Dicke von 5 μm und eine Korngröße von 1 μm , woraus sich eine laterale Auflösung von 10 μm ergibt. Nach einer lokalen Anregung benötigt der Schirm 1 ms für den Intensitätszerfall von 90 % auf 10 % [245].

Die Lichtintensität wird anschließend von einer CCD¹⁴-Kamera (Pixelfly qe, 1392×1024 px, Pixelgröße $6,45 \times 6,45 \mu\text{m}^2$, Bit-Tiefe 12 bit, Dynamikbereich 1000, $QE(545 \text{ nm}) = 62 \%$, Belichtungszeit 5 μs -65 s) gemessen, welche ebenfalls ein lineares Verhalten im relevanten Bereich aufweist [246]. In einem CCD-Kamerabild repräsentiert eine Achse die Energieverteilung, wohingegen die andere winkel- beziehungsweise orts aufgelöst ist.

Letztendlich kann das Spektrometer zum einen im hochauflösenden Raster- (HAR) oder im pulsabaren Schnappschussmodus (PSS) betrieben werden. Im HAR-Modus wird U_r schrittweise verändert, während ein kleiner W_{pass} -Wert gewählt ist. Damit ist ein langsames (einige 10 s) Rastern von großen Energiebereichen mit hoher Auflösung möglich. Im PSS-Modus ist hingegen U_r konstant und W_{pass} so groß gewählt, dass ΔW das gewünschte Energiefenster abdeckt, während die CCD-Kamera Schnappschüsse aufnimmt. Daher kann für jeden Laserpuls ein Spektrum akquiriert werden. Dies verhindert Einflüsse durch Pulsenergieschwankungen des Lasers oder niederfrequenter Instabilitäten des Emissionsprozesses.

¹³Von engl. *micro-channel plate*.

¹⁴Von engl. *charge coupled device*, dt. ladungsgekoppeltes Bauteil

3.4.2 Auflösung und Sensitivität

Die W-Nadel wurde aus einem 500 μm dicken W-Draht mit Hilfe einer wässrigen Lösung (50 %) von KOH elektrochemisch geätzt, wie in [247] beschrieben. Mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops (JEOL JSM-6510) wurde der Spitzenradius r von etwa 2-4 μm und die Höhe h von etwa 3,1 mm bestimmt. Nähert man die Geometrie der Nadel durch einen Zylinder mit einer Hemisphäre an dessen Oberseite, so kann mit Gleichung (42) der Feldüberhöhungsfaktor β auf etwa 500-900 abgeschätzt werden. Für ein definiertes elektrisches Feld wurde als Gate ein hexagonales Gitter mit Gitterkonstanten von 254 μm und einer Stegbreite von 35 μm gewählt. Die Nadelspitze wurde mit $U_{bias} = -92,8 \text{ V}$ vorgespannt und in einer Entfernung Δz von 300 μm zentral vor einem der Löcher des Gates positioniert, um eine hohe Transmission der Triode zu erreichen. Das Spektrometer wurde im PSS-Modus betrieben, und die Belichtungszeit der CCD-Kamera wurde für ein hohes Signal-zu-Rausch-Verhältnis auf 1 s gesetzt. Zudem wurde der TM-Modus benutzt, da er die höchste Sensitivität bei einem ausreichend großen γ -Wert besitzt. Des Weiteren diente eine leichte Elektronenstrahldefokussierung zur Vergrößerung des Akzeptanzbereichs (Durchmesser 5 mm mit $\gamma < 6^\circ$).

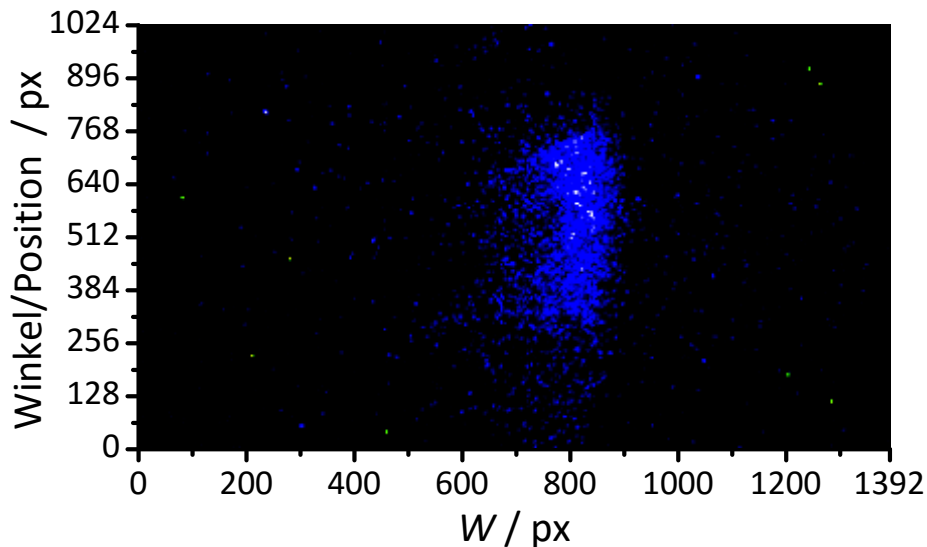


Abbildung 35: CCD-Kamerabild bei Spektroskopie von FE aus einer W-Nadel.

Nach anfänglichem Prozessieren lieferte die Nadel einen stabilen FE-Strom von etwa 170 nA $\pm 10\%$ bei einer Gate-Spannung U_{gate} von 1364 V, sodass ein elektrisches Feld der Stärke $E \approx (U_{gate} - U_{bias})/\Delta z = 4,9 \text{ MV/m}$ angelegt war. Das Spektrometer wurde mit einer vollständig geöffneten Irisblende ($\varnothing_{Iris} = 27 \text{ mm}$) für die größtmögliche Akzeptanz betrieben. Der schmalste Eintrittspalt von $d = 0,05 \text{ mm}$ wurde ausgewählt und W_{pass} wur-

de zwischen 30 eV und 90 eV variiert, um die resultierende Veränderung der Spektrenbreite zu beobachten. Ein Beispiel für einen Schnappschuss der CCD-Kamera bei $W_{pass} = 60$ eV ist in Abbildung 35 gezeigt. Der Hauptteil der Elektronen wurde in der Mitte der winkel-/ortsaufgelösten Achse detektiert, welches die akkurate Positionierung des Emitters bestätigt. Die Integration über diese Achse liefert das Spektrum, wie in Abbildung 36 für die verschiedenen Werte von W_{pass} zusehen. Die charakteristische asymmetrische Gestalt der FE-Spektren ist ersichtlich (vergleiche Abbildung 8). Zudem verschiebt sich das Spektrum mit steigenden W_{pass} -Werten und die Breite der höherenergetischen Flanke ΔW_{mess} vergrößert sich leicht. Während die Verschiebung ein Artefakt des Analysators ist, welches durch die Faltung seiner Transferfunktion mit dem asymmetrischen Spektrum entsteht, wird die Verbreiterung durch die verschlechterte Auflösung verursacht. Trotzdem können diese Spektren genutzt werden, um die Auflösung des Elektronenspektrometers in dieser Messkonfiguration zu bestimmen.

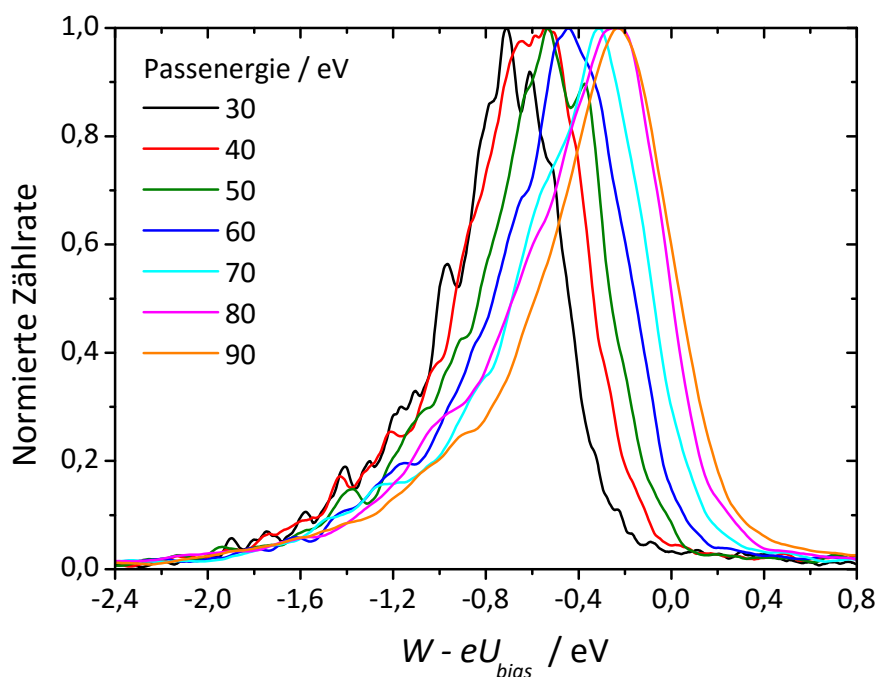


Abbildung 36: Spektren der Feldemission aus einer W-Nadel bei verschiedenen Passenergien. Die von der Vorspannung verliehene Überschussenergie eU_{bias} wurde von der Energieskala subtrahiert.

Die theoretische Energieauflösung ΔW_A eines elektrostatischen Halbkugelanalysators wird unter anderem durch die Ein- und Austrittsspaltbreite bestimmt. Letztere muss bei Verwendung eines 2D-Detektors durch dessen Auflösung ersetzt werden, welche im vorlie-

genden Fall durch d_{MCP} dominiert wird. Dann kann ΔW_A nach [248] über

$$\frac{\Delta W_A}{W_{pass}} \approx \frac{1}{4} \cdot \left(\frac{d + d_{MCP}}{R} + \alpha^2 \right) \quad (77)$$

approximiert werden. Praktisch ist die Auflösung der Messungen mit diesem System über

$$\Delta W_{mess} = \Delta W_A^2 + \Delta W_{bias}^2 + \Delta W_T^2 + \Delta W_S^2 \quad (78)$$

reduziert [249]. Dabei ist $\Delta W_{bias} = 8 \text{ meV}$ die Unschärfe durch das Rauschen von U_{bias} , ΔW_T die temperaturabhängige Breite der Fermi-Dirac-Verteilung und ΔW_S der Beitrag durch den Imperfektionen der Emitteroberfläche wie Rauheit oder variierende Φ -Werte.

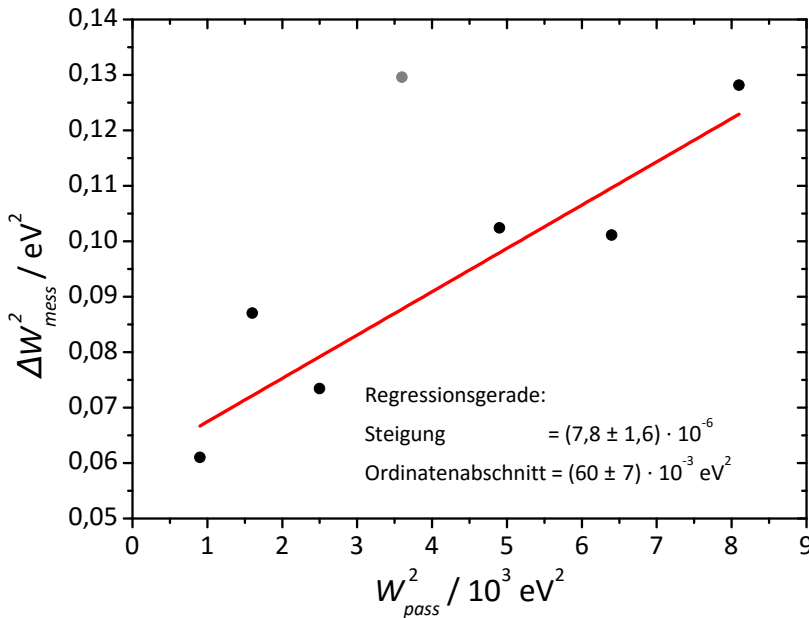


Abbildung 37: Breite der Fermi-Kante der Spektren in Abbildung 36 aufgetragen gegen die Passenergie mit Regressionsgerade (der in grau eingezeichnete Punkt wurde nicht berücksichtigt).

In die höherenergetische Flanke (Fermi-Kante) jedes Spektrums in Abbildung 36 wurde die Fehlerfunktion eingepasst. Die so bestimmten Werte von ΔW_{mess} sind in Abbildung 37 quadriert gegen W_{pass}^2 aufgetragen. Eine Gerade lässt sich nach Gleichung (78) in die Daten einpassen, falls der Punkt für $\Delta W_{pass} = 60 \text{ eV}$ unberücksichtigt bleibt. Dessen starke Abweichung wurde wahrscheinlich durch eine temporäre Erhöhung des FE-Stroms und der damit verbundenen Aufheizung des Emitters verursacht (siehe unten in diesem Abschnitt). Mit der Steigung der Geraden und Gleichung (77) ergibt sich der erwartete α -Wert von kleiner als 6° , und die erreichte Auflösung beträgt $0,28\% W_{pass}$. Unter Berücksichtigung von ΔW_{bias} erhält man so für einen realistischen W_{pass} -Wert von 4 eV eine Energieauflösung von 14 meV . Diese recht hohe Auflösung ist jedoch wahrscheinlich nach unten limitiert durch einen leichten Versatz des einfallenden Elektronenstrahls zur Spektrometerachse,

welcher durch die gekrümmte Emitteroberfläche hervorgerufen ist. Daher ist die intrinsische Auflösung vermutlich sogar besser als die hier angegebene.

Um die Sensitivität des Spektrometers unter Beweis zu stellen, wurden Messungen bei verschiedenen U_{gate} -Werten von 1,7-2,0 kV ($E = 5,9-7,1$ MV/m) und korrespondierenden FE-Strömen von 61-1144 nA durchgeführt. Oberhalb von $1 \mu\text{A}$ konnte der Gate-Strom mit dem Hochspannungsnetzgerät bestimmt werden, welcher etwa 90 % von I_E war. Für die Spektroskopie wurde $W_{pass} = 10$ eV, $d = 0,8$ eV und $\varnothing_{Iris} = 7$ mm gewählt, sodass sich ein ausreichend weites ΔW von 2 eV sowie eine Energieauflösung von 50 meV ergab.

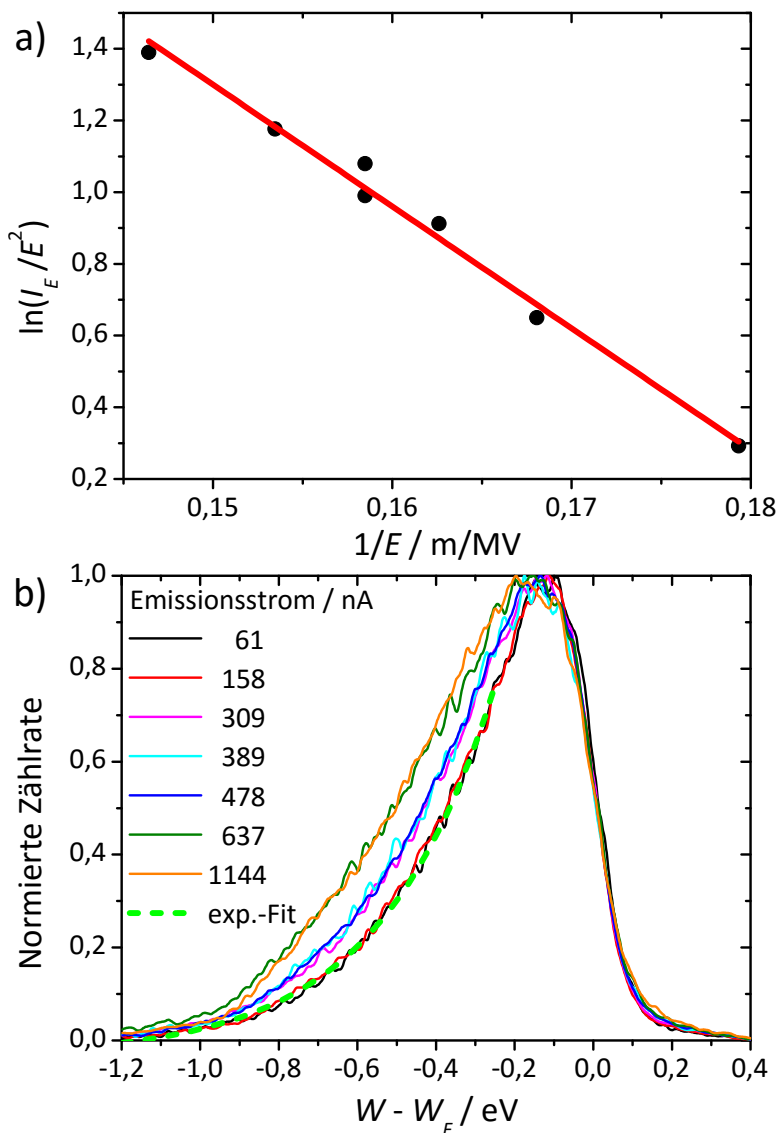


Abbildung 38: Feldemissions-ergebnisse derselben W-Nadel wie in den Abbildungen 35-37. Integraler Kathodenstrom I_E aufgetragen gegen das elektrische Feld E in Fowler-Nordheim-Koordinaten mit Regressionsgerade (a) und zugehörige Spektren (b). Die Fermi-Energie W_F wurde anhand der höherenergetischen Flanke bestimmt und von der Energieskala abgezogen. Die gestrichelte grüne Kurve repräsentiert eine Exponentialfunktion, eingepasst in die niederenergetische Flanke des Spektrums für $I_E = 61$ nA.

In Abbildung 38 ist der FN-Graph (a) und in die dazugehörigen Spektren (b) zu sehen. Die erwartete E -Abhängigkeit der niederenergetischen Flanke und eine leichte Ver-

änderung an der Fermi-Kante sind sichtbar. Hier wurde auch für den kleinsten I_E -Wert von 61 nA ein klares Spektrum beobachtet, was die Sensitivität des Spektrometers unterstreicht. Prinzipiell können sogar Spektren mit nur einigen 100 pA akquiriert werden. In diesem Fall muss aber durch Mittelung über viele Spektren oder längere Messzeiten ein ausreichendes Signal-zu-Rauschverhältnis erreicht werden.

Mit Hilfe der Steigung und des Ordinatenabschnitts der Regressionsgeraden sowie der Steigung der Exponentialfunktion, welche in die niederenergetische Flanke eines jeden Spektrums eingepasst wurde, kann man Φ , β und S nach den Gleichungen (37), (38) und (40) bestimmen. Aus den Spektren ergeben sich damit die Mittelwerte von $\Phi = 4,73 \pm 0,68$ eV, $\beta = 900 \pm 90$ und $S = 80 \pm 40 \mu\text{m}^2$, welche in guter Übereinstimmung mit den Literaturdaten für Φ [250, Kap.12, S. 122] und der Geometrie der Spitze sind.

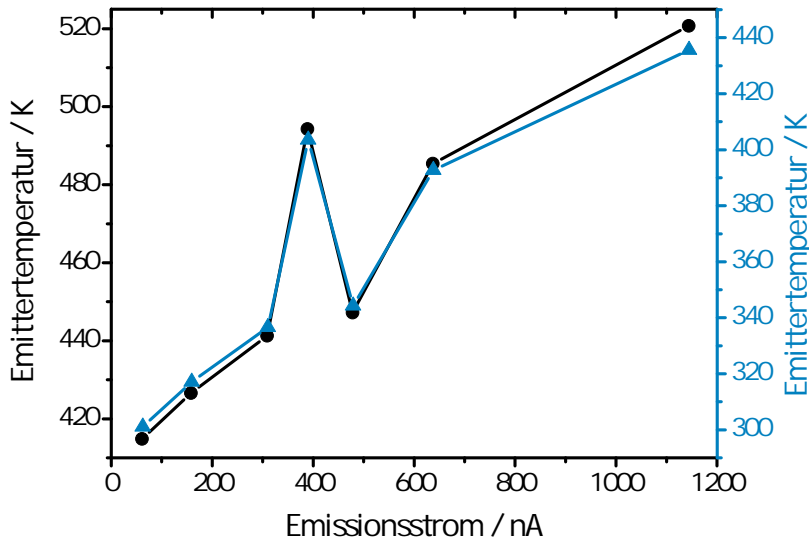


Abbildung 39: Emittertemperatur bestimmt aus den Fermi-Kanten der Spektren in Abbildung 38 und aufgetragen gegen den Emissionsstrom. Die Originaldaten sind schwarz und die korrigierten blau dargestellt. Die Verbindungslinien zwischen den Punkten dienen zur Verbesserung der Lesbarkeit.

Überdies kann die Temperatur des Emitters durch Anpassen der Fermi-Funktion (10) an die höherenergetische Flanke bestimmt werden. Das Ergebnis, aufgetragen in Abbildung 39, zeigt das erwartete Aufheizen des Emitters mit steigendem I_E . Jedoch scheinen die Absolutwerte von T zu hoch zu liegen (beispielsweise $T = 418$ K bei $I_E = 61$ nA). Dies weist auf eine Verbreiterung der Fermi-Kante durch ΔW_S hin. Deshalb wurden die Daten zusätzlich unter der Annahme dargestellt, dass der Emitter für $I_E = 61$ nA bei Raumtemperatur war. Insgesamt wurde eine Aufheizung um etwa 140 K beobachtet. Zwischen 300 nA und 500 nA ist ein bemerkenswerter Anstieg von T gefolgt von einem abrupten Abfall zu beobachten. Diese Besonderheit weist auf eine thermische Modifikation des W-Emitters hin, welche etwa ein Entfernen von Adsorbaten oder das Auflösen eines schlecht leitfähigen Oberflächenoxides sein könnte. Des Weiteren verläuft die Kurve im Mittel mit

zunehmendem I_E flacher. Dies lässt sich nach dem Stefan-Boltzmann-Gesetz über den mit T steigenden Wärmeverlust durch die zunehmende Strahlungsleistung erklären.

3.5 Externe Laserbestrahlung der Kathode

Zur optischen Anregung der Elektronen in den Kathoden wird primär der durchstimmbare Puls laser genutzt. Für die Untersuchungen in Kapitel 6 war jedoch die Bestrahlung mit kontinuierlichem Licht von Vorteil. Daher wurde dabei ein grüner ($\hbar\omega = 2,33$ eV) Dauerstrichlaser (COHERENT Compass 315M-100) benutzt. Insbesondere beim Puls laser ist für erfolgreiche und reproduzierbare Messungen eine akkurate Justierung, Strahlführung und -diagnose essentiell, deren Realisierung hier beschrieben ist.

3.5.1 Justierung, Strahlführung und -diagnose

Der durchstimmbare Puls laser befindet sich auf dem Justierungstisch in Abbildung 40. Der Justierungstisch ermöglicht eine präzise Ausrichtung des Laserstrahls, welcher durch das Quarzglasfenster am Hauptflansch in das System eingekoppelt wird und durch das Gate auf die Kathode trifft, wie in [32] ausführlich beschrieben. Ist der Laser positioniert, so kann zwischen den vier Ausgängen gewechselt werden.

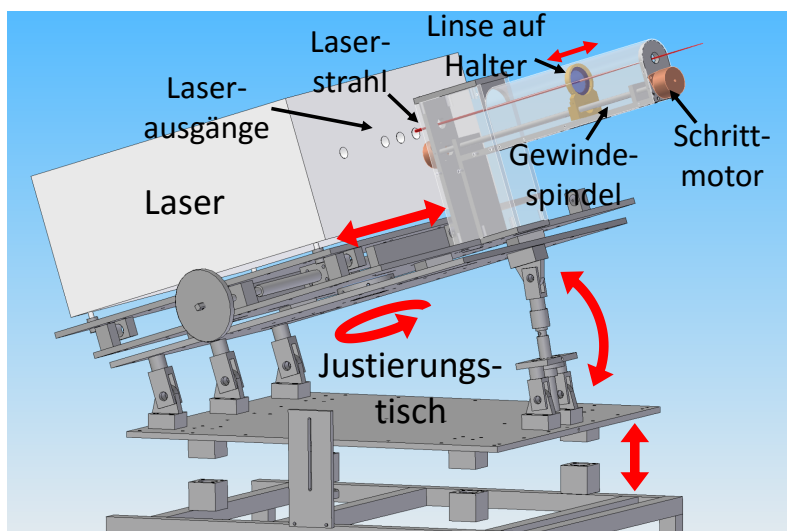


Abbildung 40: CAD-Modell des Justierungstisches für die Ausrichtung und Strahlfokussierung des durchstimmbaren Puls lasers. Die roten Pfeile zeigen die Freiheitsgrade: zwei der Rotation und drei der Translation, nach [32].

Die Strahlführung und -diagnose des durchstimmbaren Puls lasers erfolgt über das optische System in Abbildung 41 (a) bestehend aus einem Neutralfilter (NDF), einer

Strahlteilerplatte (STP), einem pyroelektrischen Lasersensor und einer fahrbaren Quarzglaslinse. Vier kombinierbare reflektierende NDF mit einer $\hbar\omega$ -abhängigen Transmission (Abbildung 41(b)) von etwa 0,1 %, 1 %, 10 % und 25 % können benutzt werden, um die die Proben vor zu hohen Stahlintensitäten zu schützen. Jedoch können auch die NDF durch laserinduzierte elektrische Durchbrüche der reflektierenden Schicht leicht zerstört werden [251, S. 9]. Die nominelle maximale Pulsenergiedichte $w_{P,max}^0$ für NDF dieses Typs mit einer Transmission von 0,1 %, 1 % und 50 % liegt bei 75, 50 beziehungsweise 25 mJ/cm² bei Bestrahlung mit Laserpulsen mit einer Dauer t_{Puls} von 10 ns, einer Repetitionsrate R_{Rep} von 10 Hz und $\hbar\omega = 3,49$ eV [252]. Die tatsächliche Zerstörungsgrenze kann daraus mit

$$w_{P,max} = w_{P,max}^0 \sqrt{\frac{t_P}{10 \text{ ns}}} \sqrt{\frac{\hbar\omega}{3,49 \text{ eV}}} = 0,32 \text{ eV}^{-\frac{1}{2}} \sqrt{\hbar\omega} w_{P,max}^0 \quad (79)$$

approximiert werden. Dabei wurde die tatsächliche Pulsdauer des Lasers (vergleiche Abschnitt 3.5.2) von etwa 3,5 ns im zweiten Schritt eingesetzt. Zudem muss berücksichtigt werden, dass $w_{P,max}^0$ nur für räumlich gleichverteilte Pulse gilt und der Laser jedoch ein gaußförmiges Strahlprofil mit einem $1/e^2$ -Durchmesser \varnothing_{Laser} von etwa 4 mm besitzt. Daher muss die maximale Leistungsdichte etwa zweimal so groß wie die eines gleichverteilten Laserstrahls mit 4 mm Durchmesser angenommen werden. Entsprechend lassen sich abhängig von der Transmission Grenzwerte für die applizierbaren Pulsenergien zwischen $1,00 \text{ mJ eV}^{-\frac{1}{2}} \cdot \sqrt{\hbar\omega}$ (50 % Transmission) und $3,01 \text{ mJ eV}^{-\frac{1}{2}} \cdot \sqrt{\hbar\omega}$ (0,1 % Transmission) abschätzen. Die übrigen Werte ergeben sich durch Interpolation. Die Grenzwerte können durch eine Defokussierung des Laserstrahls mit einer Streulinse bis auf den Durchmesser der NDF von 25 mm vergrößert werden. Dies erfordert aber zwei weitere bewegliche Linsen, ähnlich wie in [32] beschrieben. Die Verwendung von absorbierenden NDF kommt nicht in Frage, da diese eine noch wesentlich niedrigere Zerstörungsschwelle besitzen. Eine aktive Reduzierung der Pulsenergie des Lasers ist nur sehr bedingt möglich, da diese zunehmenden relativen Schwankungen unterliegt.

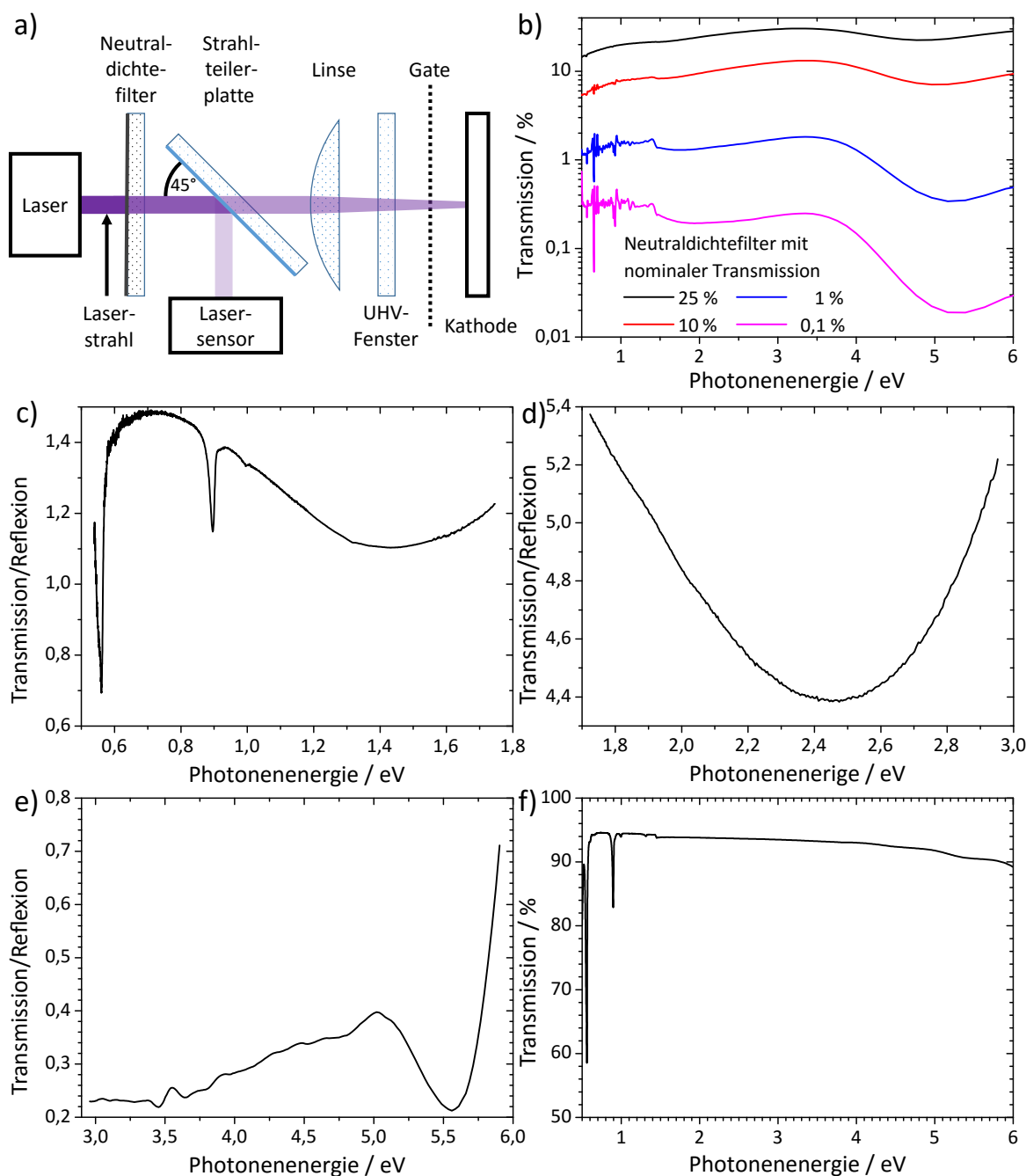


Abbildung 41: System zur Strahlführung und -diagnose für den durchstimmbaren Puls-laser. Schematische Darstellung aller optischen Komponenten zwischen Laser und Kathode und des Lasersensors (a). Das Spektrometer und die Verkipfung des Stahls relativ zur Kathode sind nicht eingezeichnet (vergleiche Abbildung 25). Transmissionskurven der Neutraldichtefilter im gesamten Spektralbereich des Lasers (b), nach [252]. Transmission/Reflexion der Strahlteilerplatten für den IR (c), sichtbaren (d) und UV-Bereich (e) des Lasers bei Beleuchtung unter einem Winkel von 45° und unter Berücksichtigung der Strahlpolarisation (vergleiche Abschnitt 3.5.2). Die Daten in (c) und (d) sind aus [253] respektive [254], während die in (e) mit zwei pyroelektrischen Sensoren am PFES-System aufgenommen wurden. Spektrale Abhängigkeit der Transmission von 10 mm dickem Quarzglas (f) unter Berücksichtigung der Reflexion unter orthogonalem Lichteinfall, nach [255].

Dennoch können diese Fluktuationen etwa bei QE -Untersuchungen berücksichtigt werden, indem simultan zu den Messungen des Kathodenstroms oder der extrahierten Ladung die zugehörigen Laserpulsenergien gemessen werden. Dazu wird die STP, welche einen Teil der Laserpulse unter einem Winkel von 90° zur Strahlrichtung auskoppelt, in Kombination mit dem pyroelektrischen Sensor (Ophir Photonics PE10-C) eingesetzt. Für den infraroten (IR), sichtbaren und den ultravioletten (UV) Bereich des Lasers kommen verschiedene STP zum Einsatz, deren $\hbar\omega$ -abhängige Verhältnisse von der Transmission zur Reflexion in den Abbildungen 41 (c)-(e) aufgetragen sind. Die nominellen $w_{P,max}^0$ -Werte bei $t_{Puls} = 10$ ns und $R_{Rep} = 10$ Hz liegen bei 2000 mJ/cm² (IR, $\hbar\omega = 1,53$ eV, [253]), 1000 mJ/cm² (sichtbar, $\hbar\omega = 2,33$ eV, [254]) und 4000 mJ/cm² (UV, $\hbar\omega = 3,49$ eV, [256]), woraus sich aus Gleichung (79) Grenzwerte von 60 mJ eV^{- $\frac{1}{2}$} $\cdot \sqrt{\hbar\omega}$, 49 mJ eV^{- $\frac{1}{2}$} $\cdot \sqrt{\hbar\omega}$ beziehungsweise 161 mJ eV^{- $\frac{1}{2}$} $\cdot \sqrt{\hbar\omega}$ ergeben.

Des Weiteren kann der Strahl mit Hilfe einer fahrbaren Quarzglaslinse (Brennweite 230 mm) fokussiert und über ein UHV-Fenster in das PFES-System eingekoppelt werden, wie in [32] beschrieben. Die minimale Größe des Brennflecks ($1/e^2$ -Durchmesser) liegt unter 100 μ m. Jedoch werden zumeist Fokusse von ~ 1 mm verwendet, um die Kathoden nicht zu großen Leistungsdichten auszusetzen und dabei gleichzeitig noch das Loch des Gates passieren zu können. Die Transmission des UHV-Fensters und der Linse ist in Abbildung 41 (f) gezeigt. Der Einfallswinkel des Laserstrahls ist in beiden Fällen $\approx 90^\circ$.

Die Stahlführung für den 2,33 eV-Dauerstrichlaser erfolgt entlang der Hauptachse des Spektrometers. Dabei passiert der Strahl das UHV-Borosilikatglasfenster (Transmission 92% bei 2,33 eV [257]), den Eintrittsspalt des Analysators, die Irisblende, das Gitter an der Eintrittsöffnung sowie das Gate (vergleiche Abbildung 34 (b)). Zudem kann der Laserstrahl mittels eines Zerhackers (Thorlabs MC1000) geschaltet werden. Zur Regelung der Leistung P_L des vertikal polarisierten Laserstrahls kommt ein rotierbarer Polarisationsfilter zum Einsatz, dessen Durchlässigkeit in Abbildung 42 aufgetragen ist. Eine direkte Messung von P_L ist mit den zur Verfügung stehenden Sensoren nicht möglich, da diese für Pulse ausgelegt sind. Dies kann jedoch mit dem Zerhacker umgangen werden. Eine ähnliche Stahlführung ist für den durchstimmbaren Puls laser nicht möglich, da unter anderem die hohen Pulsenergien eine Beschädigung der Elektronenoptik im Spektrometer verursachen könnten.

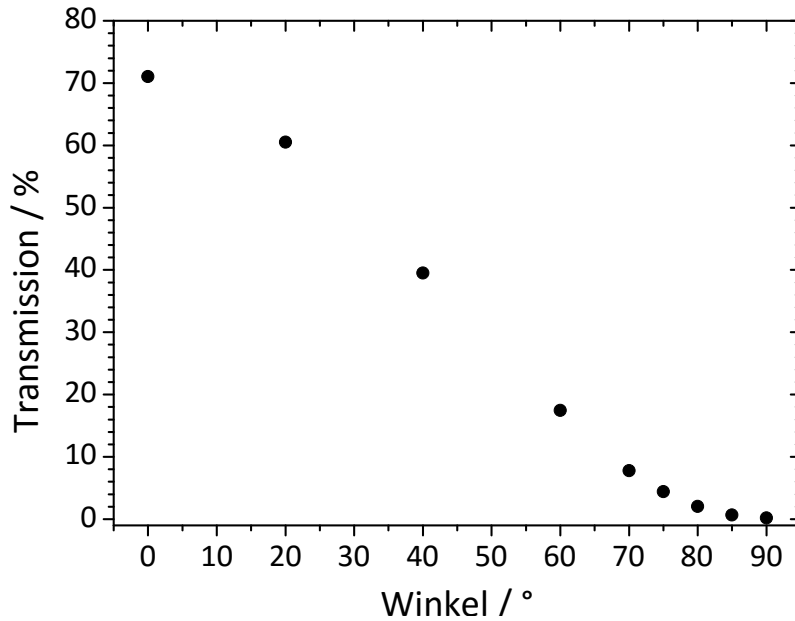


Abbildung 42: Transmission des Polarisationsfilters für den Strahl des 2,33 eV-Dauerstrichlasers in Abhängigkeit des Winkels zwischen seiner optischen Achse und der Polarisationsrichtung des Lichts.

3.5.2 Eigenschaften der eingesetzten Laser

Der durchstimmbare Pulslaser ist ausführlich in [32, 189] und [258] beschrieben. Er basiert auf einem optisch parametrischen Oszillator (OPO), der mit der dritten Harmonischen eines Nd:YAG-Lasers (Pumplaserstrahl) mit $\hbar\omega = 3,49$ eV und einer Pumpenergie $W_P \leq 70$ mJ betrieben wird. Die Anregung des Nd:YAG-Lasers erfolgt mittels einer Blitzlampe. Generell besitzt der durchstimmbare Pulslaser eine Repetitionsrate R_{Rep} von 10 Hz und eine Pulsdauer t_{Puls} von 3,5 ns. Das Strahlprofil ist gaußförmig und hat einen $1/e^2$ -Durchmesser von 4 mm bei einer Strahldivergenz von weniger als 2 mrad.

Das Licht aus dem OPO kann durch einen IR (0,54-1,75 eV, vertikal polarisiert), einen sichtbaren (1,75-2,95 eV, horizontal polarisiert) und einen UV-Ausgang (2,95-5,90 eV, vertikal polarisiert) ausgekoppelt werden. Der vierte Ausgang steht für den Pumplaserstrahl zu Verfügung, welcher auch zur Laserablation der Proben genutzt werden kann. Prinzipiell lassen sich auch der Primärstrahl ($\hbar\omega = 1,17$ eV, Pulsenergie ≤ 200 mJ) sowie die zweite Harmonische ($\hbar\omega = 2,33$ eV, Pulsenergie ≤ 75 mJ) des ND:YAG-Lasers auskoppeln. Für die Energieunschärfe des OPO gibt der Hersteller eine Linienbreite von 5 cm^{-1} an, welche in etwa 0,7 meV entspricht. Diese Unschärfe wurde mittels eines optischen Spektrometers (Ocean Optics HR4000CG-UV-NIR) überprüft, welches einen Wert von maximal 7 meV lieferte. Dieser Wert wird jedoch vornehmlich durch die $\hbar\omega$ -abhängige Auflösung des Spektrometers von $< 0,75$ nm bestimmt [259].

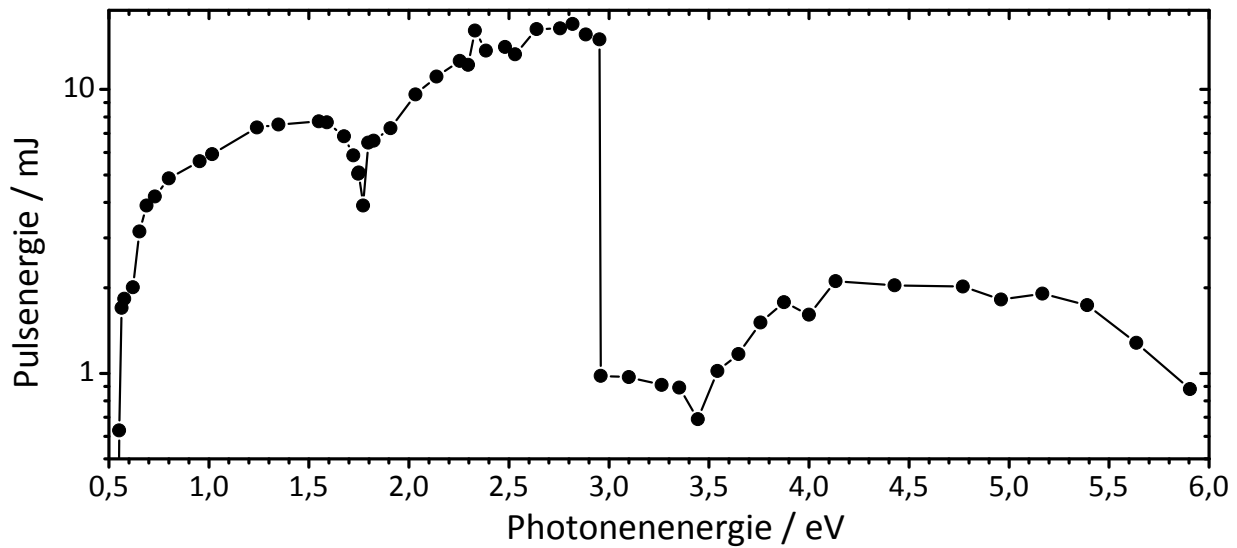


Abbildung 43: Gemessene Pulsenergie des OPO-Lasers aufgetragen gegen die Photonenenergie für eine Pumpenergie von 62 mJ. Die Verbindungslinien dienen der Lesbarkeit.

Die Pulsenergie lässt sich abhängig von den Absolutwerten und den Energiedichten mit drei verschiedenen pyroelektrischen Sensoren der Firma Ophir Photonics messen: PE10-C für $1 \mu\text{J}$ -10 mJ ($< 0,1 \text{ J}/\text{cm}^2$), PE10BF-C für $7 \mu\text{J}$ -10 mJ ($< 0,8 \text{ J}/\text{cm}^2$) [260] und PE25BF für $0,1 \text{ mJ}$ -10 J ($< 0,8 \text{ J}/\text{cm}^2$) [261]. In Abbildung 43 ist die typische spektrale Abhängigkeit der Pulsenergie $W_{\hbar\omega}$ des OPO zu sehen. Der Verlauf von $W_{\hbar\omega}(\hbar\omega)$ ist jedoch keineswegs über Zeiträume von mehreren Wochen konstant. Vielmehr hängt er neuralgisch vom Zustand der sechs hydrophilen Kristalle zur Erzeugung des durchstimmbaren Lichts sowie deren Justierung relativ zum Laserstrahl ab. Hinzu kommt der Einfluss des Nd:YAG-Lasers und zahlreicher anderer optischer Komponenten [258]. Aus diesem Grund muss die $W_{\hbar\omega}(\hbar\omega)$ -Charakteristik vor jeder QE -Messung überprüft und die Komponenten gegebenenfalls nachjustiert und gereinigt werden.

Der 2,33 eV-Dauerstrichlaser [262] besteht aus einem Nd-YAG-Kristall in einem Resonator, welcher durch einen Diodenlaser mit einer Photonenenergie von etwa 1,53 eV gepumpt wird. Der Primärstrahl des Nd-YAG-Lasers mit $\hbar\omega = 1,17 \text{ eV}$ wird über einen Frequenzverdopplerkristall in die zweite Harmonische mit $\hbar\omega = 2,33 \text{ eV}$ umgesetzt, welche letztendlich ausgekoppelt wird. Der resultierende Strahl hat eine vertikale Polarisationsrichtung. Mit dem optischen Spektrometer wurde eine Energieunschärfe von höchstens 2 meV ermittelt, welche vornehmlich durch die Auflösung des Messgeräts bestimmt ist. Das Strahlprofil weist eine gaußförmige Intensitätsverteilung mit einem $1/e^2$ -Durchmesser von 0,32 mm und einer Strahldivergenz von weniger als 2,2 mrad auf. Die Ausgangsleistung P_{CW} beträgt maximal 100 mW mit einer nominellen Stabilität von etwa 2%.

3.6 Automatisierte Steuerung und Datenaufnahme

Die zentrale Steuereinheit des PFES-Systems stellt ein Personalcomputer (PC) dar, welcher über diverse Schnittstellen mit den übrigen Komponenten verbunden ist. Die Bedienung sowie die automatisierte Datenakquisition und -verarbeitung erfolgt mittels eines LabVIEW-basierten [263] Computerprogramms.

3.6.1 Verschaltung der Komponenten

Wie in Abbildung 44 dargestellt, werden die folgenden Schnittstellen für die Verschaltung des PCs und den anderen Komponenten benutzt: die IEEE-488 (GPIB für das Pikoamperemeter und das Digitalmultimeter, die PCI-IEEE-802.3 (Ethernet) für das Elektronenspektrometer, zwei RS-232 für den Pulslaser und sein Netzgerät, die USB 2.0 für den Laserpulssensor, ein RS-232 für den xy-Tisch sowie die SCSI-2 der 16 bit PCI-Messkarte.

Mit der Messkarte wird über die Verteilerbox das Hochspannungsnetzgerät des Gates, der Δz -Piezo, die T -Sensoren, der Schrittmotor der Linse, der Laser-Trigger und das Relais des Coulombmeters gesteuert. Die Gate-Spannung U_{gate} wird über ein analoges Signal kontrolliert, mit dem sich 0-20 kV mit einer Genauigkeit von 0,6 V einstellen lassen. Der Maximalwert von U_{gate} ist durch die UHV-Hochspannungsdurchführung limitiert, während die Genauigkeit durch das Rauschen des Steuersignals bestimmt ist. Gate-Ströme größer als 1 μ A können direkt durch das Netzgerät gemessen und ausgelesen werden. Ein weiteres Analogsignal wird zur Steuerung des Δz -Piezo-Netzgeräts benutzt, dessen Ausgangsspannung damit auf 2 mV genau eingestellt werden kann. Zwei Konstantstromquellen in der Verteilerbox versorgen die T -Sensoren: eine für den Pt1000 und eine für beide Pt100. Das Messen des Spannungsabfalls über den Sensoren liefert T mit einer Präzision von 1 °C (Pt1000) und 0,5 °C (Pt100). Über TTL¹⁵-Signale wird der Schrittmotor zum Verfahren der Linse gesteuert. Das Coulombmeter liefert abhängig von der gemessenen Ladung ein analoges Signal von 0-2 V, welches über das Multimeter digitalisiert wird. Um gepulste Ströme und die entsprechenden Elektronenspektren zu messen, wird das System über den PC mit 10 Hz synchronisiert. Die Pulsenergie des durchstimmbaren Lasers hängt von der Zeitdauer des Laser-Trigger-Signals ab. Dafür wird in der Verteilerbox über einen Pulsweitenregler ein 250 μ s langer rechteckiger Impuls für die maximale Pulsenergie generiert.

¹⁵Transistor-Transistor-Logik

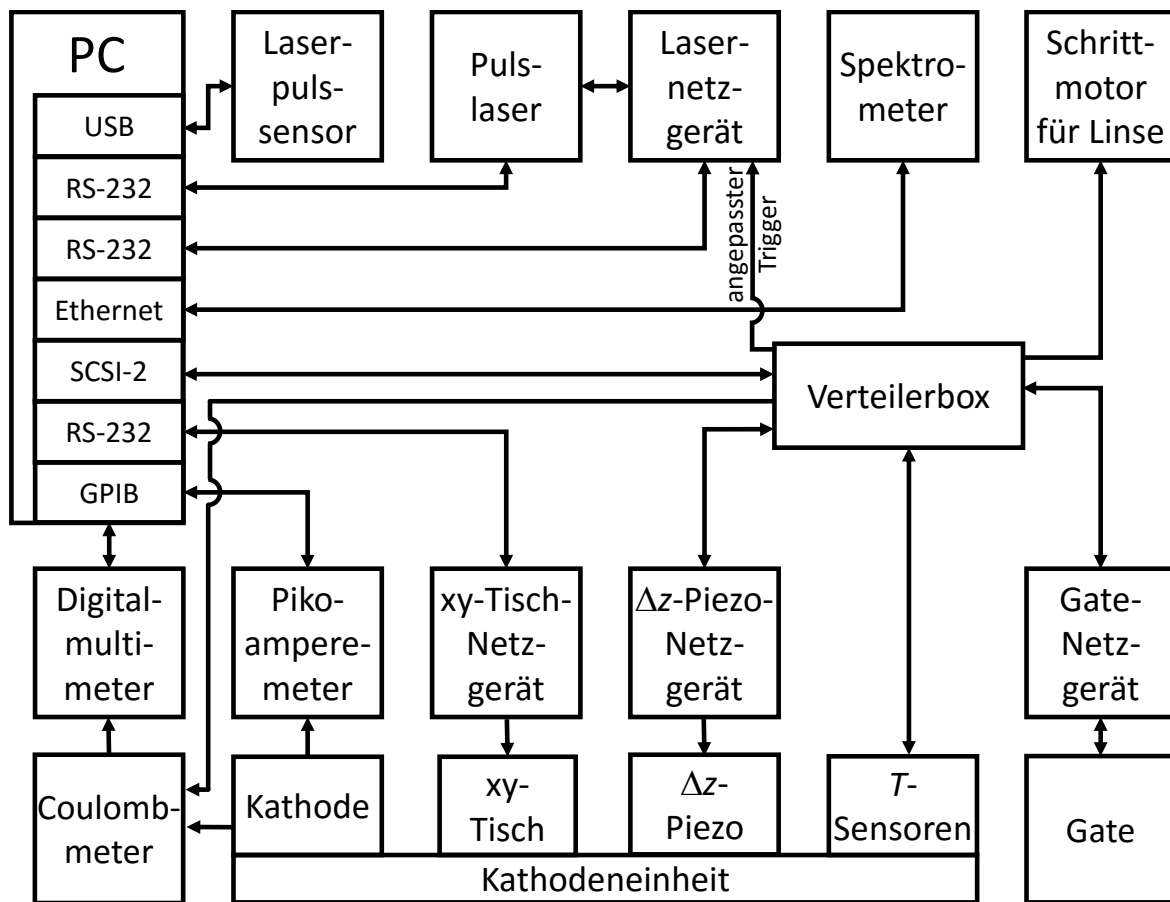


Abbildung 44: Blockdiagramm der Steuerung des Messsystems. Die Pfeile deuten die Richtung des Informationsflusses an.

3.6.2 Steuerungssoftware

Die Benutzeroberfläche des LabVIEW-basierten Computerprogramms zur Steuerung des PFES-Systems ist in Abbildung 45 dargestellt. Es ermöglicht automatisierte, synchronisierte Messungen von I_E , Q_E und die Aufnahme von Elektronenspektren im PSS-Modus. Bei Messungen mit dem durchstimmbaren Pulslaser wird die Linse für eine konstante Brennfleckgröße $\hbar\omega$ -abhängig verfahren. I_{Gate} , $W_{\hbar\omega}$ sowie die Temperatur der Probe, des xy-Tisches und im Rohr des Lineartranslators werden aufgezeichnet. Alle Daten werden in Echtzeit dargestellt und ausgewertet, sodass eine Überwachung der Messungen direkt etwa durch Analyse von FN-Graphen, $QE(\hbar\omega)$ oder der Elektronenspektren möglich ist. Zudem ist eine automatisierte E -Kalibrierung mit dem Δz -Piezo für geeignete FE-Kathoden möglich. Die Proben können mit dem xy-Tisch abgerastert werden, um etwa eine systematische Reinigung durch Laserablation durchzuführen. Für Messungen im HAR-Modus kann das Programm SpecsLab2[®] simultan mit der PFES-Software benutzt werden.

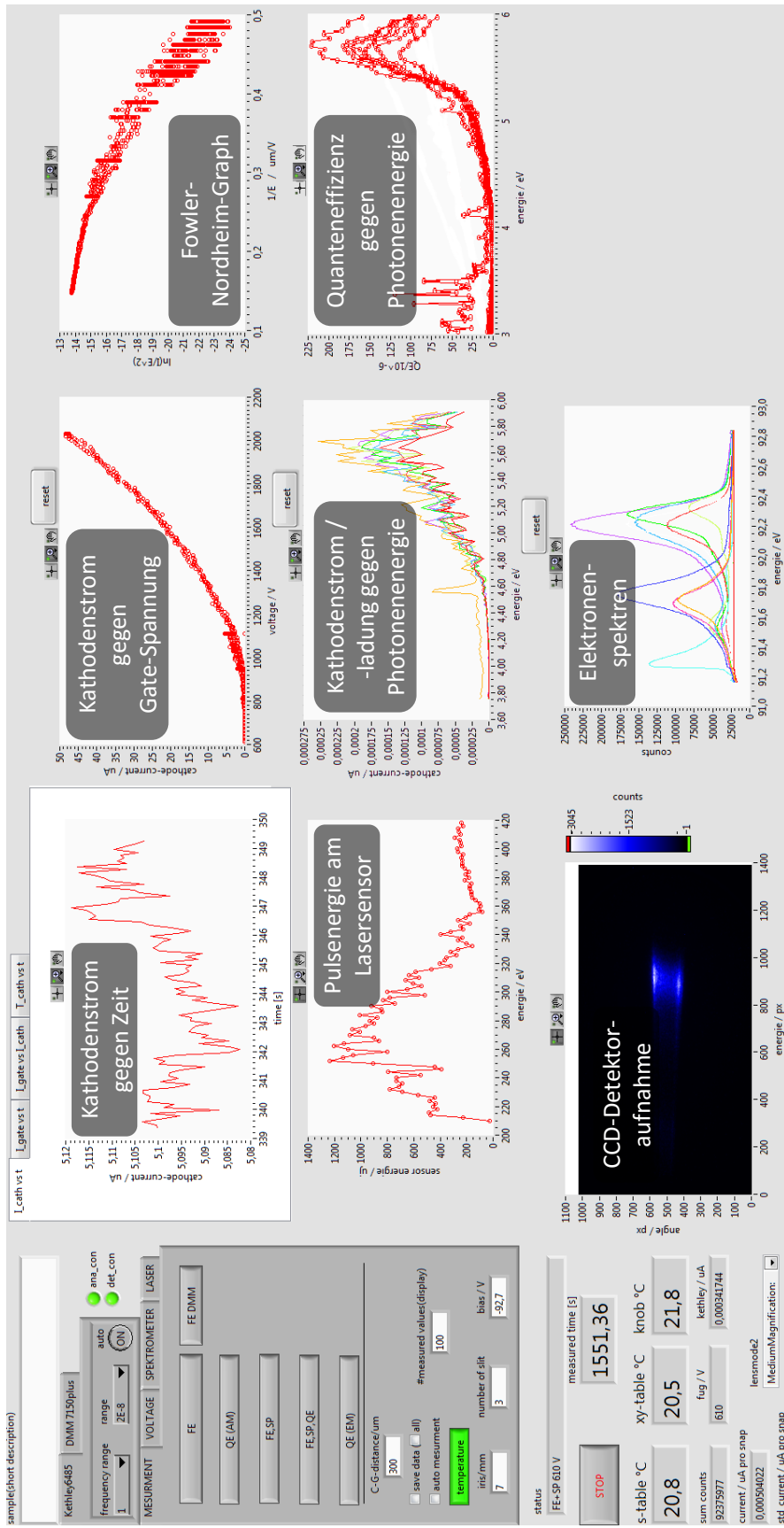


Abbildung 45: Bedienfeld der PFES-Steuerungssoftware. Die einzelnen Graphen stammen von Messungen an verschiedenen Kathoden und wurden in diesem Bild kompiliert.

4 Messergebnisse zur Photoemission

Es wurden Messungen der Photoemission (PE) aus einem n-GaP-Einkristall sowie aus LaB₆-Dünnschichten durchgeführt. Die PE-Ergebnisse an GaP dienen insbesondere zur Demonstration der zwei Arten von PE-Spektroskopie, die mit dem PFES durchführbar sind. Diese sind die direkte Elektronenspektroskopie der lasergepulsten PE sowie die Messungen der Quanteneffizienz QE als Funktion der Photonenenergie $\hbar\omega$. Dagegen wurden die Untersuchungen an den LaB₆-Dünnschichten zur Entwicklung einer Photokathode für elektronische Photoionisationsdetektoren zum Nachweis gasförmiger Substanzen bei atmosphärischen Drücken durchgeführt. Dazu wurden systematische $QE(\hbar\omega)$ -Messungen vorgenommen, um Anhaltspunkte für die Verbesserung der Kathoden zu erhalten.

4.1 GaP-Einkristall

Die GaP-Probe ist ein kommerziell verfügbarer Kristall mit einer (100)-orientierten Oberfläche und einer S-Dotierung von $(0,1-2,0) \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Er hat eine 10 mm^2 große Querschnittsfläche sowie eine Dicke von 0,3 mm.

4.1.1 Charakterisierung und Messtechnik

Die Oberfläche der unberührten Probe wurde mit dem optischen Profilometer in einer staubreduzierten Umgebung mit Reinraumklasse ISO 7 [30] untersucht. Das Resultat in Abbildung 46 (a) zeigt die erwartete glatte Oberfläche. Der größte Teil der Unebenheiten wird von Partikeln verursacht, welche während der Messung vom Messkopf oder aus der Umgebungsluft auf die Probe gefallen sind. Eine Berechnung der Oberflächenrauheit R_q im quadratischen Mittel über den gesamten Bereich von 2 mm^2 ergibt dennoch einen niedrigen Wert von etwa 10 nm. Die Probe wurde anschließend unter Reinraumbedingungen (ISO 4-5) präpariert, mit einer Schutzkappe zur PFES-Schleusenkammer gebracht und in der staubreduzierten Umgebung (vergleiche Abschnitt 3.2.1) eingesetzt.

Nach den PE-Messungen an dem unberührten Kristall wurde zum Vergleich und zum Test einer möglichen *in situ* Probenreinigung durch den Pulslaser ein Teil des Kristalls einem Laserablationsverfahren unterzogen. Dabei wurde der Pumplaserstrahl mit einer Wellenlänge von 355 nm und Pulsenergie von 42 mJ benutzt. Dieser wurde auf eine Größe

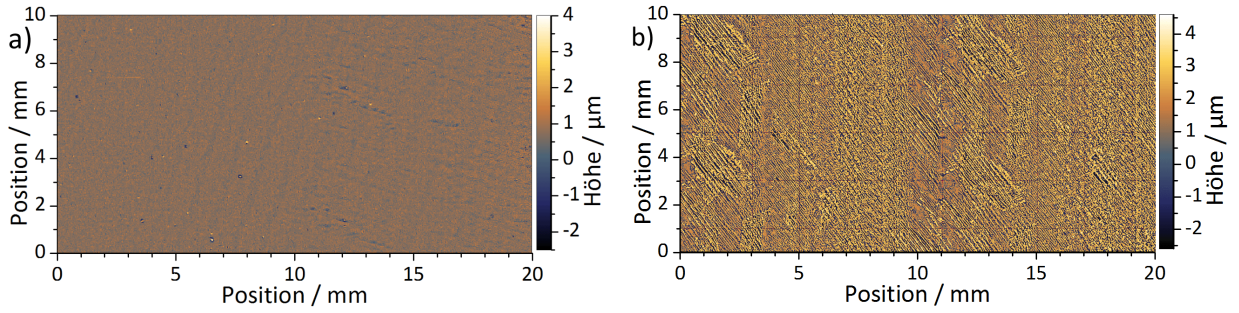


Abbildung 46: Oberflächenprofil des GaP-Kristalls in repräsentativen Bereichen von $10 \times 20 \text{ mm}^2$ Größe an einer unberührten (a) und einer Laser-ablatierten Stelle (b).

von 2 mm im Durchmesser fokussiert und mittels einer eigens dafür in LabVIEW [263] implementierten Software in 0,5 mm Schritten über einen $3 \times 10 \text{ mm}^2$ großen Bereich der Probe gerastert. Bei jedem Schritt wurden 10 Laserpulse appliziert. Abbildung 46 (b) zeigt die resultierenden Veränderungen der Oberfläche, gemessen mit dem optischen Profilometer. Es ergibt sich ein stark erhöhter R_q -Wert von 450 nm in einem ebenfalls 2 mm^2 großen Bereich. Zudem sind in der Abbildung diagonale Riefen mit einer Breite von $20 \mu\text{m}$ zu sehen, welche mit einer Beugung des Laserstrahls an den Gitterstegen des Gates verknüpft sind. Die übrigen periodischen Strukturen wurden vom Schatten des Gitters verursacht.

Für die PE-Untersuchungen wurde als Gate ein Gitter mit einer groben Maschenweite von $508 \mu\text{m}$ gewählt, um eine möglichst große Transmission des Laserstrahls bei gleichzeitig akzeptabler Homogenität des elektrischen Feldes am Kristall zu gewährleisten. Für eine hohe Sensitivität des Spektrometers wurde es im TM-Modus betrieben. Zudem wurde die Probe im nominellen Arbeitsabstand der Elektronenoptik, in $\Delta z = 300 \mu\text{m}$ Distanz zum Gate positioniert und mit einer Vorspannung U_{bias} von $-92,8 \text{ V}$ versehen. Das Gate lag dagegen auf einem niedrigen Potential U_{gate} von 10 V , sodass eine elektrische Feldstärke von etwa $0,4 \text{ MV/m}$ ($E \approx (U_{gate} - U_{bias})/\Delta z$) angelegt war. Entsprechend der ns-kurzen Elektronenpulse wurde der PSS-Modus benutzt. Der Energieanalysator wurde mit einer Eintrittsspaltbreite von $0,8 \text{ mm}$ und einer Passenergie von 20 eV betrieben, sodass sich eine Auflösung von 101 meV und ein Energiefenster mit einer für die erwarteten Spektren ausreichenden Breite von 4 eV ergab (vergleiche Abschnitt 3.4). Für den CCD-Detektor wurde eine Belichtungszeit von 1 s gewählt, um über 10 Pulse gemittelte Spektren aufzunehmen. Für möglichst intensive und breite Spektren wurde der OPO-Laser auf einen festen $\hbar\omega$ -Wert von $5,79 \text{ eV}$ eingestellt. Um die Probe vor Veränderungen durch zu intensive Laserpulse während der Messung zu schützen, wurde eine moderate Pulsenergie von $0,1 \text{ mJ}$ sowie ein möglichst großer Fokus mit einem Durchmesser von 2 mm gewählt.

4.1.2 Ergebnisse und Diskussion der direkten und indirekten Spektroskopie

In Abbildung 47 (a) ist der relevante Teil des resultierenden CCD-Detektorbilds zu sehen. Offensichtlich wurden mehr Elektronen in der unteren Hälfte des Bildes als in der oberen detektiert. Der Grund dafür ist ein leicht dezentrierter Laserfokus. Des Weiteren sind horizontale Streifen sichtbar, welche nach dem Integrieren der Energieachse in der winkel-/orts aufgelösten Darstellung in Abbildung 47 (b) als vier äquidistante Maxima und eine Schulter etwas unterhalb von 300 px erscheinen. Der Abstand zwischen den Maxima beträgt etwa 50 px. Dieses Artefakt wurde durch die fünf Gitterstreben des Gates verursacht und verschwand bei Entfernung des Gitters.

Das resultierende Spektrum in Abbildung 47 (c) besteht aus lediglich einem Maximum mit einer breiten asymmetrischen Energieverteilung. Die absolute Breite eines Spektrums kann über die Energiewerte mit den größten Absolutwerten der Steigung an den Rändern bestimmt werden. Daraus ergibt sich ein Wert von etwa 2,8 eV. Zusätzlich verläuft das Spektrum an der höherenergetischen Flanke recht flach, sodass eine Verbreiterung durch Oberflächenzustände vorzuliegen scheint [264]. Daher wurde das thermisch definierte Fermi-Niveau in die Mitte des flach verlaufenden Teils des Spektrums gesetzt. Berücksichtigt man die Anwesenheit der natürlichen Oberflächenoxide, dann wird eine Austrittsarbeit Φ von etwa 4,5 eV [265] sowie eine Bandlücke von 2,272 eV [46, S. 628] für den S-dotierten GaP-Kristall erwartet. Bei der gegebenen Photonenenergie müssen alle detektierten PE-Elektronen aus dem LB stammen. Die breite Energieverteilung spiegelt Relaxationseffekte der Elektronen aus dem Inneren wieder, welche innerhalb der Eindringtiefe des Lichts angeregt wurden. Entsprechend ergibt sich die Form des Spektrums aus der steigenden Anzahl von angeregten Elektronen und deren in Richtung Oberfläche abfallendem Energieverlust. Eine detailliertere Spektralanalyse wird jedoch durch die endliche Divergenz der Elektronen verhindert, welche zu einer Verbreiterung des Spektrums führt (vergleiche Abschnitt 3.4.2).

Um den bei der direkten PE-Spektroskopie erhaltenen Φ -Wert zu bestätigen, wurden $QE(\hbar\omega, E)$ -Messungen mit dem Pikoamperemeter durchgeführt. Dabei wurden die I_E -Werte von 20 Pulsen gemittelt und durch die Anzahl der einfallenden Photonen geteilt. $W_{\hbar\omega}$ wurde direkt vor der Messung im relevanten $\hbar\omega$ -Bereich mit Hilfe des pyroelektrischen Sensors PE25BF von Ophir Photonics gemessen. Daraus wurde die tatsächliche Pulsenergie am Ort der Kathode unter Berücksichtigung der Transmission der Linse, des UHV-Quarzglasfensters und des Gates berechnet (vergleiche Abschnitte 3.3.2 und

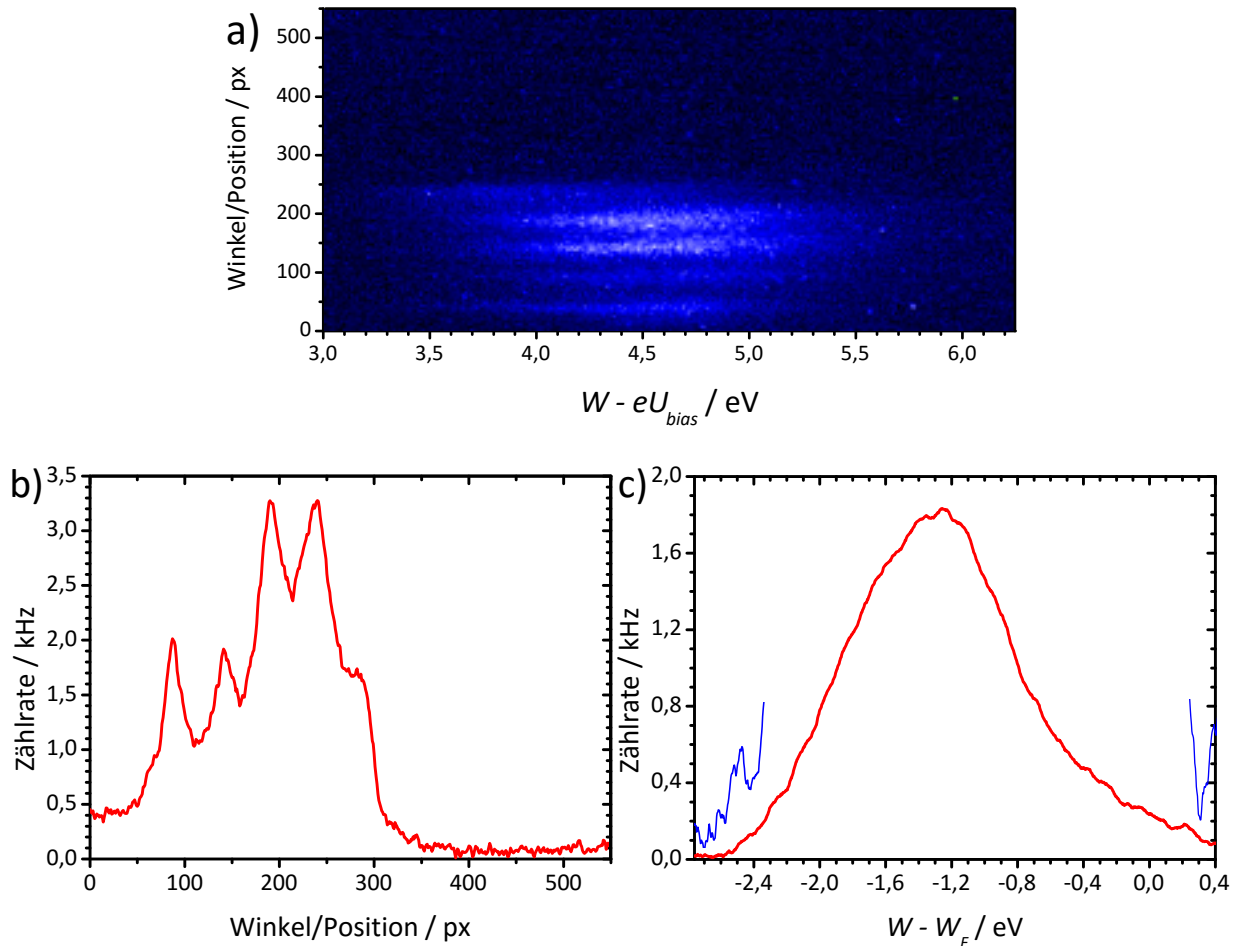


Abbildung 47: Ergebnis der Elektronenspektroskopie der Photoemission aus einem S-GaP(100)-Kristall, welches im Schnappschussmodus bei einer Mittelung über 10 Pulse aufgenommen wurde. CCD-Aufnahme (a) sowie entsprechende winkel-/ortsaufgelöste Verteilung (b) und Spektrum (c). Auf der Energieskala W in den Rohdaten (a) ist die Überschussenergie eU_{bias} durch die Vorspannung der Kathode abgezogen worden. Dagegen wurde beim Spektrum die Fermi-Energie W_F des Kathodenmaterials subtrahiert. Die Breite des Spektrums wurde mittels der ersten Ableitungen an den Rändern (blau) bestimmt.

3.5.1). Die Kathode und das Gate wurden auf einen Abstand von $800\ \mu\text{m}$ eingestellt. Die Elektroden Spannungen betragen $U_{gate} = 1000\text{--}5000\ \text{V}$ und $U_{bias} = 0\ \text{V}$, woraus sich elektrische Feldstärken E von $1,25\ \text{MV/m}$ bis $6,25\ \text{MV/m}$ ergaben. Der Pulslaser wurde im Bereich zwischen $3,60\ \text{eV}$ und $5,90\ \text{eV}$ durchgestimmt. Wieder wurde die Probenoberfläche durch relativ niedrige Pulsenergien von $0,1\ \text{mJ}$ bis $0,4\ \text{mJ}$ (abhängig von $\hbar\omega$, vergleiche Abbildung 43) und eine Fokusgröße von $2\ \text{mm}$ geschont.

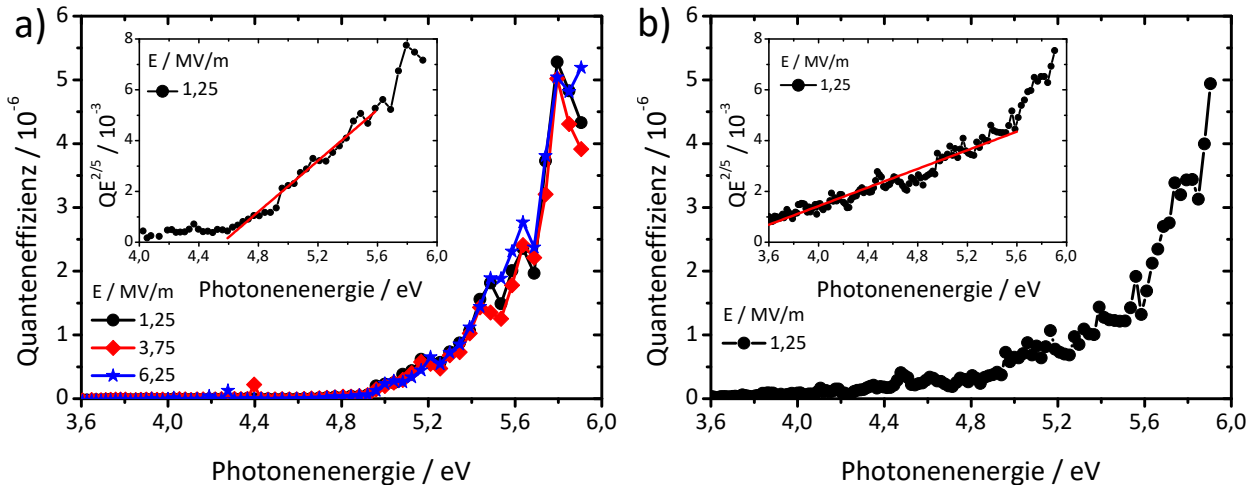


Abbildung 48: Gemessene Quanteneffizienz QE eines S-GaP(100)-Kristalls als Funktion der Photonenergie für verschiedene Extraktionsfelder vor (a) und nach (b) der Laserablation der Oberfläche. Die in die Teilabgebildungen eingesetzten Graphen zeigen die Daten aufgetragen gemäß der Theorie von Kane. Die Verbindungslinien dienen der Lesbarkeit.

Das Resultat der Messung für den unberührten GaP-Kristall ist in Abbildung 48 (a) dargestellt. Offenbar steigt $QE(\hbar\omega)$ mit einigen Fluktuationen bis zu einem Wert von $5,3 \cdot 10^{-6}$ bei $5,79\ \text{eV}$ an. Des Weiteren ist keine Evidenz für eine E -Abhängigkeit der QE im betrachteten Bereich zu erkennen. Im Gegensatz zum quadratischen Verlauf von $QE(\hbar\omega)$ bei Metallen ist bei Halbleitern ein Potenzgesetz mit einem Exponenten von $5/2$ am wahrscheinlichsten für Emission aus LB-Zuständen des Festkörpers [191] (vergleiche auch Abschnitt 2.3.2). Trägt man, wie im eingesetzten Graphen der Abbildung, entsprechend $QE^{2/5}$ gegen $\hbar\omega$ auf, so erhält man ein nahezu lineares Verhalten. Die im Bereich von $4,5\ \text{eV}$ bis $5,6\ \text{eV}$ bestimmte Regressionsgerade besitzt ein Bestimmtheitsmaß von $0,98$. Ihre Nullstelle liefert einen Φ -Wert von etwa $4,56 \pm 0,22\ \text{eV}$. Dies beweist die Gültigkeit des bei der Elektronenspektroskopie angenommenen Φ -Werts von $4,5\ \text{eV}$.

In Abbildung 48 (b) ist für den Vergleich mit der unberührten Probe das Ergebnis für den Laser-ablatierten Bereich aufgetragen. In diesem Fall beginnt die PE bereits bei $\hbar\omega$ -Werten deutlich kleiner als $3,6\ \text{eV}$. Die QE erreicht ihr Maximum von $4,9 \cdot 10^{-6}$ bei $5,90\ \text{eV}$. Setzt

man dasselbe Potenzgesetz wie oben voraus, so kann ein Φ -Wert von $3,16 \pm 0,13$ eV über die Regressionsgeraden mit einem Korrelationskoeffizienten von 0,94 ermittelt werden. Dieser Wert der Austrittsarbeit stimmt ausreichend gut mit dem Literaturwert von 2,95 eV für atomar-sauberes n-dotiertes GaP(111) bei Raumtemperatur [266] überein.

Es ist bemerkenswert, dass ähnliche Abweichungen von der durchschnittlichen $QE(\hbar\omega)$ -Steigung in beiden Messungen sichtbar sind. Daher wurde die Bandstruktur von GaP in Abbildung 49 betrachtet. Die schwachen Minima um 4,8 eV und 5,25 eV im Bereich der Regressionsgeraden könnten mit zwei direkten Interbandübergängen (angedeutet durch die Pfeile) an kritischen Punkten der ersten Brillouin-Zone verknüpft sein (vergleiche Abschnitt 2.3.1). Der eine befindet sich am Ursprung Γ und der andere in (100)-Richtung (X) [265, 267, 268]. Solche Übergänge führen zu einer verstärkten Lichtabsorption. Da in diesem Fall die Endzustände unterhalb des Vakuumniveaus liegen, ist es den auf diese Weise angeregten Photonen nicht möglich, den Festkörper zu verlassen. Dadurch könnte die PE bei diesen $\hbar\omega$ -Werten geschwächt werden, was zu Minima führen würde.

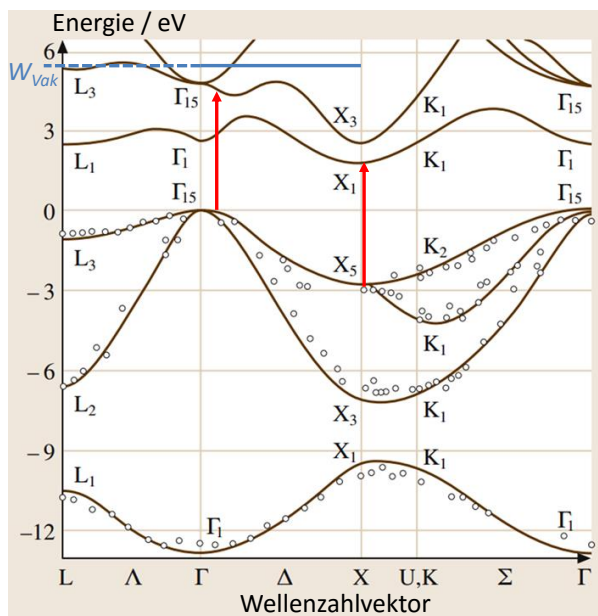


Abbildung 49: Elektronische Bandstruktur von GaP. Die Linien und Kreise repräsentieren berechnete beziehungsweise gemessene Daten. Das hier gemessene Vakuumniveau W_{Vak} des Laser-ablatierten Bereichs der Probe wurde eingezeichnet. Die roten Pfeile deuten bevorzugte optische Bandübergänge an. (Adaptiert aus [46, S. 627])

Abschließend lässt sich festhalten, dass die an dem S-GaP-Kristall gezeigte schnelle Elektronenspektroskopie im Schnappschussmodus die Aufnahme von Spektren innerhalb von 1 s mit nur 10 Laserpulsen erlaubt. Damit können leicht Messartefakte durch Fluktuationen des Emissionsprozesses oder etwa Schwankungen der Pulsenergie des Lasers vermieden werden. Daher war es mit der Apparatur insbesondere möglich im Rahmen der Arbeiten von V. Porshyn erstmals Elektronenspektren der lasergepulsten explosiven Elektronenemission [37] aus Ge-Kristallen aufzunehmen [269].

Mit der spektralen Analyse der QE des GaP-Kristalls konnten zuverlässig die Austrittsarbeiten von 4,56 eV unter Anwesenheit des natürlichen Oxids und 3,16 eV für die lasergereinigte Oberfläche beobachtet werden. Außerdem wurden Auffälligkeiten im QE -Spektrum identifiziert, welche sich mit Bandstruktureffekten assoziieren lassen. Jedoch zeigte die Probe sowohl vor als auch nach der Behandlung nur eine geringe Quanteneffizienz von maximal $5,3 \cdot 10^{-6}$, sodass GaP in dieser Form als PE-Kathode unattraktiv erscheint. Die Laserablation führte zu einer erhöhten Oberflächenrauheit, welche zu einer verstärkten parasitären FE führen kann (siehe Abschnitt 2.2.4). Daher sollte diese Methode für eine schonendere Probenpräparation optimiert werden. Dafür bietet das PFES-System eine Vielzahl von Möglichkeiten, indem etwa die Photonen- und die Pulsenergie oder die Fokusgröße systematisch an die Probe angepasst wird. Alternativ lässt sich eine effiziente Reinigung mit Hilfe der Ionenquelle in der Vorvakuumkammer durchführen ohne die parasitäre FE zu verstärken, wie im Falle von Ge-Kristallen in [269] gezeigt.

4.2 LaB₆-Dünnschichten

Photoionisationsdetektoren (PIDs) können für den Nachweis gasförmiger chemischer Verbindungen bei atmosphärischen Drücken benutzt werden und kommen beispielsweise in der Sicherheitstechnik zum Einsatz [270]. In konventionellen PIDs werden die Moleküle der Gasprobe mit Licht einer UV-Gasentladungslampe ionisiert und über Elektroden abgesaugt, sodass der resultierende Ionenstrom als Signal gemessen werden kann. Jedoch stehen nur feste $\hbar\omega$ -Werte in einem dazu recht beschränkten Bereich von 8,44 eV bis 11,83 eV abhängig vom Typ der Gasentladungslampe zur Verfügung [271, S. 6]. Dadurch können Moleküle mit höheren Ionisationsenergien nicht nachgewiesen werden, und es besteht durch den festen $\hbar\omega$ -Wert keinerlei Möglichkeit, die detektierten Spezies zu selektieren.

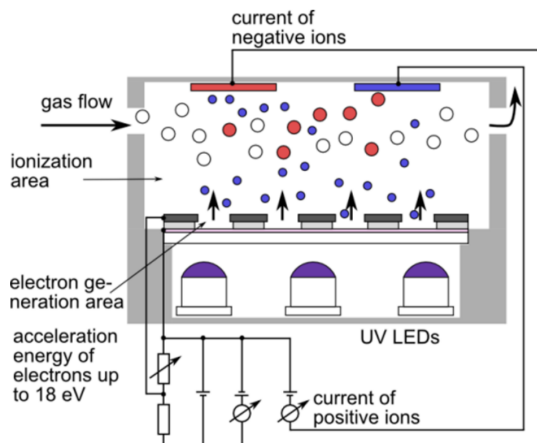


Abbildung 50: Schematische Darstellung eines elektronischen Photoionisationsdetektors. (Aus [272] und [273].)

Diese Nachteile bestünden bei einem elektronischen PID (siehe Abbildung 50) nicht, weil dort die Ionisation mittels Photoelektronen erfolgen soll, welche durch eine variable Extraktionsspannung zu ausreichend großen Energien beschleunigt werden können [272, 274]. Da die mittlere freie Weglänge der Elektronen in Luft jedoch unter $1\ \mu\text{m}$ liegt [149, S. 2], befindet sich die Extraktionselektrode in einem Abstand von nur $0,3\ \mu\text{m}$ zur Kathodenoberfläche [275, 276]. Damit sollen die Elektronen auf mindestens $11\ \text{eV}$ und maximal auf $25\ \text{eV}$ beschleunigt werden, um mit anderen PIDs konkurrieren zu können und gleichzeitig eine Generierung von Ionenbruchstücken zu vermeiden [273]. Dabei würden sich jedoch hohe elektrische Feldstärken von etwa $37\text{-}83\ \text{MV/m}$ an der Kathodenoberfläche ergeben, sodass zwar eine effiziente Extraktion der Elektronen gewährleistet ist, aber möglicherweise große Probleme auf Grund von parasitärer FE [30], Leckströmen oder auch Durchschlägen zwischen den Elektroden auftreten.

Zur optischen Anregung der Elektronen sollen entweder UV-Leuchtdioden oder für höhere Ströme UV-Laser zum Einsatz kommen. Bei der Wahl der Lichtquelle muss zur Erzeugung eines für den PID genügend großen Photostroms von $1\ \mu\text{A}$ abhängig von der Quanteneffizienz $QE(\hbar\omega)$ und der Laserleistung ein Kompromiss gefunden werden. Dabei sollen auch wirtschaftliche Aspekte beachtet werden, da der Preis solcher UV-Quellen im Allgemeinen mit $\hbar\omega$ und der Laserleistung steigt. Für hohe PE-Ströme werden daher Laser mit einer Photonenenergie zwischen $3,40\ \text{eV}$ ($365\ \text{nm}$) und $4,51\ \text{eV}$ ($275\ \text{nm}$) favorisiert. Entsprechend kommt LaB_6 als Kathodenmaterial in Frage [38], da es eine geringe Austrittsarbeit Φ von etwa $2,66\ \text{eV}$ für eine polykristalline Oberfläche aufweist. Weitere Vorteile von LaB_6 sind zudem der geringe spezifische elektrische Widerstand von etwa $18\ \mu\Omega\ \text{cm}$ [277] sowie der hohe Schmelzpunkt von $2210\ ^\circ\text{C}$ [278], welcher eine gewisse Beständigkeit gegen hohe Laserstrahlintensitäten bietet.

Der Betrieb der Kathode bei atmosphärischen Drücken stellt allerdings ein großes Hindernis dar, da es unweigerlich zu einer Bildung von Oberflächenoxiden und Adsorbaten und damit zu einer deutlichen Erhöhung von Φ kommt. Zusätzlich wird statt einer massiven Kathode aus geometrischen Gründen eine von der Rückseite beleuchtete Dünnschichtkathode präferiert (siehe Abbildung 50). Auch bei der Wahl der Schichtdicke muss ein Kompromiss gefunden werden: Einerseits fällt gemäß dem Lambert-Beerschen Gesetz (60) die Anzahldichte der angeregten Elektronen im Kristall exponentiell mit der Eindringtiefe des Lichts ab, sodass die LaB_6 -Schicht in Hinblick auf die mittlere freie Weglänge der Elektronen für eine effiziente Emission dünn sein muss. Andererseits muss die Schicht aber dick genug sein, um einen ausreichend großen Teil des Lichts zu absorbieren. Ziel der

Untersuchungen am PFES-System war, das Spektrum der $QE(\hbar\omega)$ im UV-Bereich für die Wahl der Anregungsquelle und der optimalen Schichtdicke zu ermitteln. Dabei wurden zum Vergleich $QE(\hbar\omega)$ -Messungen sowohl bei Bestrahlung von der Vorderseite als auch von der Rückseite vorgenommen.

4.2.1 Herstellung und Messtechnik

Die LaB_6 -Dünnschichten wurden an der Technischen Universität Dortmund über gleichstrominduziertes Magnetron-Sputtern¹⁶ synthetisiert, wie in [279] beschrieben. Als Substrat wurden Borosilikatglas-Plättchen (Borofloat 33, Schott) mit einer Dicke von $500 \pm 20 \mu\text{m}$ und einer Oberflächenrauheit von weniger als 12 \AA [280] gewählt, welches unterhalb von $\hbar\omega = 4,0 \text{ eV}$ (310 nm) eine Transmission von 90 % besitzen (siehe Abbildung 51 (a)). Oberhalb davon fällt die Transmission jedoch stark ab, sodass sich für die Photonenenergie des oben vorgeschlagenen Lasers von 4,51 eV (275 nm) und für den Maximalwert des OPO-Lasers von 5,90 eV (210 nm) nur noch 61 % beziehungsweise 7 % ergeben. Auf das Glas wurde entweder direkt die LaB_6 -Schicht aufgebracht oder für eine verbesserte Leitfähigkeit zuvor ein Film aus Indiumzinnoxid (ITO^{17}) abgeschieden. Als Sputter-Kathoden kommen 99,5 % reines LaB_6 und für die ITO-Schicht eine Mischung aus In_2O_3 und SnO_2 mit einem Massenanteil von 9:1 und einer Reinheit von 99,99 % zum Einsatz. Der Sputter-Prozess wird mit Ar bei einem Druck von 0,1 Pa durchgeführt. Während die Synthese der Schichten ohne ITO bei Raumtemperatur geschieht, werden die Proben mit ITO bei 150°C synthetisiert und danach bei der gleichen Temperatur im Vakuum ausgeheizt. Dies erhöht die Leitfähigkeit und die optische Transmission der ITO-Schicht. Letztere ist in Abbildung 51 (b) als Funktion der Lichtwellenlänge und der Schichtdicke aufgetragen.

Es wurden drei unterschiedliche LaB_6 -Dünnschichten mit einer Querschnittsfläche von je $15 \times 15 \text{ mm}^2$ untersucht: eine mit einer Dicke von 20 nm und einer 21 nm ITO-Schicht (LaB_6^1) sowie zwei ohne ITO mit einer Schichtstärke von 20 nm (LaB_6^2) beziehungsweise 80 nm (LaB_6^3). Die Probenpräparation für die Messungen am PFES-System erfolgte unter Reinraumbedingungen. Für die Beleuchtung von der Rückseite wurden die Proben mit der LaB_6 -Schicht nach unten auf PTFE-Abstandshalter geklebt, sodass sich ein Abstand von 3 mm zum Probenhalter ergab, wie in Abbildung 52 zu sehen. Die Proben wurden mit einer Schutzkappe zur PFES-Schleusenkammer gebracht und unter dem laminaren Luftstrom (vergleiche Abschnitt 3.2.1) eingesetzt. Da die Kathoden in der Praxis in unsauberer

¹⁶Zu dt. Kathodenerstäubung

¹⁷Von engl. *indium tin oxide*

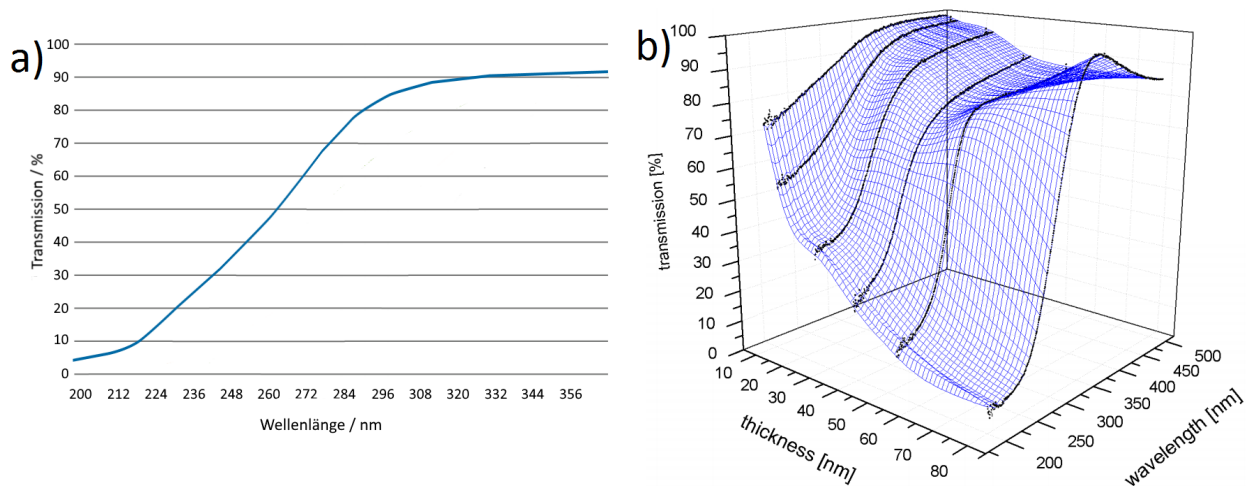


Abbildung 51: Spektrale Abhängigkeit der optischen Transmission der Borosilikatglas-Plättchen (a) und einer gesputterten ITO-Schicht (b) unterschiedlicher Dicke. Auf die Eigenschaften des funktionalen Zusammenhangs für ITO wird in [279] eingegangen. (Abbildung (a) adaptiert nach [281] und (b) aus [279].)

Umgebungsluft arbeiten sollen, wurde die Proben *in situ* keiner weiteren Reinigung unterzogen, sodass im weiteren Verlauf auf eine Interpretation von Details der $QE(\hbar\omega)$ -Kurven verzichtet wird.

Um vergleichbare Ergebnisse bei beiden Messanordnungen unter homogenen elektrischen Feldern zu erhalten, wurde bei der Bestrahlung von der Vorderseite ein Gate mit einer relativ feinen Maschenweite von $254\ \mu\text{m}$ und ein Abstand von $3\ \text{mm}$ zur geerdeten Kathode gewählt. Während bei den Untersuchungen von der Vorderseite das übliche Messprinzip (vergleiche Abbildung 25) zum Einsatz kam, wurden die LaB₆-Filme bei der Bestrahlung von der Rückseite in elektrischen Kontakt zur Gate-Elektrode gebracht und das Gate-Netzgerät umgepolt, um negative U -Werte anlegen zu können. Der Probenhalter diente in diesem Fall als Anode, an der die abfließenden Elektronen gemessen wurden. Über die Gate-Elektrode wurden abhängig von der Messanordnung Extraktionsspannungen von $\pm 3\ \text{kV}$ ($E = 1\ \text{MV/m}$) angelegt. Mit dem durchstimmbaren Laser wurde $QE(\hbar\omega)$ im UV-Bereich zwischen $2,96\ \text{eV}$ und $5,90\ \text{eV}$ gemessen. Zum Schutz der Dünnschichten wurden Laserpulse mit einer relativ geringen Energie $W_{\hbar\omega}$ von $10\text{-}60\ \mu\text{J}$ in Abhängigkeit von $\hbar\omega$ appliziert (vergleiche Abbildung 43) und zu einem $2\ \text{mm}$ Brennfleck auf der Kathode fokussiert. $W_{\hbar\omega}$ wurde vor den Messungen mittels des pyroelektrischen Sensors PE10-C von Ophir Photonics kontrolliert. Für eine hohe Messsensitivität wurde die extrahierte Ladung Q_E von jeweils 50 Pulsen mit dem Elektrometer und einer Kapazität von $11,0 \pm 0,1\ \text{nF}$ gemessen. Die QE pro einfallendem Photon ergab sich aus Q_E und $W_{\hbar\omega}$ unter Berücksich-

tigung sämtlicher Komponenten auf dem Weg des Laserstrahls mit Ausnahme der Proben (Borosilikatglas und Dünnschichten). Die resultierenden $QE(\hbar\omega)$ -Kurven wurden für eine bessere Lesbarkeit geglättet. Messungen an diversen Stellen der Proben ergaben ähnliche Daten, von denen repräsentative Messkurven in die Auswertung einfließen.

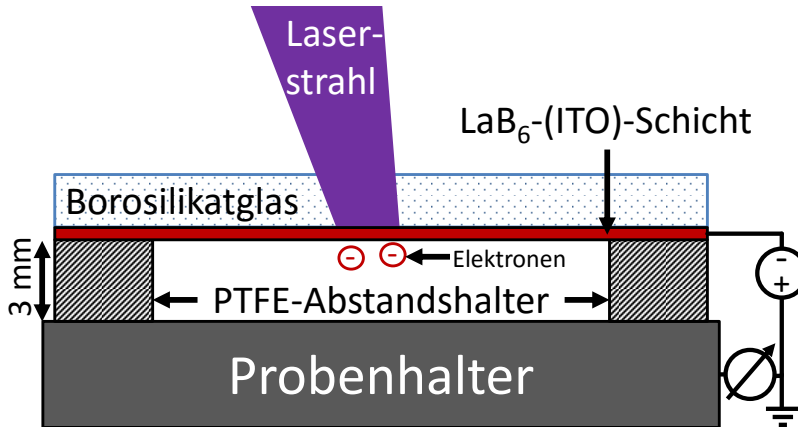


Abbildung 52: Schematische Darstellung der Quanteneffizienzmessungen an LaB₆-Photokathoden mit optionaler ITO-Zwischenschicht bei Beleuchtung von der Rückseite. Die Laserstrahlführung erfolgte ähnlich wie in Abbildung 25 durch das Loch des Gates.

4.2.2 Ergebnisse und Diskussion der Quanteneffizienzmessungen

Die gemessene $QE(\hbar\omega)$ bei Bestrahlung von der Vorderseite ist in Abbildung 53 zu sehen. Für LaB₆¹ (a) steigt die QE bis auf nahezu $300 \cdot 10^{-6}$ bei 5,88 eV. Im Gegensatz dazu ist die QE von LaB₆² und LaB₆³ (b) mit maximal $21,2 \cdot 10^{-6}$ beziehungsweise $10,7 \cdot 10^{-6}$ wesentlich geringer. Die recht hohe QE von LaB₆¹ liegt in derselben Größenordnung wie die von guten Metallphotokathoden aus Mg ($6,4 \cdot 10^{-4}$ bei 4,66 eV) oder Pb ($6,9 \cdot 10^{-4}$ bei 4,96 eV) [1]. Das ist ob der geringen Schichtdicke sowie des Verzichtes auf eine gezielte *in situ* Reinigung beachtlich. Daher liegt es nahe, dass die Laserpulse einen Reinigungseffekt auf die bestrahlte Fläche hatten. Diese Reinigung kann jedoch kaum vollständig sein, da Verunreinigungen auch im Inneren der Schicht auf Grund des Herstellungsprozesses bei relativ schlechten Vakuumbedingungen zu vermuten sind. So ist es wohlbekannt, dass sich auf sauberem LaB₆ selbst bei einem Druck von 10^{-7} Pa innerhalb von 30 min eine Oxidschicht bildet, welche die QE empfindlich reduziert [282]. Dabei bewirkt bereits eine monoatomare Lage des Oxids eine Vergrößerung von Φ um 1,4 eV [283].

Dementsprechend konnten die Literaturwerte für massives LaB₆ von $500 \cdot 10^{-6}$ bei 5,00 eV [278] oder ionenstrahlgereinigte LaB₆-Dünnschichten von $200 \cdot 10^{-6}$ bei 2,81 eV [282] nicht erreicht werden. Dennoch scheint die ITO-Schicht einen stark positiven Effekt auf die Leitfähigkeit der Kathode zu haben, da LaB₆² und LaB₆³ eine deutlich geringere QE zeigen. Dies ist bemerkenswert, da der spezifische Widerstand der verwendenden ITO-Schichten

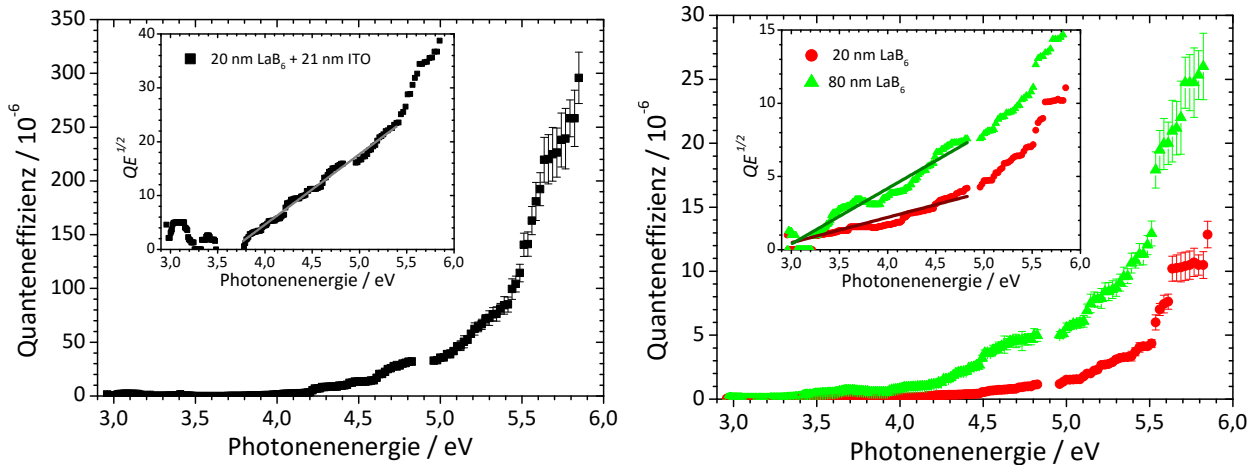


Abbildung 53: Quanteneffizienz der Photoemission aus LaB₆¹ (a) sowie LaB₆² und LaB₆³ (b) bei Beleuchtung von der Vorderseite als Funktion der Photonenergie. Die elektrische Feldstärke an der Kathode betrug 1 MV/m. Die eingesetzten Graphen zeigen die Daten aufgetragen nach der Theorie von Fowler und DuBridge. Einige Messwerte nahe 4,9 eV sowie 5,9 eV fehlen auf Grund einer leichten Dejustierung des Laser in diesem Bereichen.

von etwa $260 \mu\Omega$ [279] geringer ist als der von reinem LaB₆, sodass LaB₆³ eine bessere Leitfähigkeit als LaB₆¹ aufweisen sollte. Dagegen ist die höhere QE von LaB₆³ gegenüber LaB₆² klar auf die vergrößerte Schichtdicke zurückzuführen, welche den Ladungstransport erleichtert und eine höhere Lichtabsorption ermöglicht.

Da LaB₆ eine metallartige Bandstruktur besitzt [284, 285], ist es entsprechend zu Gleichung (68) sinnvoll $QE^{1/2}$ gegen $\hbar\omega$ aufzutragen, wie in den eingesetzten Graphen von Abbildung 53 zu sehen. Die Regressionsgeraden passen mit einem Bestimmtheitsmaß zwischen 0,96 und 0,97 zu den Messwerten. Über die Nullstellen der Geraden lassen sich folgende Φ -Werte ermitteln: $3,7 \pm 0,1$ eV für LaB₆¹, $3,0 \pm 0,1$ eV für LaB₆² und $2,9 \pm 0,1$ eV für LaB₆³. Die verhältnismäßig niedrigen Austrittsarbeiten von LaB₆² und LaB₆³ stimmen im Rahmen der Messfehler überein und liegen unter den gegebenen Voraussetzungen relativ nahe am Literaturwert. Die im Vergleich etwas erhöhte Austrittsarbeit für LaB₆¹ könnte durch das Ausheizen zur Präparation der ITO-Schicht zustande gekommen sein. Die dennoch für alle Proben relativ niedrigen Φ -Werte bekräftigen die Vermutung der Reinigung durch die Laserbestrahlung, da bei Untersuchungen ähnlicher Kathoden mittels UV-Photoelektronenspektroskopie ein deutlich höherer Wert von 4,98 eV gemessen wurde [279] und sich, wie oben erwähnt, selbst im UHV schnell ein höherer Φ -Wert ergibt.

Bei der für die Anwendung relevanten Photonenergie von 3,40 eV konnten nur für LaB₆² und LaB₆³ von null verschiedene Quanteneffizienzen von $0,04 \cdot 10^{-6}$ beziehungsweise

$0,15 \cdot 10^{-6}$ gemessen werden. Daher wären für einen konstanten Emissionsstrom von $1 \mu\text{A}$ sehr hohe Laserleistungen von 85 W respektive 23 W nötig, welche für die Applikation weder verfügbar noch anwendbar sind. Besser ist die Situation bei $4,51 \text{ eV}$, da hier QE -Werte von $13,3 \cdot 10^{-6}$ für LaB_6^1 , $0,56 \cdot 10^{-6}$ für LaB_6^2 und $3,61 \cdot 10^{-6}$ für LaB_6^3 erzielt werden konnten. Dennoch werden für einen I_E -Wert von $1 \mu\text{A}$ Laserleistungen von $0,34 \text{ W}$, $8,05 \text{ W}$ beziehungsweise $1,25 \text{ W}$ benötigt. Mit dem durchstimmbaren Laser konnten hingegen insgesamt maximale Pulsladungen von $1,35 \text{ nC}$ für LaB_6^1 , $0,06 \text{ nC}$ für LaB_6^2 und $0,15 \text{ nC}$ für LaB_6^3 im Bereich von etwa $\hbar\omega = 5,6\text{-}5,8 \text{ eV}$ gemessen werden. Setzt man einen in der Zeit gleichverteilten Laserpuls von $3,5 \text{ ns}$ voraus, so erhält man daraus I_E -Werte von $384,5 \text{ mA}$, $16,9 \text{ mA}$ beziehungsweise $41,7 \text{ mA}$. Derartig hohe Ströme wurden jedoch nur durch die hohe Spitzenleistung des Pulsasers erzielt und sind unter Dauerstrichbeleuchtung wegen der entsprechend hohen thermischen Belastung der Dünnschichten nicht erreichbar.

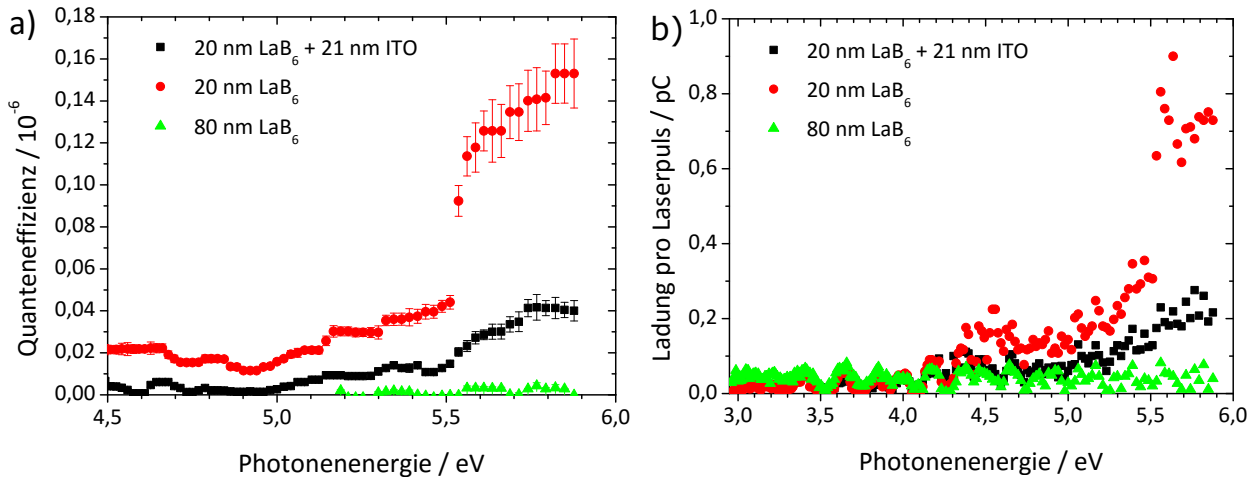


Abbildung 54: Ergebnis von Messungen der Quanteneffizienz QE der Photoemission aus LaB_6 -Dünnschichten bei Bestrahlung von der Rückseite unter einer elektrischen Feldstärke von 1 MV/m . QE (a) und zugehörige extrahierte Ladung pro Laserpuls (b) in Abhängigkeit der Photonenergie. QE ist in (a) nur dort aufgetragen, wo Pulsladungen oberhalb des Rauschniveaus gemessen wurden. Die Messwerte bei $5,90 \text{ eV}$ fehlen auf Grund einer leichten Dejustierung des Lasers.

Im Vergleich dazu ist die QE bei Bestrahlung von der Rückseite in Abbildung 54 (a) zu sehen. Jedoch sind die Absolutwerte in diesem Fall sehr gering. So konnten nur im Bereich zwischen etwa $4,3 \text{ eV}$ und $5,9 \text{ eV}$ Pulsladungen deutlich oberhalb des Rauschniveaus gemessen werden (siehe Abbildung 54 (b)). Für LaB_6^1 ist der QE -Wert erst ab $5,0 \text{ eV}$ von null zu unterscheiden und steigt danach etwa bis auf $0,04 \cdot 10^{-6}$ an. Bemerkenswert ist hierbei die hohe Auflösung des PFES-Systems durch die Mittelung über 50 Pulse, welche hier QE -Messungen im Bereich deutlich unter 10^{-8} ermöglichte. Bei LaB_6^2 ist ab etwa $4,3 \text{ eV}$

eine PE zu beobachten, deren QE einen Maximalwert von etwa $0,16 \cdot 10^{-6}$ erreicht. Die Ursache für den abrupten Anstieg knapp oberhalb von 5,5 eV ist nicht eindeutig zu klären. Für LaB₆³ ließ sich hingegen keine PE bei Beleuchtung von der Rückseite nachweisen.

Die im Verhältnis zu den Messergebnissen in Abbildung 53 stark reduzierten QE -Werte lassen sich durch das Zusammenspiel verschiedener Faktoren erklären. So ist eine Reinigung der Kathode durch die Laserpulse in dieser Messkonfiguration nicht möglich, sodass die Austrittsarbeit mit offenbar mindestens 4,3 eV deutlich höher als die zuvor gemessenen Werte von 3,0 eV beziehungsweise 3,7 eV liegt. Wie erwartet, spielt auch die Schichtdicke eine entscheidende Rolle, da die beiden Proben mit 20 nm LaB₆ deutlich höhere Quanteneffizienzen liefern als die mit 80 nm. Dies liegt neben der endlichen Eindringtiefe des Lichts vor allem an der geringen mittleren freien Weglänge der Elektronen. So besitzen Elektronen, welche nach der Photoabsorption genügend Energie für die PE besitzen, mindestens 4,3 eV relativ zu W_F . Daher beträgt ihre mittlere freie Weglänge weniger als 10 nm (vergleiche Abbildung 21), sodass angeregte Elektronen von der Rückseite der Kathoden und besonders von LaB₆³ eine geringe Emissionswahrscheinlichkeit besitzen. Schlussendlich ist auch die Absorption des Lichts im Glassubstrat und im ITO ein wichtiger Effekt, welcher die QE reduziert. Insbesondere könnte die Absorption im ITO die größeren QE -Werte von LaB₆² im Vergleich LaB₆¹ erklären. Allerdings ist in Hinblick auf die Ergebnisse in Abbildung 51 (b) ein geringerer Effekt zu erwarten. So liegt die gemessene Transmission für $\hbar\omega = 5,9$ eV (210 nm) bei etwa 40 %. Gleichzeitig ist aber die QE von LaB₆² bei der Photonenenergie um einen Faktor von 4 größer. Daher liegt die Vermutung nahe, dass die ITO-Schicht eine stärkere Absorption zeigt als in Abbildung 51 (b) zu sehen. Eine andere Möglichkeit wäre, dass eine Korrelation zu dem Sprung in der QE etwas oberhalb von 5,5 eV besteht. Die durch das ITO verbesserte Leitfähigkeit scheint bei den geringen Strömen eine untergeordnete Rolle zu spielen.

Entsprechend der geringen QE -Werte kommt für die Anwendung nur der Betrieb mit dem 4,51 eV-Laser in Betracht. Jedoch ist hier selbst die QE von LaB₆² mit etwa $0,02 \cdot 10^{-6}$ derart gering, dass eine Strahlungsleistung von 225 W für 1 μ A benötigt würde. Aus den maximal gemessenen Pulsladungen von etwa 0,3 pC für LaB₆¹ und 0,9 pC für LaB₆² kann man nach den obigen Überlegungen Ströme von etwa 90 μ A respektive 260 μ A abschätzen.

Es lässt sich festhalten, dass durch die Messungen an den drei LaB₆-Dünnschichten zahlreiche Anhaltspunkte für die Weiterentwicklung der Kathoden gesammelt werden konnten. Besonders bemerkenswert war die deutlich erhöhte QE der Probe mit ITO-Zwischenschicht, welche auf eine verbesserte Leitfähigkeit zurückgeführt wurde. Dies würde

aber bedeuten, dass die LaB₆-Schichten entgegen der Erwartungen eine wesentlich geringere Leitfähigkeit als das ITO aufweisen. In diesem Fall sollte der Herstellungsprozess für eine verbesserte Leitfähigkeit der LaB₆-Schichten optimiert werden. Dennoch ist zu vermuten, dass der Effekt bei den deutlich geringeren Strömen in der Praxis (<1 μ A) wesentlich weniger ausgeprägt auftritt als bei den hohen Pulsströmen in diesem Experiment.

Für die optimale Wahl der Schichtdicke des LaB₆ konnte ob der geringen Anzahl der Proben keine genaue Aussage getroffen werden. Dennoch scheint in Übereinstimmung mit anderen Messungen [282] bei einer ausreichenden Leitfähigkeit der Probe ein Wert von wenigen 10 nm auszureichen. Die Dicke von LaB₆³ (80 nm) ist demnach definitiv zu groß.

Des Weiteren wäre eine niedrigere Austrittsarbeit für höhere QE -Werte insbesondere bei der Beleuchtung der Rückseite wünschenswert. So können bei einkristallinen LaB₆ Oberflächen prinzipiell Φ -Werte von 2,3 eV, 2,5 eV und 3,3 eV für eine (100)-, (110)- beziehungsweise (111)-Orientierung erreicht werden [286]. Daher könnte eine LaB₆(100)-Dünnschicht möglicherweise auch bei Adsorbatbedeckung eine verbesserte QE -Kurve zeigen. Ein weiterer Vorteil einer einkristallinen Oberfläche ist die Homogenität der Austrittsarbeit über die gesamte Kathodenfläche. Diese würde zu einer Reduzierung der Breite des PE-Spektrums bei gleicher Überschussenergie $\hbar\omega - \Phi$ führen, sodass die Ionisierungsenergie im elektronischen PID genauer gewählt werden könnte.

Leicht realisierbar ist die Erhöhung der QE bei Bestrahlung von der Rückseite durch Austausch der Borosilikatglas-Plättchen mit UV-Quarzglas (vergleiche Abbildung 41). UV-Quarzglas besitzt bei 4,51 eV und 5,90 eV eine Transmission von über 90 %, sodass sich eine Verbesserung der QE um einen Faktor von etwa 1,5 beziehungsweise 12,9 ergeben würde. Aus demselben Grund könnte man auch auf den ITO-Film verzichten, falls sie bei geringen Strömen oder nach einer Optimierung der Leitfähigkeit der LaB₆-Schicht nicht mehr benötigt wird.

Insgesamt erscheint es insbesondere bei Betrieb von der Rückseite unter atmosphärischen Drücken schwierig, 1 μ A Emissionsstrom bei praktikablen Beleuchtungsleistungen im UV-Bereich zu erreichen. Derzeit sind Leuchtdioden mit $\hbar\omega > 3$ eV und einer optischen Leistung von mehreren mW zwar verfügbar, aber noch recht kostspielig. Zudem wäre für einen Strom 1 μ A selbst bei einer Photonenenergie von 4,51 eV und einer optischen Leistung von 10 mW immer noch eine recht hohe QE von $450 \cdot 10^{-6}$ nötig. Werte in diesem Bereich werden üblicherweise nur bei absolut sauberen LaB₆-Oberflächen bei Beleuchtung von der Vorderseite erreicht [278, 282].

5 Messergebnisse zur Feldemission

In diesem Kapitel werden außergewöhnliche Ergebnisse zur Feldemission (FE) an C-basierten Materialien beschrieben und diskutiert. Für den ersten Teil wurde der Grund für die hervorragenden FE-Eigenschaften flächiger Nanographitkathoden hinsichtlich seiner Emissionshomogenität, Stromdichte und Einsatzfeldstärken mit Hilfe von Elektronenspektroskopie untersucht. Im zweiten Teil wird die FE aus einkristallinen Diamantnadeln wegen ihrer potentiell hohen Stromtragfähigkeit und niedrigen Einsatzfeldstärken sowie einer potentiellen Photosensitivität charakterisiert.

5.1 Nanographite

FE aus verschiedensten kohlenstoffbasierten Materialien mit einer nm-feinen Strukturierung ist sowohl für die Grundlagenforschung als auch für die Anwendung von großem Interesse [287]. Eine besondere Aufmerksamkeit richtet sich in den letzten Jahren quasi 1D- und 2D-Strukturen wie Kohlenstoffnanoröhren (CNTs¹⁸) [288] beziehungsweise Graphen [289] wegen ihrer einzigartigen elektronischen Eigenschaften [290]. Während die atomare Struktur dieser Materialien einen ballistischen Ladungsträgertransport mit einer hohen Elektronenmobilität ermöglichen könnte [291], sind deren hohen Aspektverhältnisse für das Erreichen hoher FE-Ströme bei moderaten elektrischen Extraktionsfeldern nutzbar. Es kommen sowohl Kathoden mit einzelnen [157, 292] als auch mit vielen Emittern [293, 294] dieser beiden Typen zum Einsatz. Dabei ist es möglich, dass gleichzeitig die lokalen elektrischen Feldstärken und die Voraussetzungen für den quantenmechanischen Tunnelprozess durch atomare Eigenheiten der Emitter beeinflusst werden [295]. Darüber hinaus kann der Transportmechanismus und die Oberflächenbarriere von 2D-Strukturen sich signifikant von denen metallischer Feldemitter (siehe Abschnitt 2.2.1) unterscheiden. Dabei müssen auf Grund der geringen Größe der Emitter *quantum confinement* Effekte [296–298] berücksichtigt werden, welche zu resonanten Tunnelprozessen führen könnten (siehe Abschnitt 2.2.5).

Die hier betrachteten Kathoden sind Dünnschichten aus Nanographit (NG), welche aus Graphitkristalliten mit einer Dicke von wenigen μm bestehen. Die NG-Schichten wiesen in vorherigen Untersuchungen bemerkenswerte FE-Eigenschaften auf. So konnten niedrige Einsatzfeldstärken von 1-2 MV/m für 1 nA/cm^2 sowie beachtliche Stromdichten von

¹⁸Von engl. *carbon nanotubes*

bis zu $1,0 \text{ A/cm}^2$ beobachtet werden [299]. Integrale, orts aufgelöste Messungen der FE ließen eine Abschätzung der Emitterdichte auf $(1-10) \cdot 10^6 \text{ cm}^{-2}$ zu und zeigten eine hohe Emissionshomogenität. Letztere konnte durch Untersuchungen mit einem Feldemissionsrastermikroskop bestätigt werden [300]. Die Analyse der I_E-U -Kennlinien dieser Kathoden mit Hilfe der FN-Theorie ergab β -Faktoren, welche sich im Vergleich zu Untersuchungen mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) geometrisch nicht erklären ließen. Daher wurde das PFES-System benutzt, um neben den üblichen I_E-U -Kennlinien elektronenspektroskopische Messungen aufzunehmen und ein fundamentales Verständnis für den Emissionsmechanismus der FE aus den NGs zu entwickeln [39, 301]. Die gewonnenen Informationen sollen für die Verbesserung der Stromdichte, Emissionsstabilität, Lebensdauer und Zuverlässigkeit des Herstellungsprozesses der NGs eingesetzt werden. Die weiterentwickelten NGs könnten als kompakte, energiesparende Elektronenquellen für zahlreiche Anwendungen in der Vakuumelektronik wie Leuchtmittel [302], tragbare Röntgenquellen [303], Millimeterwellenverstärker [304] oder elektrische Sonnenwindsegel in der Raumfahrt [12] eingesetzt werden.

5.1.1 Herstellung, Charakterisierung und Messtechnik

Die NG-Schichten wurden an der Lomonossow-Universität Moskau mittels einer plasmaunterstützten chemischen Gasphasenabscheidung (PECVD¹⁹) auf einem Si-Kristall abgeschieden, wie beispielsweise in [305] ausführlich beschrieben. Der PECVD-Prozess ist in Abbildung 55 dargestellt und wird mit einer Diodenanordnung durchgeführt, welche aus einer Mo-Kathode und einer W-Anode in 50 cm Abstand voneinander besteht. Das Si-Substrat wird mit Keimzellen aus nm-großen Diamantkristalliten versehen und anschließend auf der Anode positioniert. Danach wird die Synthesekammer auf einen Druck von 10^{-6} Pa evakuiert, bevor ein $\text{H}_2\text{-CH}_4$ -Gasgemisch in einem Verhältnis von etwa 10:1 bis 20:1 eingeleitet wird. Bei einem Druck von ungefähr 8-13 kPa wird ein Plasma mit einer Gleichspannung von circa 700 V gezündet, sodass Ströme von etwa 4 A zwischen Kathode und Anode fließen. Unter anderem für die Dissoziation des Präkursors (CH_4) an der Substratoberfläche wird diese auf ungefähr 1000-1100 °C geheizt.

Unter diesen Bedingungen wurden zwei verschiedene Typen von cm^2 -großen NG-Proben hergestellt, von denen jeweils eine an unterschiedlichen Stellen auf der Oberfläche untersucht wurde. Die erste Probe (NG_1) ist in Abbildung 56 (a) gezeigt. Sie besitzt vertikal

¹⁹Von engl. *plasma-enhanced chemical vapour deposition*

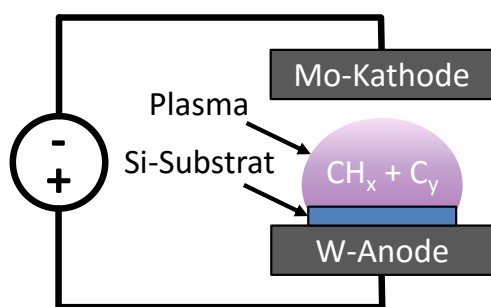


Abbildung 55: Schema eines plasmaunterstützten chemischen Gasphasenabscheidungsprozesses zur Herstellung C-basierter Feldemitter.

ausgerichtete Graphitkristallite (NG-Wände), welche eine typische Dicke von 5-10 nm sowie eine Höhe und Länge in Bereich von 1-4 μm aufweisen. Die zweite Probe (NG₂), zu sehen in Abbildung 56 (b), besteht aus korallenartigen Strukturen (NG-Korallen) mit einem Durchmesser von 2-8 μm und einer Höhe von bis zu 4 μm . Aufnahmen mit einem Transmissionstrahlerelektronenmikroskop (TEM) der NG-Wände (Abbildung 57), angefertigt an der Lomonossow-Universität Moskau, zeigen, dass diese aus mehreren Graphitlagen bestehen. Diese Graphitlagen sind paarweise verbunden, sodass sich abgeschlossene, gebogene Strukturen am oberen Ende der NG-Wände befinden. Ähnliche Strukturen werden auch im Falle der NG-Korallen vermutet. Derartig gebogene Strukturen wurden auch in anders hergestellten Graphitnanokristalliten beobachtet (siehe beispielsweise [306, 307]). Darüber hinaus konnte bei vorherigen Untersuchungen mittels Raman-Spektroskopie die Anwesenheit von amorphem Kohlenstoff (a-C) in den NG-Filmen ausgeschlossen werden [308].

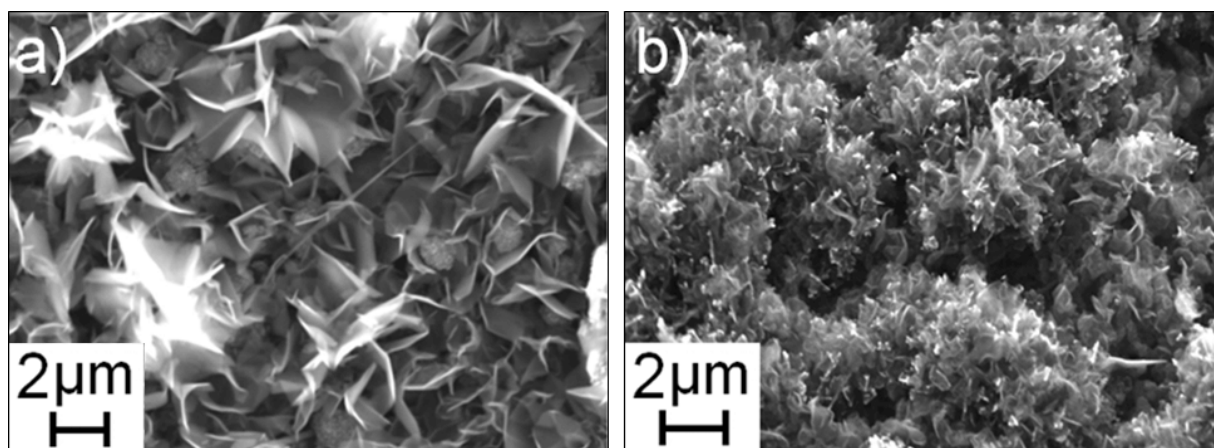


Abbildung 56: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Nanographitwänden (a) und -korallen (b).

Die FE-Messungen wurden mit dem ursprünglichen PFES-System [32] durchgeführt. Die NG-Kathoden wurden mit einer Vorspannung U_{bias} von -92 V versehen. Als Gate wurde ein hexagonales Netz mit einer Gitterkonstanten von $254\ \mu\text{m}$ verwendet, welches

auf ein Potential U_{gate} um 500 V gelegt wurde. Der Kathoden-Gate-Abstand Δz wurde auf 420 μm für NG_1 und 390 μm für NG_2 eingestellt. Die mittlere elektrische Feldstärke wurde über $E = (U_{gate} - U_{bias})/\Delta z$ abgeschätzt. Die Messungen des Emissionsstroms I_E erfolgten mit dem Pikoamperemeter. Abhängig von U_{bias} erreichte ein ausreichender Anteil der Elektronen das CLAM2-Elektronenspektrometer, welches mit einer Energieauflösung von etwa 50 meV bei einer Passenergie von 20 eV betrieben wurde.

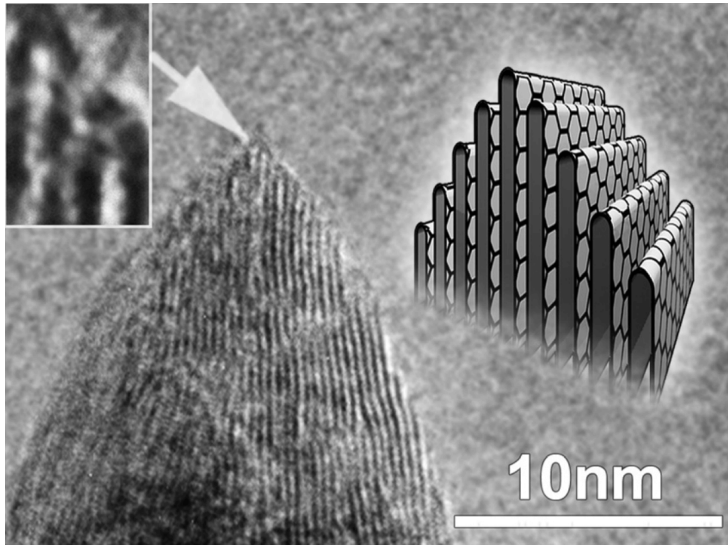


Abbildung 57: Transmissionsrasterelektronenmikroskop-Bild und schematische Darstellung der oberen Kante eines Nanographitkristalliten. Der Ausschnitt oben links zeigt eine Vergrößerung der Verbindungsstelle am oberen Ende der Graphitlagen im Detail.

Um Adsorbatatome zu entfernen, wurde jede Probe *in situ* mittels eines FE-Stroms von 100 μA über etwa 1 h prozessiert. Anschließend wurden I_E - E -Kurven aufgenommen, indem U schrittweise erhöht wurde. Zum Schluss wurden FE-Spektren im Hinblick auf die Sensitivität des Spektrometers und Sättigungsgrenze seines Kanalelektronenvervielfachers bei entsprechenden I_E -Niveaus aufgenommen. Im Falle von NG_1 wurden dabei Ströme von 30 nA bis 10 μA mit Spannungen von 442-562 V extrahiert, während für NG_2 Werte von 20 nA bis 1 μA bei 487-542 V verwendet wurden. Da trotz der Reinigung Stromschwankungen ΔI_E auf Grund von Ad- und Desorption von Restgasatomen auftraten, wurden 15-20 Spektren für jeden U -Wert aufgenommen und nur die mit $\Delta I_E/I_E < 10\%$ während der Datenaufnahme für die Analyse verwendet.

5.1.2 Ergebnisse und Diskussion der Elektronenspektroskopie

Wie auf Grund von früheren Untersuchungen erwartet [302, 309], besaßen beide NG-Kathoden recht niedrige Einsatzfeldstärken von 1-2 MV/m für einen Emissionsstrom von 1 nA. Die integral gemessenen I_E - E -Kurven in Abbildung 58 weisen eine FN-artige Charakteristik bis zu einer Stromdichte j_E von 2,5 mA/cm² für NG_1 (a) und 0,6 mA/cm²

für NG₂ (b) auf. Unter der Annahme der Austrittsarbeit Φ von 4,9 eV für Graphit [310] kann nach Gleichung (37) mit der Steigung der jeweiligen Regressionsgeraden in den FN-Graphen der Feldüberhöhungsfaktor β zu 3000 ± 100 für NG₁ und 5900 ± 200 für NG₂ berechnet werden. Des Weiteren beträgt die effektiv emittierende Fläche S nach Gleichung (38) $24400 \mu\text{m}^2 \pm 4900 \mu\text{m}^2$ für NG₁ und $1,0 \mu\text{m}^2 \pm 0,1 \mu\text{m}^2$ für NG₂. Diese Werte für β und S sind, wie erwartet, im klaren Widerspruch zu den REM-Bildern in Abbildung 56, über die β - und S -Werte von bis zu 1000 beziehungsweise $10 \mu\text{m}^2$ abgeschätzt werden können. Wesentlich realistischere Werte für β und S würden zwangsläufig kleinere Austrittsarbeiten unterhalb von 2,4 eV voraussetzen, welche in Diskrepanz zu veröffentlichten Daten für CNTs und anderen graphitartigen Materialien stehen [310–313].

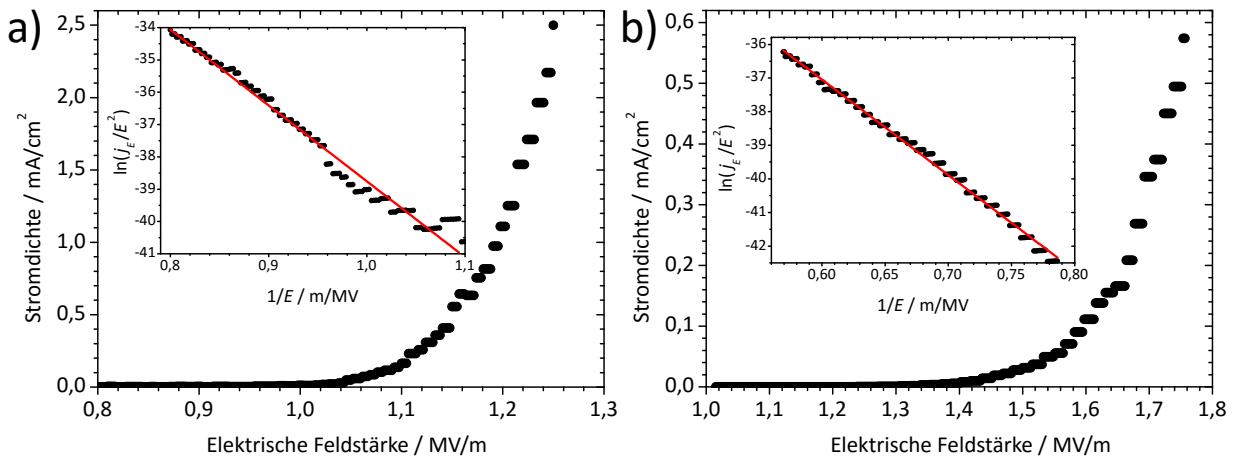


Abbildung 58: Stromdichte j_E der Feldemission aus NG₁ (a) und NG₂ (b) aufgetragen gegen die elektrische Feldstärke E . Die jeweils eingesetzten Graphen zeigen dieselben Daten in Fowler-Nordheim-Koordinaten mit zugehöriger Regressionsgerade.

Eine weitere Besonderheit zeigt sich beim Blick auf die Elektronenspektren in Abbildung 59. Dort sind jeweils drei Spektren bei relativ niedrigen I_E - und U -Werten von $0,03$ - $0,30 \mu\text{A}$ bei 442 - 482 V für NG₁ (a) und $0,02$ - $0,08 \mu\text{A}$ bei 487 - 502 V für NG₂ (b) aufgetragen. Bis 462 V respektive 492 V ist, wie erwartet, nur ein einziges Maximum sichtbar. Jedoch erhält man durch Einpassen von Exponentialfunktionen nach Gleichung (39) an die linke Flanke und der Analyse des FN-Graphen wiederum unangemessene Werte für Φ von mehr als 6 eV für NG₁ und weniger als $2,5 \text{ eV}$ für NG₂. Darüber hinaus beginnen sich die Spektren oberhalb dieser Werte in zwei Maxima aufzuspalten. Dies ist in einem starkem Widerspruch zur FN-Theorie und wird für homogene Materialien mit einer halbmetallischen Bandstruktur nicht erwartet.

Wie in Abbildung 60 zu sehen, wird bei weiterer Erhöhung von U die Separation der beiden Maxima noch deutlicher. Das höherenergetische/niederenergetische Maximum sei

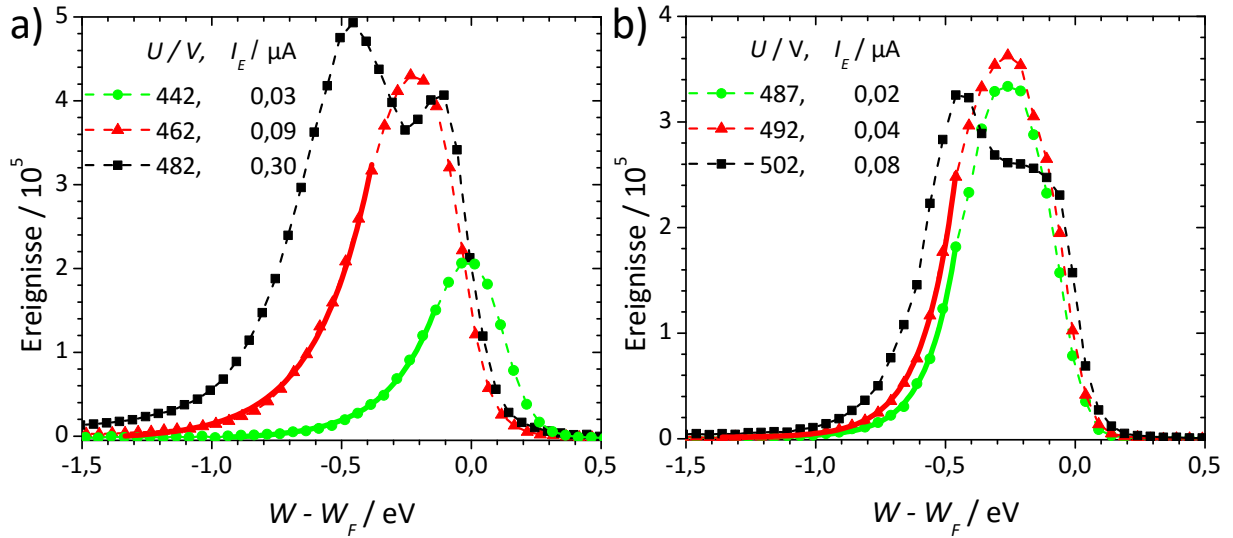


Abbildung 59: Spektren der Feldemission aus NG_1 (a) und NG_2 (b) bei moderaten Extraktionsspannungen U und Strömen I_E . Die Fermi-Energie W_F der Kathodenseite wurde von der kinetischen Energie W der Elektronen subtrahiert. Die durchgezogenen Linien repräsentieren Exponentialfunktionen, welche nach der Fowler-Nordheim-Theorie an die niederenergetische Flanke der jeweiligen Spektren angepasst wurden. Die gestrichelten Linien dienen der Lesbarkeit.

im Folgenden mit A beziehungsweise B bezeichnet. Für NG_1 bleibt die Position von Maximum A nahezu konstant und auch die Halbwertsbreite (HWB) vergrößert sich nur leicht von 0,20 eV auf 0,24 eV. Dagegen weist Maximum B eine starke Verschiebung zu niedrigeren Energien von $W - W_F = 2$ eV sowie eine klare Verbreiterung von 0,3 eV zu 1,1 eV auf. Bei NG_2 liegt ein ähnliches Verhalten vor. Auch hier verweilt Maximum A nahe W_F und zeigt eine in etwa konstante HWB von etwas weniger als 0,25 eV. Maximum B zeigt dagegen eine etwas kleinere Verschiebung um 0,8 eV zu niedrigeren W -Werten sowie eine ebenfalls leichtere Verbreiterung um 0,4 eV trotz der vergleichbaren elektrischen Feldstärken. Des Weiteren liegt das Höhenverhältnis von Maximum A zu B bei 1:2 für NG_1 und 4:5 für NG_2 . Zusätzlich scheint eine Sättigung der Höhe der Maxima aufzutreten, welche für einen begrenzten Elektronennachschub bei diesen Energien spricht. Trotzdem steigt das Integral unter Maximum B in Abhängigkeit von U mit I_E in einem FN-artigen Verhalten an. Die leichte Abflachung dieses Maximums von NG_1 bei $I_E \geq 4,5 \mu A$ liegt an der Sättigung des Kanalelektronenvervielfachers des Spektrometers bei zu hohen Zählraten. Bemerkenswert ist zudem, dass beide Maxima eine sich verändernde Symmetrie aufweisen. Insbesondere Maximum B zeigt eine zunehmende Asymmetrie wegen der sich stark ausdehnenden niederenergetischen Flanke. Daher konnte an keiner der Maxima das nach der modifizierten FN-Theorie vorhergesagte Elektronenspektrum (36) angepasst werden.

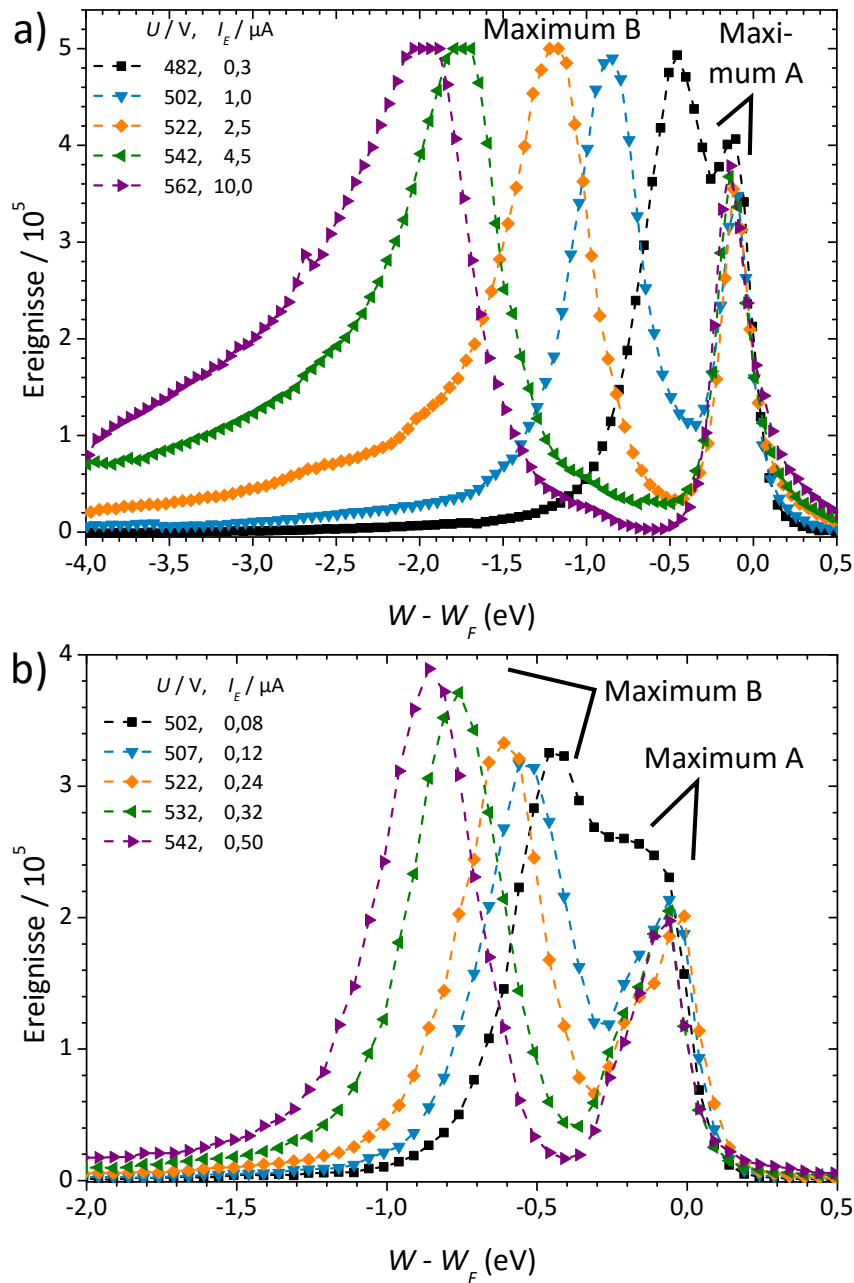


Abbildung 60: Spektren der Feldemission aus NG₁ (a) und NG₂ (b) gemessen bei im Vergleich zu den Ergebnissen in Abbildung 59 erhöhten Extraktionsspannungen U und Strömen I_E . Die Fermi-Energie W_F der Kathodenseite wurde von der kinetischen Energie W der Elektronen subtrahiert. Die beiden Spektren mit den jeweils niedrigsten U - und I_E -Werten sind dieselben wie in Abbildung 59. Die gestrichelten Linien dienen der Lesbarkeit.

Darüber hinaus ist die Verschiebung beider Maxima zu niedrigeren W -Werten linear abhängig von U . Der Zusammenhang ist für beide Proben in den Abbildungen 61 (a) beziehungsweise (b) zu sehen. Aus den Regressionsgeraden ergibt sich für NG_1 die Verschiebungsrate von Maximum A zu $0,005 \text{ eV/V}$ und von Maximum B zu $0,020 \text{ eV/V}$. Für NG_2 liefert diese Analyse $0,003 \text{ eV/V}$ für Maximum A und $0,011 \text{ eV/V}$ für Maximum B. Die Abbildungen 61 (c) und (d) zeigen dieselben Positionen der Maxima aufgetragen gegen I_E . In diesem Fall zeigt sich insbesondere für Maximum B eindeutig kein linearer Zusammenhang, sodass ein ohmscher Widerstand im elektrischen Schaltkreis als Ursache für die Verschiebung ausgeschlossen werden kann.

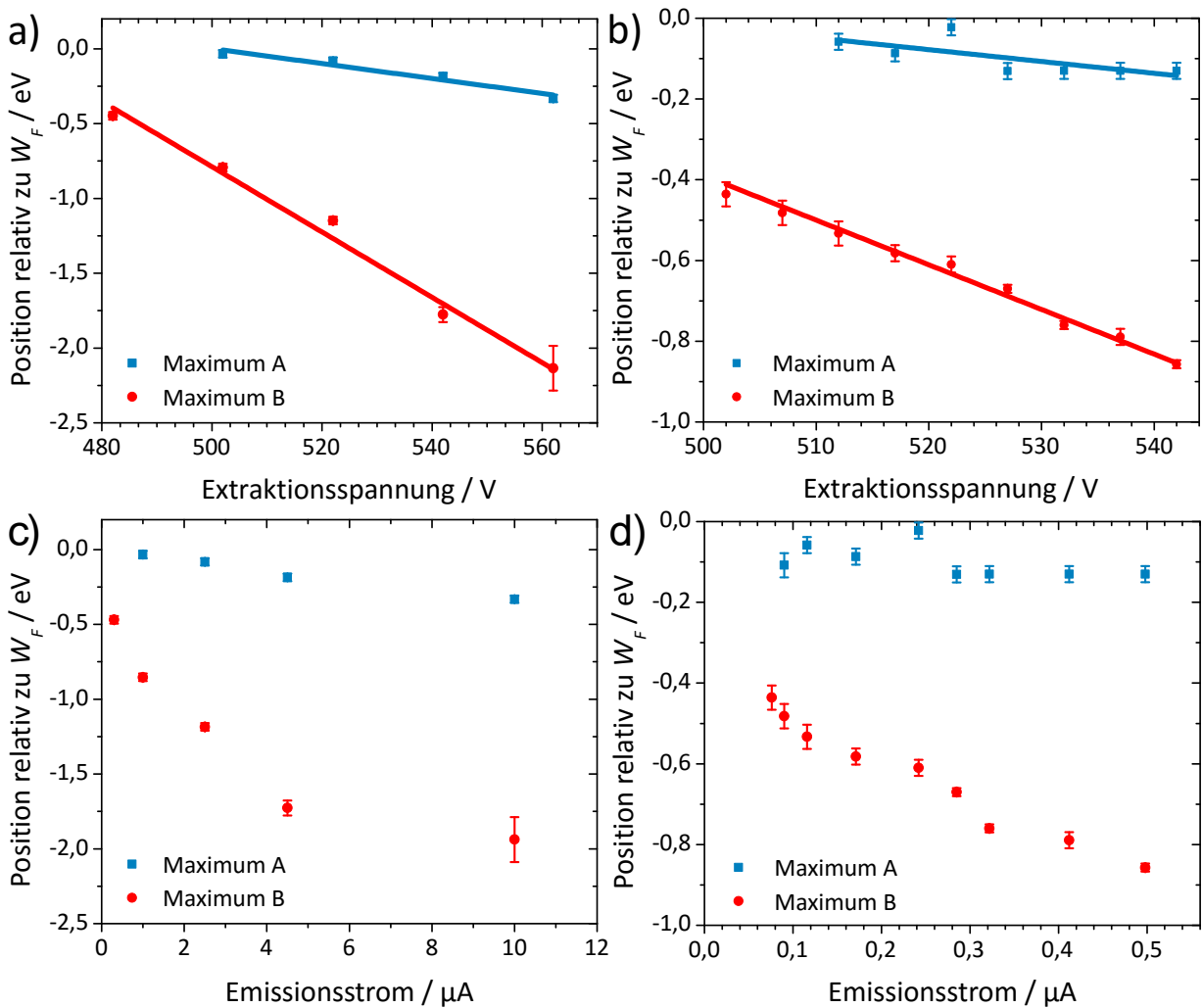


Abbildung 61: Position der Maxima A und B in den Spektren der Feldemission aus NG_1 und NG_2 aufgetragen gegen die Extraktionsspannung (a) beziehungsweise (b) mit Regressionsgeraden und den Emissionsstrom (c) beziehungsweise (d).

Insgesamt ist es äußerst bemerkenswert, dass diese Besonderheiten in den FE-Spektren reproduzierbar an verschiedenen Positionen auf zwei leicht unterschiedlich hergestellten NG-Proben beobachtet werden konnten. Diese Spektren weichen recht stark von denen konventioneller metallischer oder halbleitender Emitter ab. Eine sich anbietende Erklärung für die Form der Spektren mit zwei Maxima basiert auf der Annahme, dass die FE aus Emissionszentren stammt, welche eine Bandstruktur mit diskreten Energieniveaus oder flach verlaufenden Bändern aufweist [298, 302, 314, 315]. Wegen der sauberen Bedingungen im UHV, des gründlichen Prozessierens und insbesondere der Reproduzierbarkeit der Spektren können Adsorbatzustände als Grund für die Beobachtungen ausgeschlossen werden. Vielmehr kommt eine lokal veränderte atomare Struktur des NG mit zusätzlichen Energieniveaus für die Erklärung in Frage.

Diese Struktur kann an den Schnittstellen der paarweise verbundenen Graphitlagen in Abbildung 57 gefunden werden. An den dort befindlichen atomar kleinen Arkaden sind die Graphitebenen so stark gebogen wie in den kleinsten CNTs, bei denen Abstände der Atomlagen von etwa 0,4 nm zu finden sind [306, 308, 316]. Entsprechend unterscheiden sich die interatomaren Bindungswinkel von denen in flachen Graphitlagen, und der Abstand zwischen den C-Atomen ist reduziert. Daher ist zu vermuten, dass die Kette von Atomen an der oberen Kante der NG-Kristallite eine Art Hybridisierung zwischen sp^2 (Graphit) und sp^3 (Diamant) besitzt. Die Bildung solcher diamantartiger Strukturen bei stark gebogenen Graphitebenen wurde auch auf Basis von molekulardynamischen Berechnungen vorhergesagt [317].

Bei Betrachten dieser heterogenen Anordnung erscheint es möglich, dass die lokale elektronische Bandstruktur an den Emissionszentren, den Kanten der NG-Kristalle, eine Kombination von überlappenden Valenz- und Leitungsbändern (wie in gewöhnlichem Graphit und Graphen) und den Oberflächenzuständen (mit diskreten Energiezuständen oder -bändern) an den Falten der Graphitlagen darstellt. Es wird vermutet, dass die elektronischen Eigenschaften dieser atomar dünnen Falten ähnlich der von Halbleitern mit einer großen Bandlücke W_g sind, welche ausgedehnte Bereiche des LB und des VB in der Zustandsdichte besitzt. Diese Bandlücke zwischen den Energieniveaus der höchsten besetzten (HBZ) beziehungsweise der niedrigsten unbesetzten Zuständen (NUZ) könnte ähnlich bei atomaren Verbindungen in Filmen aus a-C [318] einige wenige eV betragen. Die Erwägung derartiger Modifikation der Zustandsdichte in den gebogenen Regionen der Graphitlagen basieren auf theoretischen Berechnungen, wie sie beispielsweise in [317, 319] zu finden sind, und experimentellen Ergebnissen wie in [320]. Die geringe Dicke δ_{sp^3} des diamantartigen

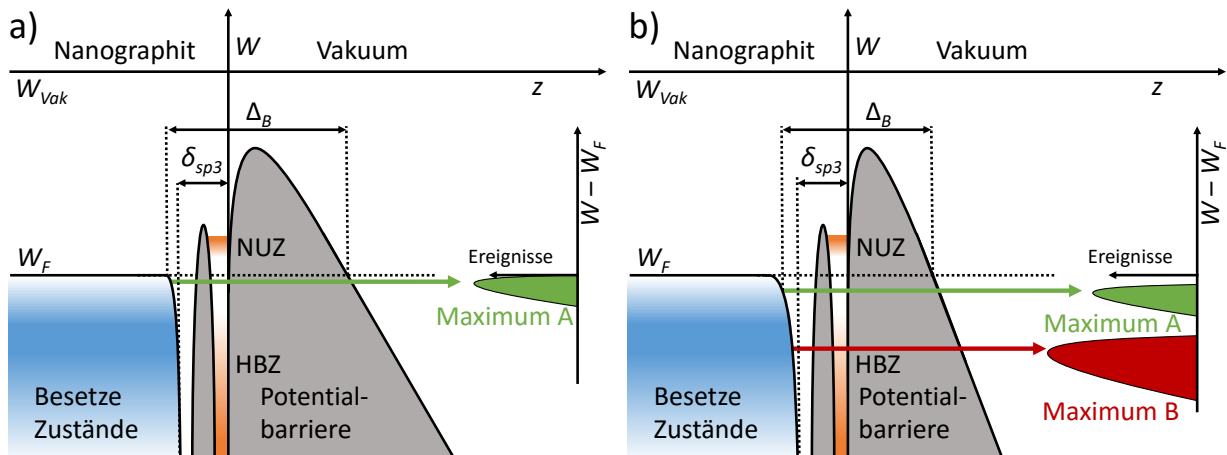


Abbildung 62: Schematische Darstellung der Feldemission bei Anwesenheit einer doppelten Potentialbarriere der heterogenen Oberfläche von Nanographitkristalliten mit gebogenen Graphitlagen bei Feldstärken E nahe der Emissionsgrenze (a) und höheren E -Werten (b). Die grünen und roten Pfeile repräsentieren Emission aus Niveaus nahe des Fermi-Niveaus W_F beziehungsweise aus Zuständen darunter. Der Farbverlauf des Valenzbandes deutet den Verlauf der Zustandsdichte von Graphit an. Die resultierenden Spektren sind auf den rechten Seiten der Schemata skizziert. Die restlichen Parameter sind im Text erklärt.

Verbunds erlaubt ein effizientes Tunneln von Elektronen durch den internen Potentialwall zwischen den sp^2 - und den sp^3 -artigen Teilen des NG-Materials. Ohne elektrisches Feld wird die FE jedoch durch die Barriere an der Grenze zum Vakuum verhindert.

Unter Anwesenheit eines elektrischen Felds bildet sich die in etwa dreieckförmige Oberflächenbarriere mit einer Dicke Δ_B aus, sodass die Elektronen bei genügend kleinen Werten von Δ_B den Festkörper verlassen können, wie in Abbildung 62 skizziert. Mit zunehmender angelegter Spannung wird die Einsatzfeldstärke E_{ein} für FE zuerst an den Oberkanten der NG-Kristallite erreicht, an denen β maximal ist. Falls man nun ein metallartiges Verhalten der Emitter ohne Feldeindringen voraussetzt, führt eine weitere Erhöhung von U nicht zu einem Einbinden der tiefer liegenden sp^2 -artigen Anteile des Materials in den FE-Prozess. Jedoch ist es wesentlich passender auf Grund der limitierten Dichte von elektronischen Zuständen und der damit verbundenen im Vergleich zu Metall geringen Anzahl von Leitungselektronen in graphitbasierten Materialien [321–323], ein Eindringen des elektrischen Felds anzunehmen. In diesem Fall führt eine weitere Erhöhung von U zu einer nach unten gerichteten Bandverbiegung im sp^2 -Material und einer Erhöhung der Potentialwalldicke Δ_B bei W_F , wie in Abbildung 62 (a) eingezeichnet. Dann wird die FE von Elektronen nahe W_F nach einem Absenken deren Energie durch Thermalisierung möglich. Entsprechend hängt die kinetische Energie der emittierten Elektronen von der angelegten

Spannung ab. Dies stimmt mit den experimentellen Beobachtungen für Maximum A in den Elektronenspektren überein (siehe Abbildungen 59, 60 und 61 (a)).

Das Auftreten von Maximum B bei höheren Extraktionsspannungen kann dagegen nur mit Hilfe der sp^3 -artigen Abschlüsse der Graphitlagen erklärt werden. Ähnlich wie bei Experimenten anderer Autoren könnte die Anwesenheit von diskreten Energieniveaus unterhalb von W_F zu mehrfachen Maxima in den FE-Spektren führen [2, 145, 314, 315]. Jedoch wird vermutet, dass das NG-Material anstatt der diskreten Energiezustände, welche beispielsweise mit einzelnen Adatomen in Verbindung gebracht werden [314], Energiebänder mit einer endlich großen Ausdehnung besitzt, da die Falten der Graphitlagen aus langen Ketten von Atomen bestehen. Die Bänder, welche zu den integral über großen Kathoden gemessenen Spektren gehören, könnten zusätzlich durch Unterschiede in den geometrischen und elektronischen Parametern der einzelnen Emitter verbreitert sein.

Die niedrige Konzentration beweglicher Ladungsträger ist eine weitere signifikante Besonderheit, welche die Bandstruktur beeinflusst. Sie ist ein Resultat der geringen Ausdehnung des Materials in einer Dimension [321–323] und könnte zu einem Eindringen des elektrischen Felds mit der zugehörigen Bandverbiegung führen. Mit der Erhöhung der angelegten elektrischen Feldstärke kommt es dazu, dass die Potentialwallbreite zwischen HBZ und dem Vakuum gering genug für den Tunnelprozess wird (siehe Abbildung 62 (b)). Da die Potentialbarriere zwischen dem VB und den HBZ bereits durchlässig ist, ermöglicht dies ein direktes Austreten der Elektronen aus dem VB in das Vakuum in einem resonanten Tunnelprozess (vergleiche Abschnitt 2.2.5). Dies führt zur Entstehung von Maximum B ähnlich wie bei den Spektren, welche in [314] und [315] beschrieben sind.

Der E -abhängige Anstieg der Intensität dieses Maximums könnte mit der Reduzierung der Barrierenbreite und der damit zusammenhängenden Erhöhung der Tunnelwahrscheinlichkeit zusammenhängen. Die starke Verschiebung dagegen ist mit der zunehmenden Bandverbiegung bei steigenden E -Werten erklärbar. Der Unterschied zwischen den Verschiebungsraten von Maximum A und B spiegelt die übliche exponentielle Potentialabsenkung in der oberflächennahen Region wider (siehe beispielsweise [53]). Diese Interpretation der experimentellen Beobachtung ist in hervorragender Übereinstimmung mit theoretischen Vorhersagen zur Wahrscheinlichkeit des Tunnelns von Elektronen durch die doppelte Potentialbarriere dieser Strukturen [324].

Zusammengefasst kann man annehmen, dass Maximum A durch Elektronen entsteht, die vom Fermi-Niveau direkt oder nach einer Thermalisierung auf einen passenden Energiezu-

stand des heruntergebogenen VB emittiert werden. Dagegen ist Maximum B ein Resultat von direktem resonanten Tunneln von Elektronen aus dem VB des graphitartigen NG-Materials. Die Verschiebung beider Maxima mit steigender Extraktionsspannung kommt von dem teilweise in die Emitter eindringenden elektrischen Feld und der dadurch hervorgerufenen Bandverbiegung. Die Absolutwerte der integralen Zählraten der beiden Maxima bei den maximal angelegten Spannungen könnten die Verteilung der Zustandsdichte im VB des Graphits widerspiegeln. Diese ist nahe des Fermi-Niveaus minimal und steigt unterhalb davon stark an (siehe beispielsweise [287, S. 10-11], vergleiche auch Abbildung 62). Die Energiedifferenz zwischen den beiden Maxima erreicht etwa 2 eV für NG₁ und 0,7 eV für NG₂ und ist ein direkter Hinweis auf den E -abhängigen Abstand zwischen dem Fermi-Niveau und den HBZ. Die starke Verbreiterung von Maximum B bei steigender Spannung kann mit der endlichen Breite des Energiebands unterhalb der HBZ verknüpft werden, welche eine zunehmende Einbindung von zusätzlichen Zuständen in dem resonanten Tunnelprozess zu Folge hat. Das hier vorgeschlagene Modell der doppelten Potentialbarriere erklärt auch das nicht FN-artige Erscheinungsbild beider Maxima.

Es sollte erwähnt werden, dass ähnliche Modifikationen der elektronischen Bandstruktur durch Abweichungen von der ideal flachen Struktur der Graphitlagen möglicherweise auch in anderen kohlenstoffbasierten Materialien wie zum Beispiel CNTs existieren. FE aus diesen Nanocarbons könnte aus Verbänden von C-Atomen stammen, welche unterschiedliche Eigenschaften als die sp^2 -artige Umgebung aufweisen. Dieser Unterschied könnte auch hier zu einer lokalen Reduzierung der effektiven Austrittsarbeit auf Grund der Bildung einer doppelten Potentialbarriere und zu einem resonanten Tunnelprozess führen. Der Effekt sollte bei einer maximalen Veränderung der interatomaren Bindungswinkel und -längen am stärksten sein. Bei CNTs beispielsweise können das penta- oder heptagonale Strukturen aus C-Atomen sein, welche in das hexagonale Gitter eingebettet sind (siehe zum Beispiel [295]). Diese könnten auch die spezifische Verteilung der FE aus CNTs erklären, welche stark abhängig davon ist, ob die Elektronen aus dem Apex oder einer Seitenwand emittiert werden [325, 326].

In vollständiger Übereinstimmung mit experimentell vergleichbaren Studien [39, 300, 302] kann die FE aus NG-Kathoden durch die gefalteten Graphitlagen an der Spitze der einzelnen Kristallite im Vergleich zu anderen Nanocarbons, bei denen die FE mit inhomogen und zufällig verteilten strukturellen Defekten und wenigen emittierenden Atomen verknüpft ist, wesentlich effizienter sein. Daher kann dieses NG-Material bemerkenswert hohe integrale Ströme stabil über längere Zeiträume liefern.

5.2 Einkristalline Diamantnadeln

Die Experimente an den Diamantnadeln (DNs) wurden vornehmlich zur Untersuchung einer möglichen photosensitiven FE vorgenommen. Insbesondere erschien das Material nach den in Abschnitt 2.4 diskutierten Aspekten interessant für die PFE. Zudem konnte bei früheren Versuchen mit derartigen Proben [327] eine starke Stromsättigung ähnlich wie bei p- oder hochresistiven n-Halbleitern sowie ein nicht-ohmscher Widerstand der DNs nachgewiesen werden, welcher mit einer Elektronenleitung auf der Diamantoberfläche in Verbindung gebracht wurde. In diesem Sättigungsbereich reagierte der Strom stark temperatursensitiv, sodass die Proben auch für eine photoverstärkte FE in Betracht kamen.

Am PFES-System wurden insbesondere zeitaufgelöste I_E -Messungen mit einem 2,5 GHz-Oszilloskop (Agilent Infiniium 54852A DSO), E -Werten oberhalb der FE-Schwelle und Bestrahlung mit dem OPO-Laser im $\hbar\omega$ -Bereich von 3,0-5,9 eV durchgeführt. Diese Untersuchungen sollten zum Bestimmen des Emissionsmechanismus beitragen. Dabei konnte tatsächlich eine starke Photosensitivität der DNs nachgewiesen werden. Auch bei kleineren Feldstärken wurde in diesem $\hbar\omega$ -Bereich ein Einfluss durch den Laser festgestellt, bei dem es sich um eine PFE handeln könnte. Jedoch wurde dieser Effekt von parasitärer PE aus dem metallischen Probenhalter überlagert, da es in diesem Experiment nicht möglich war, ausschließlich die wenige 10 μm -großen DNs zu beleuchten. Darüber hinaus war die Zeitauflösung für die Messung der Pulse durch den Aufbau auf 10 ns begrenzt. Auf Grund dieser Umstände und wegen einer recht begrenzten Anzahl von DN-Proben konnten keine quantitativen Messungen zur FE unter Laserbeleuchtung vorgenommen werden. Dennoch bleibt Diamant weiterhin ein interessantes Material für photoverstärkte FE und PFE.

An den DNs wurden jedoch zusätzlich ausführliche FE-Untersuchungen wegen der in Abschnitt 2.2.3 diskutierten Vorteile von Diamantfeldemittern durchgeführt [40, 41]. Die Proben erschienen für den Einsatz als reine FE-Kathoden attraktiv, da sie massive einkristalline Diamantspitzen mit hoher Reinheit und einer potentiell großen Feldüberhöhung darstellten und somit von höherer Qualität waren als üblicherweise untersuchte Diamantfeldemitter. So konnten in der Vergangenheit FE-Experimente wegen technisch begrenzter Herstellungsverfahren zumeist nur an defektreichen flachen Diamantfilmen oder -beschichtungen von Metall- oder Halbleiterspitzen durchgeführt werden. Von fundamentaler Bedeutung war bei den Messungen am PFES-System auch die Frage nach dem Transportmechanismus für das Nachliefern der Elektronen zum Emitter.

5.2.1 Herstellung, Charakterisierung und Messtechnik

Zur Synthese der DNs wurden polykristalline Diamantfilme an der Lomonossow-Universität Moskau in derselben PECVD-Kammer und mit einem ähnlichen Verfahren wie die Nanographite hergestellt (vergleiche Abschnitt 5.1). Der Unterschied der beiden Herstellungsmethoden besteht hauptsächlich in den Prozessparametern [305]: die Substrattemperatur beträgt ungefähr $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, das $\text{H}_2:\text{CH}_4$ -Verhältnis liegt bei etwa 8:96, der Gasdruck ist etwa $9,5\text{ kPa}$, das Gleichstromplasma wird bei 750 V gezündet und mit einer Stromdichte von $0,7\text{ A/cm}^2$ betrieben [328]. Zudem wird das Si(100)-Substrat, wie für die Nanographite, vor dem Prozess mit Diamantpulver versehen, um die Dichte der Keimbildungsprozesse auf der Oberfläche zu erhöhen. In dem 180 min langen Verfahren bildet sich auf dem Substrat ein Film, welcher aus vielen Diamanteinkristallen in einer polykristallinen C-Matrix besteht. Die Diamanten besitzen etwa die Form einer quadratischen Pyramide, welche senkrecht auf der Spitze stehend in der Matrix angeordnet sind. Die Matrix besitzt eine geringere Widerstandsfähigkeit gegen Oxidationsprozesse als Diamant, sodass sie zum Freilegen der Einkristalle durch Heizen an Luft bei etwa $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ entfernt werden kann.

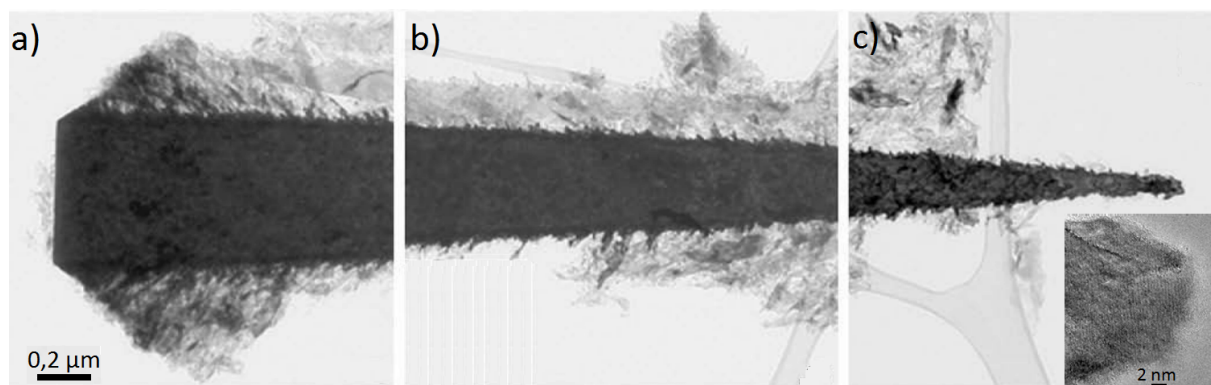


Abbildung 63: Unterer Teil (a), Mitte (b) und Spitze (c) einer Diamantnadel aufgenommen mit einem Transmissionselektronenmikroskop (TEM). Das in (c) eingesetzte Bild zeigt eine TEM-Detailaufnahme der Spitze. (Adaptiert aus [328].)

Die resultierenden DNs (Abbildung 63) haben eine Länge von bis zu $\sim 100\text{ }\mu\text{m}$ sowie einen Durchmesser von $\sim 1\text{ }\mu\text{m}$ an der Basis und $4\text{--}20\text{ nm}$ an der Spitze. Die Basisseite besitzt eine (100)-Oberfläche, während die Seitenflächen (110)-orientiert sind. Die Aufnahmen in Abbildung 63 zeigen schuppenartige Rückstände mit sp^2 -Anteilen auf der Nadeloberfläche, welche sich aber durch weiteres Ausheizen entfernen lassen. Das Innere der DN ist dagegen ein Einkristall mit hoher Reinheit und einer geringen Defektdichte [328].

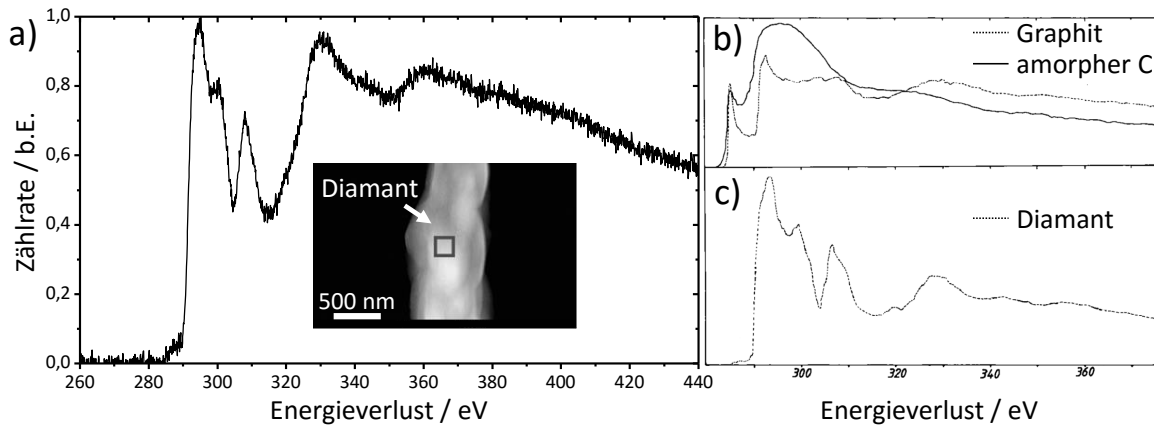


Abbildung 64: Messergebnisse der Elektronenenergieverlustspektroskopie an C-basierten Materialien im Bereich der K-Kante. Spektrum für eine Diamantnadel (a) und Referenzdaten für Graphit und amorphen Kohlenstoff (b) sowie für Diamant (c). In allen Graphen wurde ein Untergrund von der Zählrate abgezogen. Das in (a) eingesetzte elektronenmikroskopische Bild zeigt die Stelle des Diamanten, an der das Spektrum aufgenommen wurde (graues Quadrat). Die eigentliche Spitze ist nicht zu sehen. (Daten in (a) mit Genehmigung von V. I. Kleshch, (b) und (c) adaptiert aus [329].)

Mit Hilfe von Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS²⁰) kann die Zusammensetzung des Inneren der DN überprüft werden. Dazu wurde eine DN an einer verhältnismäßig dicken Stelle auf der Hauptachse mit einem Elektronenstrahl einer Energie von 300 keV und einer Ortsauflösung < 1 nm beschossen. Das resultierende Energieverlustspektrum in Abbildung 64 (a) weist deutliche Unterschiede zu dem von Graphit oder a-C in (b) auf und stimmt dagegen sehr gut mit dem von Diamant in (c) überein. Die für den Diamant charakteristischen Maxima stammen hauptsächlich von elektronischen Übergängen vom 1s-Niveau zu den σ^* -Zuständen. Im Vergleich dazu besitzen die Spektren des Graphits und des a-C zusätzlich ein Maximum, das etwa 5 eV unterhalb des energetisch niedrigsten von Diamant liegt. Dieses Maximum resultiert aus elektronischen Anregungen vom 1s-Niveau in π^* -Zustände (siehe beispielsweise [331]), welche beim Diamant nicht existieren.

Obwohl beim Herstellungsprozess keine Dotierung der DN beabsichtigt ist, kann von leichten Verunreinigungen mit H, N, O, Si sowie weiteren in das PECVD-Verfahren involvierten Elementen ausgegangen werden. Von diesen Elementen ist nur N ein klassisches Dotierungsatom, welches auf Grund seiner hohen Ionisierungsenergie bei Raumtemperatur nicht entscheidend zur Leitfähigkeit beitragen kann (vergleiche auch Abschnitte 2.1.2

²⁰Von engl. *electron energy loss spectroscopy*. Dabei wird die Probe mit Elektronen einer Energie im Bereich von 10 keV bis zu einigen 100 keV bestrahlt und unter anderem der Energieverlust durch inelastische Wechselwirkung mit Valenz- und Rumpfelektronen gemessen. Die Streuung an den Atomkernen ist dagegen in guter Näherung ein elastischer Prozess. (Siehe beispielsweise auch [330].)

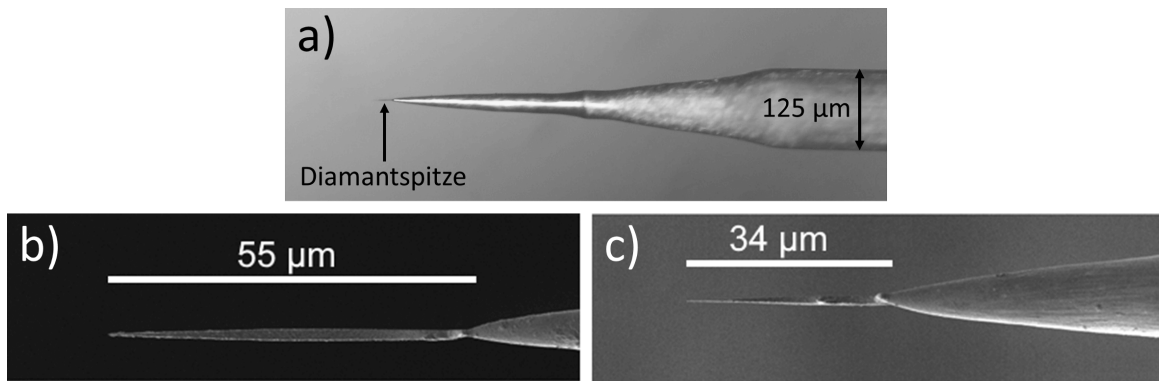


Abbildung 65: Diamantspitzen auf Wolframnadeln. Lichtmikroskopisches Übersichtsbild (a) sowie Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme von DN_1 (b) und DN_2 (c).

und 2.2.3). Dagegen kann eine unbeabsichtigte Dotierung mit B oder P ausgeschlossen werden. Zudem ist wegen der hohen Ordnung der C-Atome im Innern ein Elektronentransport über Defektstellen unwahrscheinlich. Daher ist zu vermuten, dass Elektronen in den DNs fast ausschließlich über deren Oberflächenleitfähigkeit beweglich sind [327].

Zur Untersuchung der FE-Eigenschaften wurden die DNs an der Lomonossow-Universität Moskau in einem REM mit Hilfe eines Mikromanipulators in Kontakt zu der Spitze einer W-Nadel gebracht und mit einem Strahl aus W-Atomen stoffschlüssig gefügt. Abbildung 65 (a) zeigt eine auf diese Weise präparierte Probe. Die beiden mit dem PFES-System untersuchten DNs sind in Abbildung 65 (b) und (c) zu sehen. Sie besitzen eine Länge von $55\ \mu\text{m}$ (DN_1) und $34\ \mu\text{m}$ (DN_2).

Vor den Messungen im PFES-System wurden die DNs mit ortsaufgelöster Raman-Spektroskopie²¹ charakterisiert, welche ebenfalls ein nützliches Instrument zur Bestimmung der Bindungstypen in C-basierten Proben darstellt [330]. Zudem ist die Informationstiefe geringer als bei den obigen EELS-Untersuchungen, sodass eine oberflächensensitivere Messung möglich ist. Der einfallende Lichtstrahl hatte eine Wellenlänge von $473\ \text{nm}$ und eine Fokusgröße von etwa $1\ \mu\text{m}$. Spektren wurden an fünf verschiedenen Stellen nahe der Nadelspitze aufgenommen, welche in Abbildung 66 (a) im Falle von DN_2 gekennzeichnet sind. Dabei liegt die Stelle 1 direkt an der Spitze während die mit den höheren Num-

²¹Bei Raman-Spektroskopie wird eine Probe mit monochromatischem Licht beleuchtet. Das Spektrum des an den Atomen oder Molekülen der Probe gestreuten Lichts kann neben dem primären Maximum bei der eingestrahnten Frequenz symmetrisch darum angeordnete weitere Maxima aufweisen. Der Frequenzunterschied (Raman-Verschiebung) zum primären Maximum ist charakteristisch für das Material und stammt aus der Energieabgabe (Raman-Stokes-Streuung) oder -aufnahme (Anti-Raman-Stokes-Streuung) etwa durch Rotations- oder Vibrationszuständen bei Molekülen sowie Phonon-Prozessen in Festkörpern. (Siehe beispielsweise auch [330].)

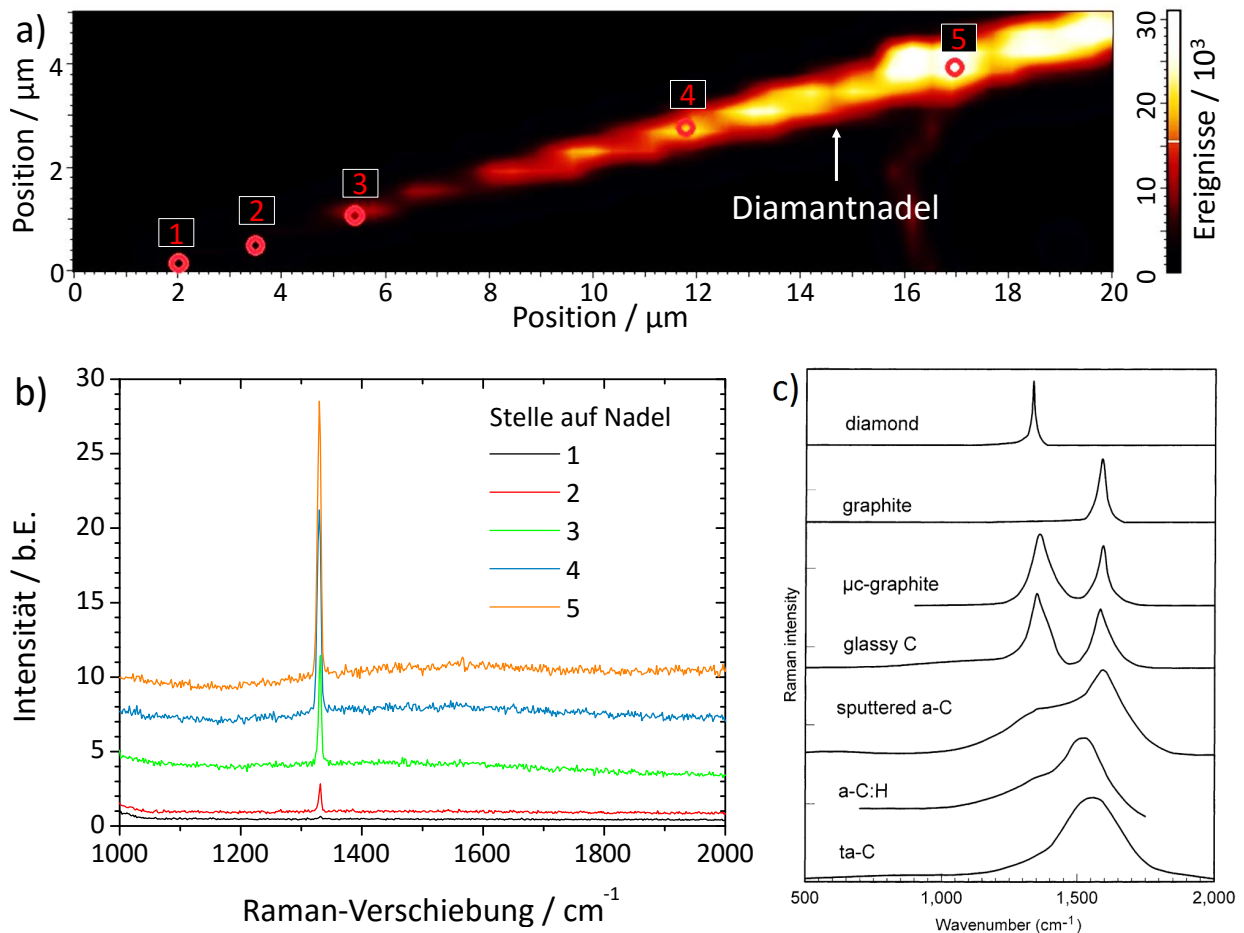


Abbildung 66: Daten zur Raman-Spektroskopie an DN₂ vor den Feldemissionsmessungen. Ortsaufgelöstes Übersichtsbild des Bereichs nahe der Nadelspitze mit fünf eingezeichneten Stellen (a), an denen die Raman-Spektren (b) gemessen wurden. (Daten mit Genehmigung von V. I. Kleshch.) Referenzdaten für verschiedene Erscheinungsformen des C (c). (Aus [332].) Dabei ist μ-graphite: feinkristallines Graphit, glassy C: Glaskohlenstoff, a-C(:H): amorpher Kohlenstoff (mit H-Absättigung) und ta-C: tetraedrischer a-C.

mern in zunehmender Entfernung von bis zu 15,4 μm davon an breiteren Stellen der Nadel positioniert sind. Die an diesen Stellen gemessenen Raman-Spektren in Abbildung 66 (b) zeigen ein einzelnes scharfes Maximum und sind in guter Übereinstimmung mit dem Referenzspektrum von Diamant in Abbildung 66 (c). Die Raman-Verschiebung des Maximums von 1329-1332 cm⁻¹ entspricht dem Literaturwert von 1332 cm⁻¹ [332] recht genau. Die von Stelle 1 bis 5 steigende Intensität der Spektren ist ein Resultat der zunehmenden Menge an bestrahltem Material. Dennoch ist das typische Raman-Spektrum von Diamant selbst an der Spitze der Nadel noch zu erahnen. Die leichte Welligkeit der Spektren an Stelle 3 bis 5 im weiten Bereich um 1600 cm⁻¹ ist möglicherweise ein Hinweis auf leichte sp²-Rückstände an der Nadeloberfläche.

Die Proben wurden jeweils mit einer Schraubklemme auf einem metallischen Halter befestigt und in das PFES-System eingeschleust. Für ein definiertes elektrisches Feld wurde als Gate ein hexagonales Netz mit einer Gitterkonstante von $254\ \mu\text{m}$ gewählt. Die Nadeln wurden in der Mitte des zentralen Lochs des Gitters und im Fokus des Spektrometers platziert. Der Abstand Δz zwischen dem Gate und der Nadel betrug etwa $300\ \mu\text{m}$ für DN_1 und $400\ \mu\text{m}$ für DN_2 . Für die Elektronenspektroskopie wurde eine Vorspannung von $-92\ \text{V}$ an die Kathode angelegt. Um eine schnelle Datenaufnahme zu erreichen, wurde das Spektrometer im PSS-Modus mit einer Belichtungszeit von $1\ \text{s}$ betrieben.

5.2.2 Ergebnisse und Diskussion

Nach vorsichtigem Prozessieren von DN_1 mit einem FE-Strom von etwa $5\ \text{nA}$ konnten noch keine stabilen FE-Ströme gemessen werden. Daher wurde eine Reinigung mit dem OPO-Laser mit 50 Pulsen, einer Pulsenergie von $\sim 100\ \mu\text{J}$ und einer Fokusgröße von $1\ \text{mm}$ durchgeführt. Dabei wurde eine Photonenenergie von $5,90\ \text{eV}$ gewählt, um eine möglichst niedrige Eindringtiefe und damit eine hohe Energiedichte der Laserstrahlung in der DN zu erzielen. Anschließend konnten reproduzierbare I_E - U -Kurven wie in Abbildung 67 aufgenommen werden. Die Kennlinie zeigt eine Einsatzspannung U_{ein} von $1350\ \text{V}$ für einen Emissionsstrom von $1\ \text{nA}$, woraus sich eine makroskopische Einsatzfeldstärke von $E_{ein} \approx U_{ein}/\Delta z = 4,5\ \text{MV/m}$ ergibt. Für höhere U -Werte steigt I_E bis auf etwa $5,3\ \text{nA}$ bei $1,8\ \text{kV}$ an. Der FE-Strom weist dabei relativ geringe Schwankungen auf. Auffällig ist jedoch der leichte Sprung des Stroms beim Hochfahren der Spannung bei etwa $1,4\ \text{kV}$ um etwa $0,2\ \text{nA}$. Oberhalb des Sprungs erscheint die Kurve weniger stabil, bis bei Strömen um $3,5\ \text{nA}$ die Fluktuationen verschwinden. Beim Herunterfahren der Spannung verhält sich die Kennlinie sehr glatt und ist unterhalb von $1,4\ \text{kV}$ fast deckungsgleich mit der Kurve beim Hochfahren. Daher sind die Schwankungen vermutlich auf adsorbierte Moleküle am Emitter zurückzuführen, welche bei höheren Strömen durch thermische Energie entfernt wurden.

Bemerkenswert erscheint die Messkurve jedoch als FN-Graph (Einsatz in Abbildung 67), welcher sich erwartungsgemäß stark von denen metallischer Feldemitter unterscheidet. Das Verhalten scheint auf den ersten Blick auch nicht dem von Halbleitern zu entsprechen. Statt eines linearen Verhaltens oder einer offensichtlichen Sättigung ist die Kurve mit fallendem $1/U$ nach oben gebogen. Daher wurde hier auf eine Abschätzung des Feldüberhöhungsfaktors β sowie der effektiv emittierenden Fläche S verzichtet. Ähnliche Kennlinien wurden

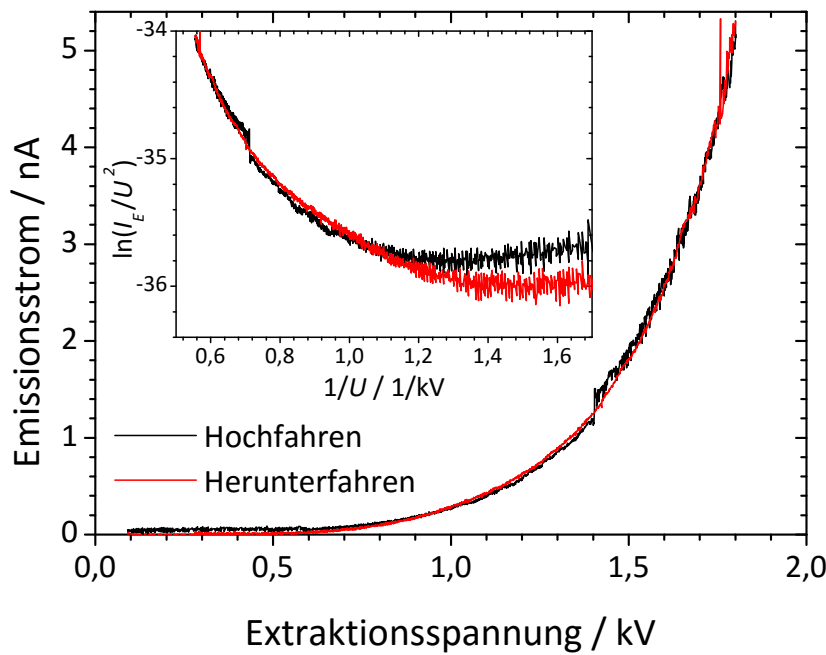


Abbildung 67: Emissionsstrom I_E aus DN_1 beim Hoch- und anschließendem Herunterfahren der Extraktionsspannung U mit zugehörigem Fowler-Nordheim-Graphen.

aber bereits an Halbleiterspitzen gemessen [82, 333, 334]. Das Fehlen eines linearen Bereichs wurde damit erklärt, dass sich der Emittor bereits bei den niedrigsten messbaren I_E -Werten in Sättigung befand [333]. Ein solcher Fall scheint auch hier vorzuliegen, was auf eine geringe Leitfähigkeit der Probe hindeutet. Dagegen kann die nach oben gebogene Form bei höheren I_E -Werten möglicherweise mit einer Generierung zusätzlicher Ladungsträger durch das Eindringen des elektrischen Feldes in den Emittor (vergleiche Abschnitt 2.2.2) erklärt werden. Dementsprechend erscheint das Emissionsverhalten von DN_1 ähnlich wie das von p- oder hochresistiven n-Halbleitern. Diese Beobachtung ist bemerkenswert, da eine derartige Stromsättigung fast ausschließlich bei Feldemittern beobachtet wird, welche in subtraktiven Verfahren aus hochreinen Kristallen geätzt wurden (siehe auch Kapitel 6), da ansonsten der Sättigungseffekt häufig durch Leckströme auf Grund von Defekten und Verunreinigungen verschmiert wird [335].

Auf Grund dieser Eigenschaften der I_E - U -Kennlinie ist es naheliegend, dass der Widerstand der Probe die FE begrenzt und die Stromstabilität begünstigt. Daher wird ein Spannungsabfall ΔU über dem Emittor erwartet, welcher direkt über die energetische Lage des Elektronenspektrums bestimmt werden kann. Dazu wurde das Spektrometer mit einer großen Passenergie von 40 eV, einer Eintrittsspaltbreite von 7 mm und einer offenen Iris betrieben, um eine hohe Sensitivität zu erhalten. Daraus resultiert eine relativ niedrige Auflösung von etwa 0,82 eV, welche jedoch für eine hinreichend genaue Bestimmung von ΔU ausreichte. Ein repräsentatives Spektrum ist in Abbildung 68 (a) dargestellt, welches erwartungsgemäß durch ΔU gegenüber der Fermi-Kante W_F der Kathodenseite

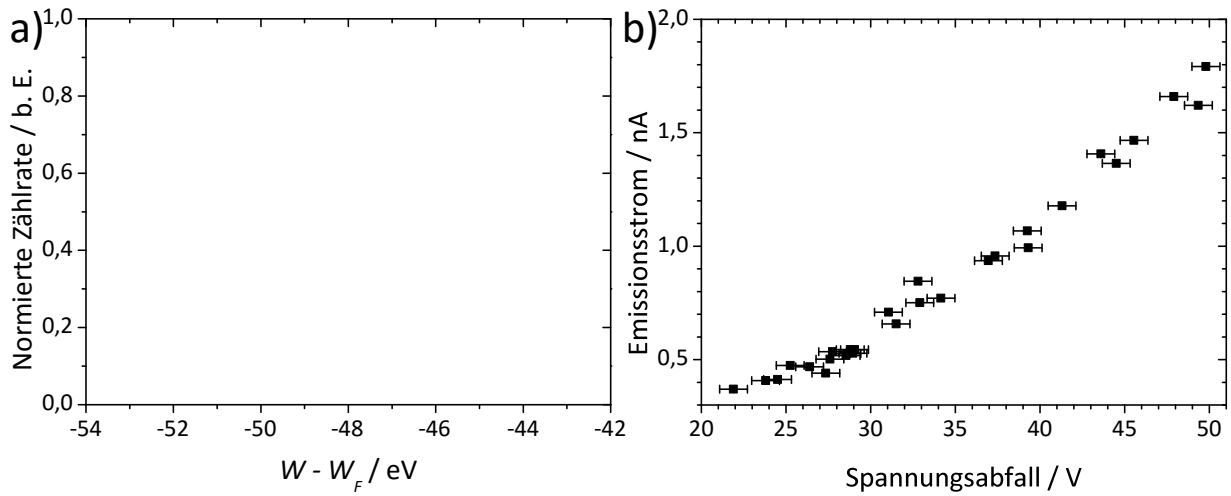


Abbildung 68: Ergebnisse elektronenspektroskopischer Untersuchungen der Feldemission aus DN_1 . Spektrum bei 1,26 kV und 1,47 nA (a). Dabei wurde die Fermi-Energie W_F der Kathodenseite von der Energieskala W subtrahiert. Emissionsstrom I_E als Funktion des Spannungsabfalls über dem Emitter (b).

zu niedrigeren Energien verschoben erscheint. Darüber hinaus weist es die für FE typische asymmetrische Form auf, besitzt aber mitunter auf Grund der geringen Auflösung eine große Halbwertbreite von etwa 1,9 eV. Obwohl das Spektrum nicht der FN-Theorie gehorcht, kann seine spektrale Lage dennoch für eine Analyse benutzt werden.

Dazu wurde ΔU für alle gemessenen Spektren über die Differenz zwischen W_F und der Stelle der höherenergetischen Flanke mit der größten Steigung bestimmt. Das Ergebnis ist in Abbildung 68 (b) zu sehen, wo die zugehörigen I_E -Werte gegen ΔU aufgetragen sind. Der Kehrwert der Steigung dieser Kurve ergibt den differentiellen Widerstand der DN, welcher offenbar eine nicht-ohmsche Charakteristik aufweist. Dabei fällt der Widerstand im I_E -Bereich zwischen 0,37 nA und 1,79 nA von 59 G Ω auf 28 G Ω . Erwartungsgemäß erklärt der Spannungsabfall den Charakter der I_E - U -Kurve aber nicht, wie Abbildung 69 zeigt. Dort ist die Kurve beim Herunterfahren der angelegten Spannung aus Abbildung 67 zusätzlich gegen die effektive Potentialdifferenz $U_{eff} = U - \Delta U$ zwischen der Diamantnadelspitze und dem Gate aufgetragen. Die Daten von ΔU wurden durch Approximation der Kurve in Abbildung 68 (b) mit einer Exponentialfunktion und teilweise durch Extrapolation bestimmt. Offenbar wird die I_E - U -Kurve durch diese Korrektur hauptsächlich verschoben, während sich die Form nur unwesentlich ändert. Vielmehr können weitere Faktoren wie die Reduzierung des Feldeindringens durch die erhöhte Leitfähigkeit sowie die damit verbundene Veränderung des effektiven Feldüberhöhungsfaktors eine Rolle spielen. Dennoch besitzen diese gebogene Form des FN-Graphen und der Abfall des Widerstands vermutlich

denselben Ursprung. Der für den Widerstand vorliegende Leitungsmechanismus kann hier jedoch nicht aufgeklärt werden, da der Emitter sich bereits bei der Einsatzfeldstärke im Übergangsbereich zwischen der Sättigungsregion und dem gebogenen Verhalten befand. Dadurch ist die Charakteristik vermutlich auf Grund eines Zusammenspiels verschiedener Effekte beeinflusst. Aber es ist durchaus anzunehmen, dass der Elektronentransport über die Oberfläche erfolgte und möglicherweise mit leichten sp^2 -Rückständen verknüpft ist. Weitere Untersuchungen an DN_1 insbesondere bei höheren Strömen waren nicht möglich, da die Probe auf Grund einer mangelhaften Adhäsion zwischen der DN und der W-Nadel unbrauchbar wurde.

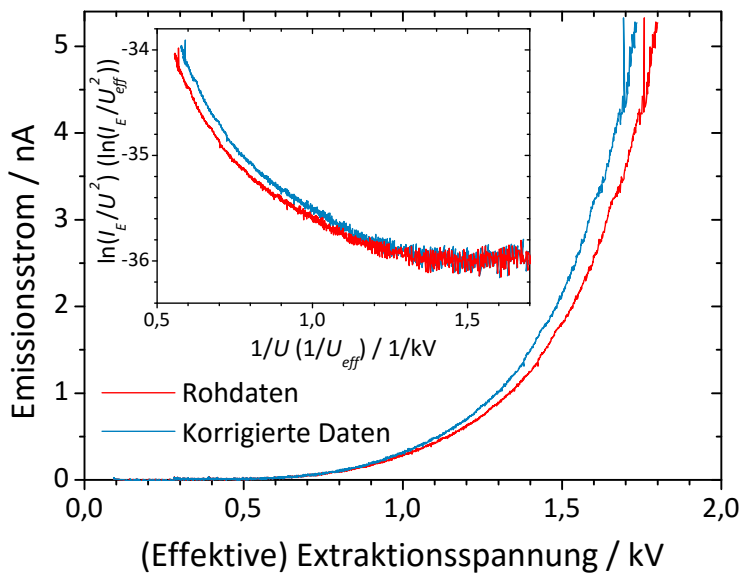


Abbildung 69: Emissionsstrom I_E aus DN_1 aufgetragen gegen die angelegte U sowie die effektive Extraktionsspannung U_{eff} mit zugehöriger Darstellung in Fowler-Nordheim-Koordinaten. Die Rohdaten sind dieselben wie in Abbildung 67 für das Herunterfahren der Spannung.

Derartige sp^2 -Rückstände auf der DN-Oberfläche können vermutlich dafür genutzt werden, um die Stromtragfähigkeit zu erhöhen, wie die im Folgenden präsentierten Messergebnisse zu DN_2 zeigen. So erfolgte während des Konditionierens dieser Probe bei 365 V ein abrupter Stromanstieg von etwa 20 pA auf über 100 nA, wie in Abbildung 70 zu sehen. Beim anschließenden Herunterfahren der Spannung ergab sich eine irreversibel veränderte Kennlinie. Eine weitere Konditionierung mit hohen Strömen bis zu 8 μ A zeigte eine sukzessive Reduzierung von U_{ein} und eine Erhöhung von I_E , ehe reproduzierbare Kennlinien aufgenommen werden konnten.

Bei den anschließenden Messungen konnten bemerkenswerte Eigenschaften der FE aus DN_2 beobachtet werden (siehe unten). Daher wurde nach Abschluss aller Untersuchungen im PFES-System eine erneute Charakterisierung der Probe mittels Raman-Spektroskopie, EELS und TEM durchgeführt, welche hier für eine erleichterte Interpretation der FE-Ergebnisse zuerst diskutiert wird.

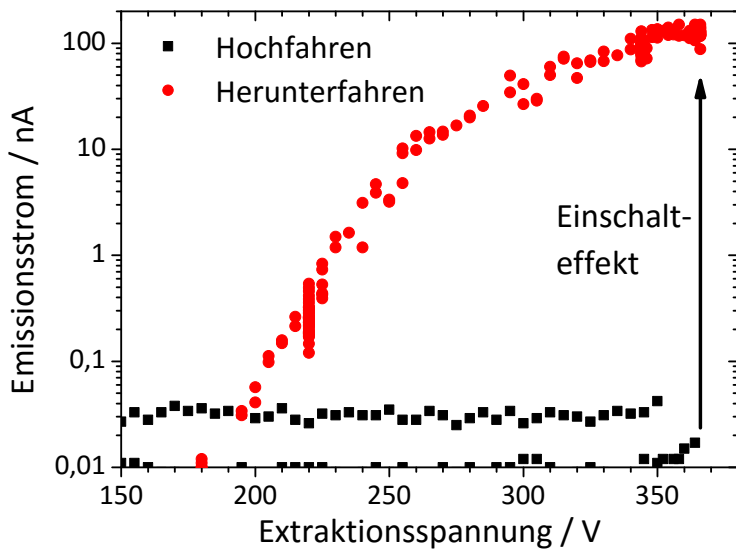


Abbildung 70: Strom-Spannungskurve beim Konditionieren von DN_2 . Der variierende Untergrund beim Hochfahren der Spannung unterhalb von 350 V ist Resultat eines Aufladungseffekts.

Die Raman-Spektroskopie wurde an fünf ähnlichen Stellen und mit den gleichen Einstellungen wie vor den FE-Untersuchungen vorgenommen (Abbildung 71 (a)). An diesen Stellen ergaben sich gegenüber den Spektren in Abbildung 66 (b) stark veränderte Messergebnisse, wie in Abbildung 71 (b) zu sehen. An den Stellen 3 bis 5 (Entfernung zur Spitze circa $3,2\text{-}12,9\ \mu\text{m}$) hat sich offenbar neben dem Diamant-Maximum bei etwa $1332\ \text{cm}^{-1}$ ein weiteres, breites Maximum gebildet hat, welches über seine energetische Lage um etwa $1550\ \text{cm}^{-1}$ und bei Vergleich mit den Referenzdaten in Abbildung 66 (c) als a-C oder tetraedrischer a-C identifiziert werden kann [330, 336]. Des Weiteren nimmt das Diamant-Maximum bei Annäherung an die Nadelspitze relativ zu dem des a-C ab und ist an Stelle 2 in einer Entfernung von circa $1,5\ \mu\text{m}$ zur Spitze komplett verschwunden. An dieser Stelle sind zwei verhältnismäßig breite Maxima bei etwa $1360\ \text{cm}^{-1}$ und $1585\ \text{cm}^{-1}$ zu sehen. Während das rechte Maximum auch bei einkristallinem Graphit auftritt, wird das linke durch ungeordnete Atome hervorgerufen. Daher ist dies ein Nachweis für die Bildung von a-C, feinkristallinem Graphit und eventuell Glaskohlenstoff. Die Entstehung von Glaskohlenstoff ist jedoch ob seiner komplexen Struktur unwahrscheinlich. Dagegen war an Stelle 1 wegen des schwachen Messsignals keine Struktur im Spektrum erkennbar, was dennoch ein Hinweis auf eine Reduzierung des Diamantanteils an der Spitze sein könnte.

Diese Ergebnisse konnten mit EELS erhärtet werden, welche wieder mit einer Elektronenenergie von 300 keV und einer Ortsauflösung $< 1\ \text{nm}$ durchgeführt wurde. Die Spektren in Abbildung 72 (a) wurden in einer Entfernung von etwa $0,4\text{-}0,5\ \mu\text{m}$ von der Spitze auf der Hauptachse sowie am Rand von DN_2 aufgezeichnet, wie in Abbildung 72 (b) zu sehen. Alle Spektren weisen die Signatur von a-C auf, da sie sowohl das Maximum an der niederenergetischen Flanke (Übergang $1s \rightarrow \pi^*$) als auch das breite Maximum etwa 10 eV

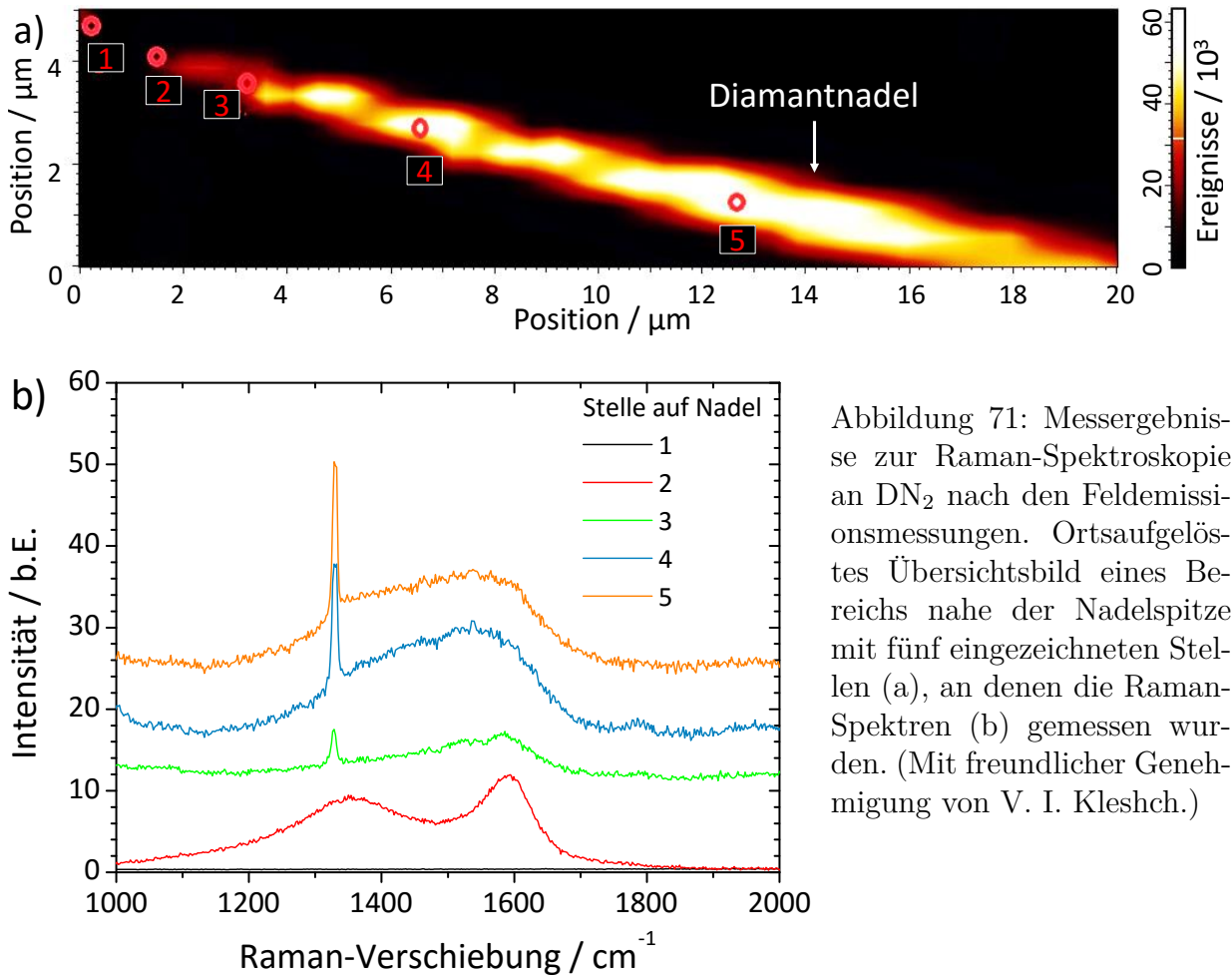


Abbildung 71: Messergebnisse zur Raman-Spektroskopie an DN_2 nach den Feldemissionsmessungen. Ortsaufgelöstes Übersichtsbild eines Bereichs nahe der Nadelspitze mit fünf eingezeichneten Stellen (a), an denen die Raman-Spektren (b) gemessen wurden. (Mit freundlicher Genehmigung von V. I. Kleshch.)

darüber zeigen (vergleiche Abbildung 64 (b)). Während die beiden Messungen am Rand der Nadel ausschließlich a-C-Anteile zeigen, lässt die in der Mitte zusätzlich Hinweise auf Diamant erkennen. Letzteres ist durch die relativ hohe Informationstiefe des Messverfahrens begründet.

Diese Analyse kann mit den TEM-Bildern der Spitze weiter vertieft werden. Die Übersichtsaufnahme in Abbildung 73 (a) zeigt, dass die Nadel an der Spitze von einer etwa 5 nm dicken Schicht umhüllt ist, welche heller erscheint als das übrige Material im Inneren. Diese Schicht besitzt einen circa 80 nm langen Ausläufer vorne an der Spitze, welcher durch eine ungefähr 3 nm schmale Verjüngung in zwei Teile separiert ist, wie in Abbildung 73 (b) zu sehen. Die beiden Teile besitzen Längen von etwa 30 nm und 40 nm und Durchmesser von 10 nm respektive 7 nm. Auffällig ist, dass der vordere Teil durch die Verjüngung sehr schwach an die Nadel gekoppelt ist und daher sogar im stark schwingungsgedämpften TEM sichtbar vibriert. Zudem ist auf diesem vorderen Teil noch ein weiteres Objekt mit

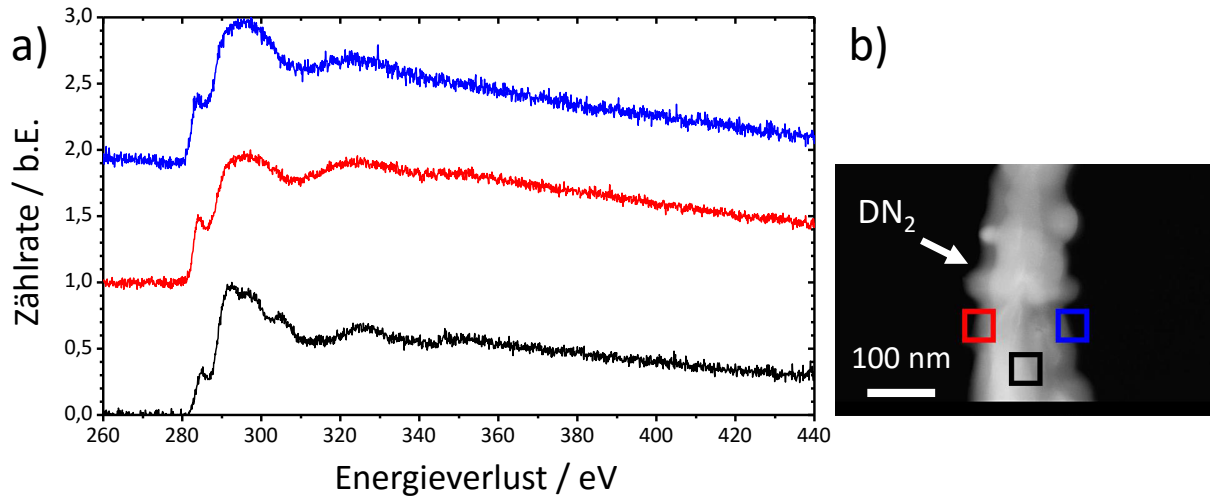


Abbildung 72: Messergebnisse der Elektronenenergieverlustspektroskopie an DN_2 nach den FE-Messungen im Energiebereich der K-Kante von Kohlenstoff. Spektren (a) gemessen an den im Übersichtsbild (b) eingezeichneten Stellen (Quadrate entsprechender Farbe). Die Spitze ist in (b) nicht zu sehen. (Daten mit Genehmigung von V. I. Kleshch.)

einer Länge und Breite von wenigen nm zu erahnen, welches ob der Vibrationen jedoch nur undeutlich erkennbar ist. Die helle Erscheinung der Schicht und ihres Ausläufers deutet auf eine schwächere Absorption hin, welche durch eine reduzierte Dichte im Vergleich zum Inneren der DN zu erklären ist. In Hinblick auf obige Ergebnisse handelt es sich daher bei der äußeren Schicht um a-C mit Graphitanteilen, während das Innere der Nadel vermutlich Diamant ist.

In Anbetracht der Raman-, EELS- und TEM-Ergebnisse lässt sich folgern, dass sich während der FE-Konditionierung von DN_2 eine a-C-Schicht einer Dicke von wenigen nm und graphitische Spuren an der Spitze gebildet haben. Dies ist auf eine starke Erwärmung der Spitze durch den FE-Strom zurückzuführen, welche zu einer Transformation der Diamantoberfläche geführt hat. So reicht eine Temperatur von 1350°C aus, um synthetische Diamantfilme im Vakuum zu Graphit und a-C umzuwandeln [122]. Die Initialzündung dazu war höchstwahrscheinlich der in Abbildung 70 gezeigte Einschalteneffekt, welcher eine gewisse Ähnlichkeit zu den im MIV-Modell beschriebenen Phänomenen besitzt (vergleiche Abschnitt 2.2.3). Der Effekt wurde vermutlich durch geringe sp^2 -Rückstände auf der DN-Oberfläche ermöglicht. Zudem legen die Ergebnisse nahe, dass während des Prozesses ein Temperaturgradient in DN_2 vorhanden war, da der Diamantanteil mit steigendem Abstand vom Emitter zunimmt. Möglicherweise führten die großen Stromdichten und die damit verbundenen höheren Temperaturen an der Spitze der Nadel zu einer verstärkten

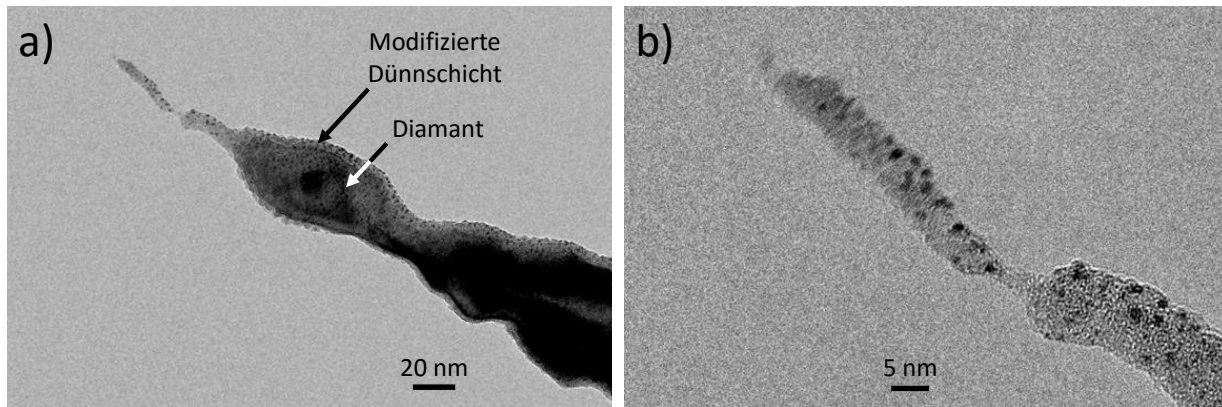


Abbildung 73: Aufnahmen der Spitze von DN₂ mit einem Transmissionsrasterelektronenmikroskop (TEM) nach den Feldemissionsuntersuchungen. Übersicht (a) und vergrößertes Bild der Spitze (b). Die schwarzen Punkte stammen von einer unwillkürlichen Abscheidung von Pt-Partikeln beim Transfer zum TEM. Die Unschärfe in (b) wurde durch eine leichte Vibration der Spitze verursacht. (Mit Genehmigung von V. I. Kleshch.)

Bildung von Graphit, während sich bei niedrigeren Temperaturen in größerem Abstand von der Spitze hauptsächlich a-C formiert hat.

Durch die Bildung von sp²-Anteilen wurde die Leitfähigkeit der Nadel stark erhöht. So besitzt polykristallines Graphit bei Raumtemperatur einen niedrigen elektrischen Widerstand um 10⁻³ Ωcm [337]. Der elektrische Widerstand von a-C variiert hingegen in einem großen Bereich von 10²-10¹⁶ Ωcm je nach Herstellungsverfahren, kann aber beispielsweise durch N-Dotierung auf unter 10 Ωcm reduziert werden [338–340]. Dazu könnte die Leitfähigkeit durch den Einfluss von Zuständen auf der Oberfläche erhöht sein, da diese im Verhältnis zum Volumen groß ist. Dementsprechend können die Graphit- und a-C-Anteile als Leitungschanäle für den Ladungstransport zur Diamantspitze dienen und als eigentliche Feldemitter fungieren. Diese Interpretation ist sehr ähnlich zu dem Modell der FE aus graphitischen Leitungschanälen in Diamantschichten (vergleiche Abschnitt 2.2.3).

Nach dem Konditionieren mit FE-Strom (siehe oben) konnten vollständig reproduzierbare $I_E(E)$ -Kurven wie in Abbildung 74 aufgenommen werden. Dabei wurde die elektrische Feldstärke über die Näherung $E \approx U/\Delta z$ berechnet. Die Einsatzfeldstärke für einen FE-Strom von 1 nA liegt bei einem extrem niedrigen Wert von 0,25 MV/m, welcher bei einer Extraktionsspannung von 100 V vorlag. Diese im Vergleich zu DN₁ deutlich niedrigere Einsatzfeldstärke lässt sich möglicherweise durch Unterschiede in der Geometrie der DN erklären. Für höhere E -Werte ist ein glatter Kurvenverlauf sichtbar, der sein Maximum bei einem recht hohen Strom von 7,7 μA und einer elektrischen Feldstärke von nur 0,56 MV/m

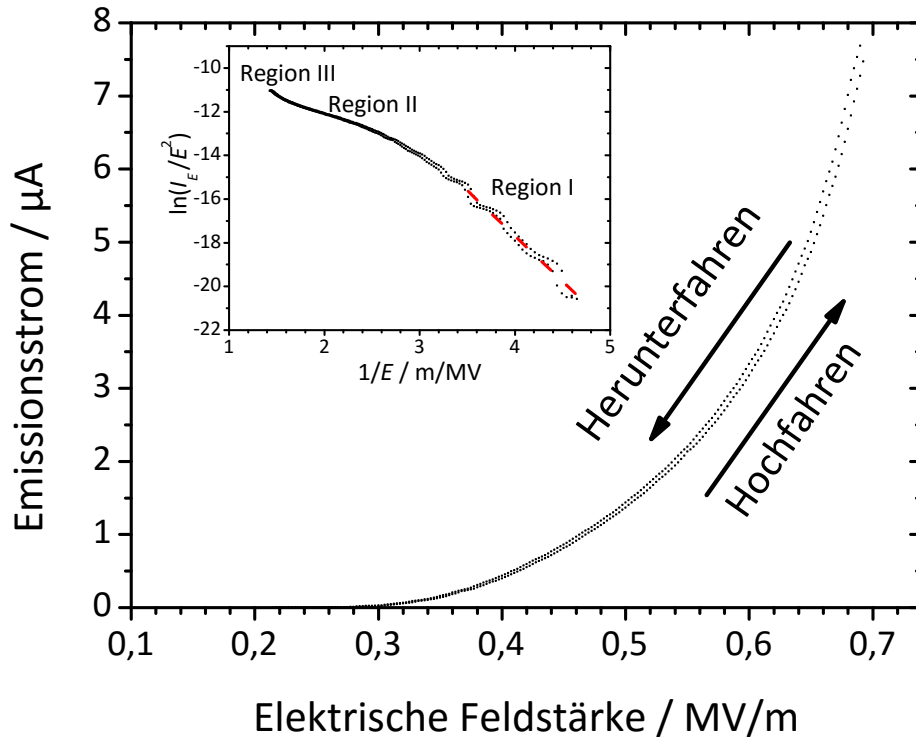


Abbildung 74: Feldemissionsstrom I_E aus DN_2 beim Herunter- und anschließendem Hochfahren der elektrischen Feldstärke E . Der eingesetzte Graph zeigt dieselben Daten in Fowler-Nordheim-Darstellung mit Regressionsgerade (rote gestrichelte Linie).

($U = 276 \text{ V}$) erreicht. Des Weiteren weist die Kurve eine reproduzierbare leichte Hysterese auf, bei der die Messwerte beim Hochfahren von E etwas höher liegen als beim Herunterfahren. Auf einen Test der absoluten Maximalstromwerte wurde hier verzichtet, um die oben diskutierten Untersuchungen mit TEM, EELS und Raman-Spektroskopie durchführen zu können.

Die Messdaten in FN-Koordinaten (Einsatz in Abbildung 74) zeigen deutliche Unterschiede zu DN_1 und weisen zwei bemerkenswerte Merkmale auf. Zum einen ist eine Oszillation insbesondere für kleine Ströme deutlich sichtbar, welche weiter unten genauer diskutiert wird. Zum anderen lässt sich die Kurve ähnlich wie bei der FE aus Halbleitern abhängig von I_E in drei Regionen gliedern: eine mit einem relativ steilen I_E -Anstieg unterhalb von 10 nA (Region I), gefolgt von einer mit einem abflachenden Verlauf bei mittleren I_E -Werten bis etwa $2 \mu\text{A}$ (Region II) und eine mit einer nach oben gebogenen Charakteristik bei noch größeren Strom- und Spannungswerten (Region III).

Diese Form des FN-Graphen zeigt, dass die emittierende sp^2 -Oberflächenschicht halbleitende Eigenschaften besitzen könnte. Der abgesehen von der leichten Oszillation nahezu

lineare Verlauf in Region I deutet auf eine durch den Tunnelstrom am Vakuum-Nadelspitze-Übergang begrenzte Emission hin. Das Abflachen der Kurve in Region II ist vermutlich, wie bei p- oder hochresistiven n-Halbleitern, das Resultat einer Limitierung des Elektromennachschubs wegen eines sperrenden pn-Übergangs am Emitter. Der gekrümmte Kurvenverlauf in Region III ist, wie bei DN_1 , ein Zeichen für eine Generierung zusätzlicher Ladungsträger.

Gemäß der FN-Theorie wurde in Region I eine Gerade eingepasst. Aus der Steigung und dem Ordinatenabschnitt der Regressionsgeraden ergeben sich mit den Gleichungen (37) und (38) Werte von $\beta \approx 1,8 \cdot 10^4$ und $S \approx 3600 \text{ nm}^2$, welche in Anbetracht der Geometrie der Nadel zu hoch liegen und zeigen, dass sich der Emitter nicht mit der FN-Theorie beschreiben lässt. Auch in Region II und III ist eine derartige Analyse unzulässig, da hier das Emissionsverhalten keineswegs metallartig ist.

Am bemerkenswertesten ist allerdings die Oszillation der Messkurve. Abbildung 75 zeigt vier weitere repräsentative I_E - U -Messkurven, welche nahezu deckungsgleich erscheinen und bei genauer Betrachtung ebenfalls die leichte, periodisch auftretende Abflachung aufweisen. Diese Abflachung tritt in allen Messungen bei denselben U -Werten und mit einer Periode von etwa $7,8 \pm 0,1 \text{ V}$ auf (Pfeile). Deutlicher zu erkennen sind diese Stufen in den Ableitungen dI_E/dU der Messkurven in Abbildung 75 (b), welche den erwarteten periodischen Verlauf mit ausgeprägten Minima an den flachen Stellen der I_E - U -Kennlinie aufweisen. Es sind 22 Stufen bis zum maximal angelegten U -Wert von 276 V identifizierbar, welche in der gemittelten Kurve mitunter noch klarer erscheinen. Zusätzlich zeigen die Oszillationen mit steigendem I_E und U eine wachsende Ausprägung, besitzen aber relativ zum Emissionsstrom eine nahezu konstante Amplitude, wie in Abbildung 75 (c) zu sehen. Dabei wurde die Ableitung in (b) durch den FE-Strom in (a) geteilt und anschließend ein Untergrund abgezogen. Nur bei kleinen Strömen und Spannungen unter 150 V sind starke Abweichungen von der konstanten Amplitude zu sehen, welche über die bereits in (b) sichtbaren Störungen sowie die Division durch kleine I_E -Werte verursacht sind. Die gemittelte Kurve zeigt die Oszillation noch etwas deutlicher.

Um weitere Erkenntnisse über die Leistungsfähigkeit und den FE-Mechanismus von DN_2 zu erhalten, wurden I_E -Stabilitätsmessungen in Region I, II und III sowie in der Übergangsregion zwischen II und III durchgeführt. Dabei wurden Spannungswerte gewählt, welche nicht in einem durch die Oszillation abgeflachten Bereich lagen. Als Maß für die Stromstabilität wurde die Standardabweichung ΔI_E des Mittelwerts der jeweiligen Messung gewählt. In Region I bei etwa 3,6 nA wurde ein ΔI_E -Wert von 0,6 nA beobachtet,

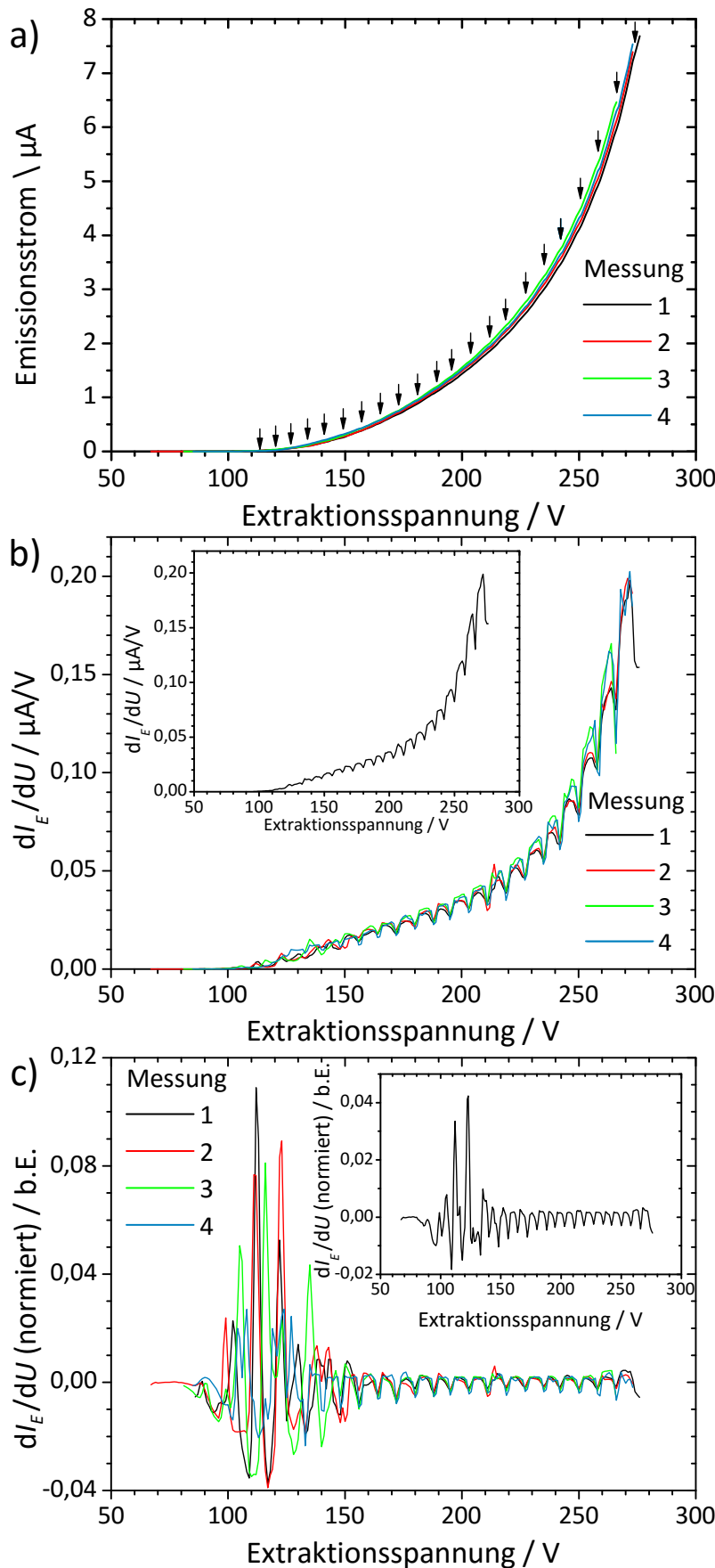


Abbildung 75: Verschiedene Darstellungen der Feldemissionskennlinie von DN_2 aufgenommen in vier Messungen. Emissionsstrom I_E als Funktion der Extraktionsspannung U (a), Ableitung dI_E/dU derselben Daten (b) und normierte Darstellung von dI_E/dU (c). Der Übersichtlichkeit halber wurden nur die Kurven beim Herunterfahren der Spannung benutzt. Die Pfeile in (a) markieren das periodische leichte Abflachen der Kurven, welches in (b) und (c) offensichtlich ist. Die in (b) und (c) eingesetzten Graphen zeigen jeweils die aus den Messungen 1-4 gemittelte Kurve.

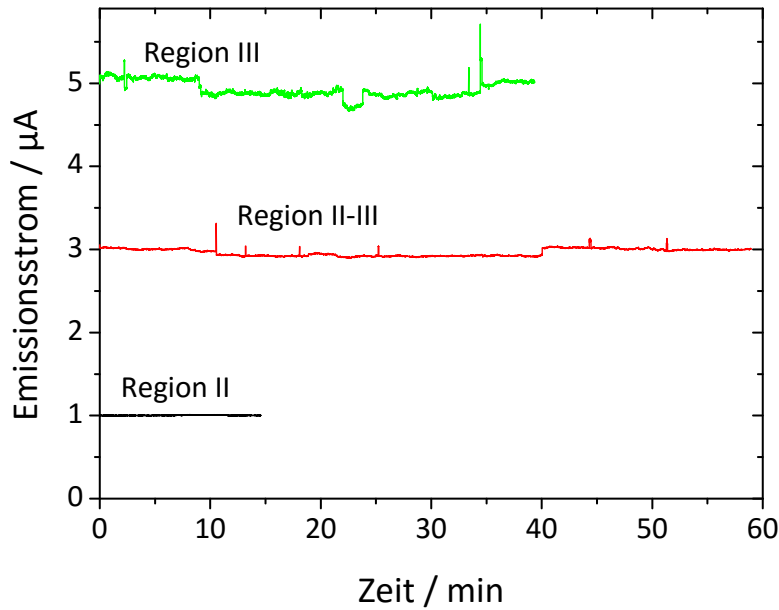


Abbildung 76: Zeitabhängigkeit des Feldemissionsstroms aus DN_2 bei einer Extraktionsspannung von 182 V (Region II), 233 V (Region II bis III) und 256 V (Region III).

welcher einer hohen relativen Schwankung von etwa 17 % entspricht. Erwartungsgemäß war die Emission in Region II und III wesentlich stabiler, wie in Abbildung 76 zu sehen. Bei den I_E -Werten von etwa 1,0 µA (Region II), 3,0 µA (Übergangsbereich) und 4,9 µA (Region III) wurde ΔI_E zu 0,003 µA, 0,044 µA respektive 0,102 µA bestimmt. Dies entspricht sehr geringen relativen Schwankungen von etwa 0,3 %, 1,5 % beziehungsweise 2,1 %.

Die recht geringe Stabilität in Region I ist auf den FE-Mechanismus zurückzuführen, da selbst einzelne bewegliche Adsorbatatome am Emitter starke Stromschwankungen verursachen können. Im Kontrast dazu ist die Emission in Region II am stabilsten, wie die I_E - U -Kennlinie in FN-Koordinaten bereits vermuten ließ. Die im Vergleich dazu geringere Stabilität in der Übergangsregion sowie in Region III ist auf die vermutlich erhöhte Leitfähigkeit zurückzuführen.

Um die Analyse weiter zu vertiefen, wurden FE-Spektren aufgenommen. Auch hier wurde eine große Passenergie von 40 eV gewählt, sodass die relativ breiten Spektren vollständig abgebildet werden konnten. Durch die vergleichsweise hohen Ströme konnte der schmalste Eintrittsspalt von 0,05 mm benutzt werden, mit dem sich insgesamt eine Energieauflösung von etwa 127 meV ergab. Ein Irisblendendurchmesser von 2 mm wurde eingestellt, um die MCP der CCD-Detektoreinheit vor zu hohen Zählraten zu schützen. So wurden Spektren mit I_E -Werten von bis zu 6,7 µA in drei Messreihen aufgenommen, welche in chronologischer Reihenfolge nummeriert sind. In Region I konnten wegen der geringen Ströme bei diesen Spektrometereinstellungen nur stark rauschbehaftete Spektren gemessen werden, welche sich erwartungsgemäß beim Fermi-Niveau W_F der Kathodenseite befanden. Abbil-

dung 77 zeigt repräsentative Spektren aus Messreihe 2 aufgenommen in Region II und III. Die Spektren zeigen eine I_E -abhängige Verschiebung zu Energien unterhalb von W_F auf Grund eines Spannungsabfalls über dem Emitter. Zudem erscheinen sie jeweils ähnlich wie bei DN_1 als ein asymmetrisches Maximum mit einer großen HWB von bis zu 2 eV. Jedoch lässt sich qualitativ kein Unterschied zwischen der spektralen Form in den verschiedenen Emissionsregionen feststellen.

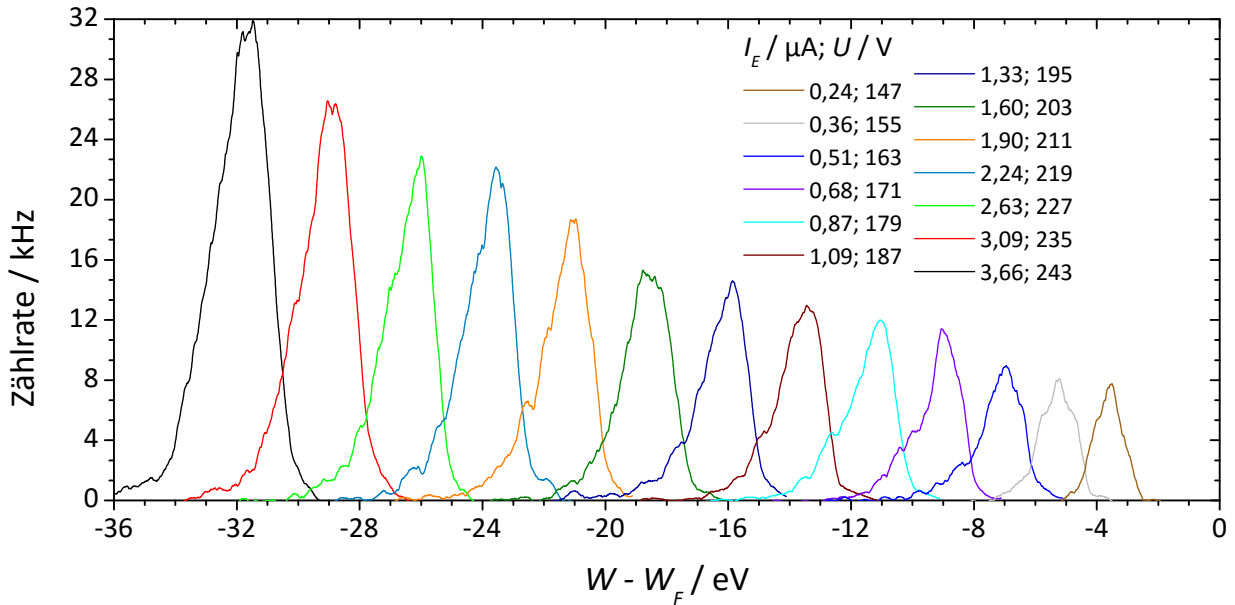


Abbildung 77: Spektren der Feldemission aus DN_2 aufgenommen in Messreihe 2 bei verschiedenen Emissionsströmen I_E und Extraktionsspannungen U . Die Fermi-Energie W_F der Kathodenseite wurde von der Energieskala W subtrahiert.

Der Spannungsabfall über der Probe ΔU wurde für die drei Messreihen wie bei DN_1 bestimmt und in Abbildung 78 (a) zusammen mit I_E aufgetragen. In allen Fällen zeigt sich wie für DN_1 ein gekrümmter Kurvenverlauf, bei dem der Widerstand mit U oder I_E fällt. Der größte ΔU -Wert von 39,3 V wurde bei dem maximalen Strom erreicht. Jedoch liegen die zugehörigen Widerstandswerte mit 6-12 M Ω mehr als drei Größenordnungen unterhalb derer von DN_1 . Zudem nimmt der Widerstand von Messreihe zu Messreihe zu, was ein Hinweis auf eine sukzessive Veränderung des Emitters ist. Auffällig ist vor allem, dass die Kurve in Region II nahezu linear verläuft (verdeutlicht durch die Regressionsgerade) und sich anschließend in Region III nach oben biegt.

Der lineare Teil der Leitungscharakteristik ist nicht alleine auf einen ohmschen Widerstand zurückzuführen, da in Region I kein Spannungsabfall zu beobachten war und der $I_E(\Delta U)$ -Verlauf, wie bei DN_1 , die Form der I_E - U -Kurve nicht vollständig erklären kann.

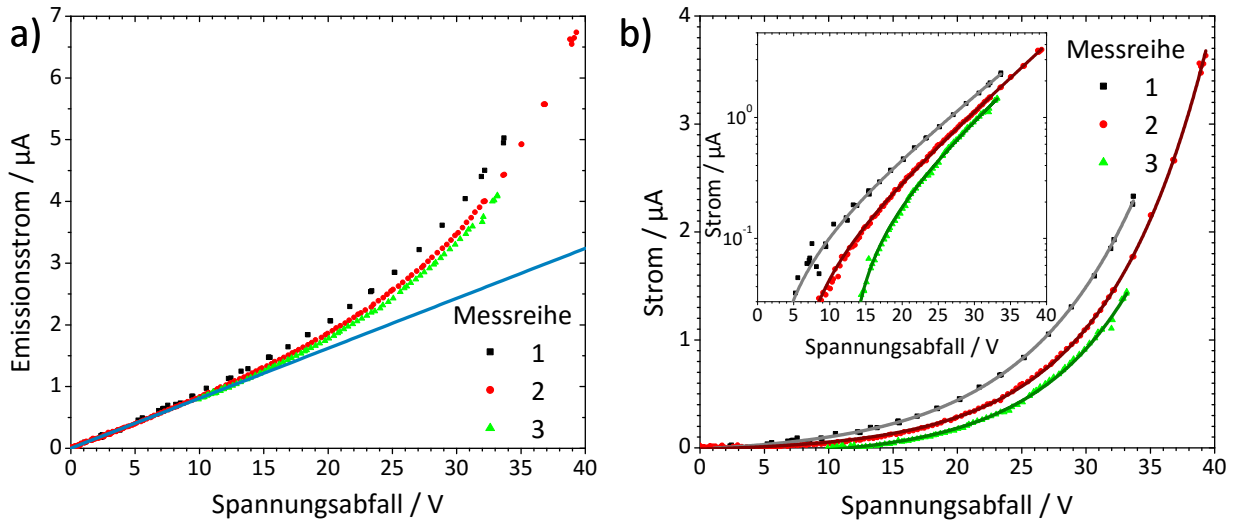


Abbildung 78: Feldemissionsstrom aus DN_2 als Funktion des Spannungsabfalls über dem Emitter aufgenommen in drei Messreihen. Rohdaten in linearer Darstellung (a) mit Regressionsgerade für kleine Ströme und unter Abzug dieser Geraden (b) mit Einsatz in halb-logarithmischer Darstellung. In die Daten in (b) wurden jeweils Exponentialfunktionen eingepasst.

Dies zeigt Abbildung 79, wo sowohl die ursprüngliche Kennlinie als auch die bei der effektiven Extraktionsspannung $U_{eff} = U - \Delta U$ eingezeichnet ist. Die Daten von ΔU wurden aus Messreihe 2 teilweise durch Interpolation beziehungsweise Extrapolation für $I_E > 6,7 \text{ V}$ bestimmt. Durch diese Korrektur wird die Abweichung der Kennlinie von der FN-Theorie in Region II und III zwar reduziert, aber nicht aufgehoben.

Dagegen wurde ein derartiges lineares Verhalten von $I_E(\Delta U)$ im Sättigungsbereich der FE bereits an H-passivierten Si-Nanodrähten beobachtet und über die Eigenschaften des pn-Übergangs am Emitter erklärt [82]. So wächst der Sättigungsstrom bei Halbleitern mit einer genügend großen Bandlücke W_g (1,12 eV von Si ist bereits ausreichend) gemäß der Gleichungen (32) und (33) proportional zur Tiefe der Depletionszone d_p . Der anfängliche lineare Anstieg von $I_E(\Delta U)$ legt daher $d_p \propto \Delta U$ nahe, wohingegen für übliche Halbleiterdioden $d_p \propto \sqrt{U}$ gilt [52, S. 83]. Jedoch ist eine Abweichung von dieser Theorie bei solch dünnen Emitttern nicht verwunderlich [82]. In der Tat wird der lineare Zusammenhang zwischen d_p und ΔU für 2D pn-Übergänge vorhergesagt [341] und auch an Dioden aus Nanodrähten beobachtet [342, 343]. In Anbetracht der geringen Dicke der DN und der Oberflächenschicht könnte ein solcher 2D-Fall auch hier vorliegen.

Zur erleichterten Analyse wurde daher von den $I_E(\Delta U)$ -Messkurven jeweils eine Ursprungsgerade mit der Steigung des linearen Bereichs abgezogen. Das Ergebnis in Abbil-

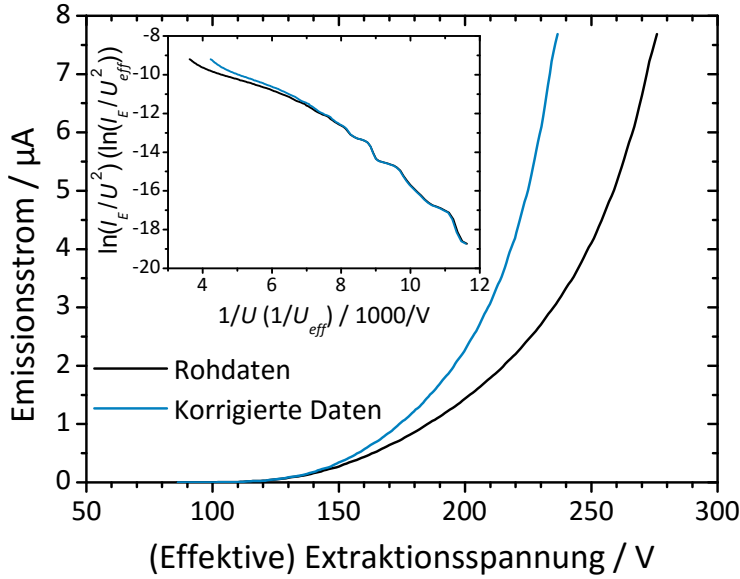


Abbildung 79: Feldemissionsstrom I_E aus DN_2 aufgetragen gegen die angelegte Extraktionsspannung U und ihren Effektivwert U_{eff} mit zugehöriger Darstellung in Fowler-Nordheim-Koordinaten. Die Rohdaten gehören zu Messung 1 in Abbildung 75.

Abbildung 78 (b) zeigt einen exponentiellen Verlauf der Messkurve. Dies beweisen die eingepassten Exponentialfunktionen, welche reduzierte Chi-Quadrat-Werte deutlich unter 10^{-3} besitzen. Der Sachverhalt wird durch die halblogarithmische Darstellungsweise (Einsatz) verdeutlicht. Ein solches Verhalten könnte auch durch einen Schottky-Kontakt zwischen W-Nadel und DN verursacht sein. In diesem Fall sollte für den Emissionsstrom der Zusammenhang $I_E \propto \left[\exp\left(\frac{e\Delta U}{k_B T}\right) - 1 \right]$ gelten [52, S. 157]. Jedoch liefert die Regressionsanalyse in diesem Fall eine Temperatur von nahezu 10^5 K, welche den Sublimationspunkt von Diamant übersteigt. Eine andere Erklärungsmöglichkeit für den exponentiellen Anstieg könnte eine Ladungsträgergenerierung durch eine selbstinduzierte Aufheizung des Emitters sein (vergleiche Relation (28)). Dieser Effekt kann beispielsweise an pn-Übergängen in Sperrrichtung bei Halbleitern mit einer kleinen Bandlücke auftreten. Diese Erwärmung sollte aber zu einem negativen differentiellen Widerstand und somit zu einer Selbstverstärkung des Stroms führen, welche eine Zerstörung des Emitters zur Folge hätte [52, S. 102-103].

Daher ist der exponentielle Anstieg von $I_E(\Delta U)$ in Region III vermutlich tatsächlich mit den hohen elektrischen Feldstärken an dem pn-Übergang zu erklären. So kann eine lawinenartige Ladungsträgervervielfachung durch feldinduzierte Stoßionisationsprozesse oder ein Tunneln von Elektronen aus dem VB des p-Bereichs in das LB des n-Bereichs (Zener-Tunneln) bei hohen Feldern zu einer solchen $I_E(\Delta U)$ -Charakteristik führen (vergleiche Kapitel 2.2.2). Dabei wird Zener-Tunneln vor allem bei hochdotierten Halbleitern mit kleiner Bandlücke beobachtet. Zur Unterscheidung der Prozesse kann der Wert der Durchbruchspannung dienen. So tritt Zener-Tunneln typischerweise bei ΔU -Werten von weniger als $4W_g/e$ auf, während Durchbruchspannungen von mehr als $6W_g/e$ auf eine la-

winenartige Ladungsträgermultiplikation hinweisen. Dazwischen befindet sich ein Bereich, in dem beide Prozesse beobachtet werden können [52, S. 104]. Jedoch findet man für a-C in der Literatur W_g -Werte in einem großen Bereich von 0-3,5 eV [344–347], sodass eine Unterscheidung dieser beiden Effekte hier nicht möglich ist.

Es sollte jedoch erwähnt werden, dass ähnliche I_E - U -Kennlinien (abgesehen von der Oszillation) für CNTs [348] oder sogar für metallische Emittter bei hohen Stromdichten (im Bereich von 10^8 A/cm²) [79, S. 19-30] beobachtet werden. Als Erklärung werden zum einen die Diskrepanz zwischen der tatsächlichen Form der Oberflächenpotentialbarriere und der Näherung über das Modell der Spiegelladung [349] bei sehr großen βE -Werten und Spitzen mit Krümmungsradien im nm-Bereich (vergleiche Abschnitt 2.2.1) und zum anderen der Effekt der Raumladung nahe dem Emittter im Vakuum [348, 350–352] angeführt. Beide Erklärungsmöglichkeiten sind in Anbetracht der Geometrie von DN₂ durchaus wahrscheinlich. So besitzt die Spitze tatsächlich einen Durchmesser von wenigen nm, woraus beim Maximalstrom von 7,7 μ A tatsächlich Stromdichten von bis zu 10^8 A/cm² resultieren könnten. Jedoch erklären diese Phänomene den $I_E(\Delta U)$ -Zusammenhang nicht.

Eine weitere Analyse der Spektren ist mit Hilfe von Abbildung 80 (a) möglich. Die dort sichtbare $\Delta U(U)$ -Abhängigkeit zeigt bei kleinen Extraktionsspannungen bis etwa 170 V eine konvexe Kurve, wohingegen darüber ein annähernd linearer Zusammenhang erkennbar ist. Die Unregelmäßigkeiten unterhalb von etwa 150 V wurden durch leichte I_E -Schwankungen während der Spektroskopie verursacht. Besonders bemerkenswert ist auch hier die Feinstruktur der Kurve, welche in dem eingesetzten Graphen an einer repräsentativen Stelle vergrößert dargestellt ist. Auch hier ist eine Oszillation sichtbar, welche im Vergleich zu der in der Abbildung eingezeichneten Geraden eine Amplitude von etwa $0,2 \pm 0,1$ V besitzt. Der relativ große Fehler stammt von der Energieauflösung bei diesen Spektrometereinstellungen. Noch deutlicher ist die Oszillation aber für die Ableitung $d\Delta U(U)/dU$ zu erkennen, welche zusammen mit dem $dI_E(U)/dU$ -Graphen in Abbildung 80 (b) aufgetragen ist. Abgesehen von einigen Schwankungen, welche leicht durch die Verstärkung des Rauschens bei Bildung des Differenzenquotienten zu erklären sind, zeigt $d\Delta U(U)/dU$ die erwartete Oszillation, welche zudem phasengleich zu der von $dI_E(U)/dU$ ist. Daher stimmt auch die Periode der beiden Oszillationen sehr gut überein. Für $d\Delta U(U)/dU$ lässt sich entsprechend eine Periode von $7,7 \pm 0,1$ V ermitteln. Daher sind die Oszillationen eng miteinander verknüpft.

Als Ursache dieser stufenartigen Modulationen kommen zunächst verschiedene Möglichkeiten in Frage. In [158] wird über strukturierte FE-Kennlinien von mehrwandigen CNTs berichtet, welche mit einem resonanten Tunnelprozess in Verbindung gebracht wurden

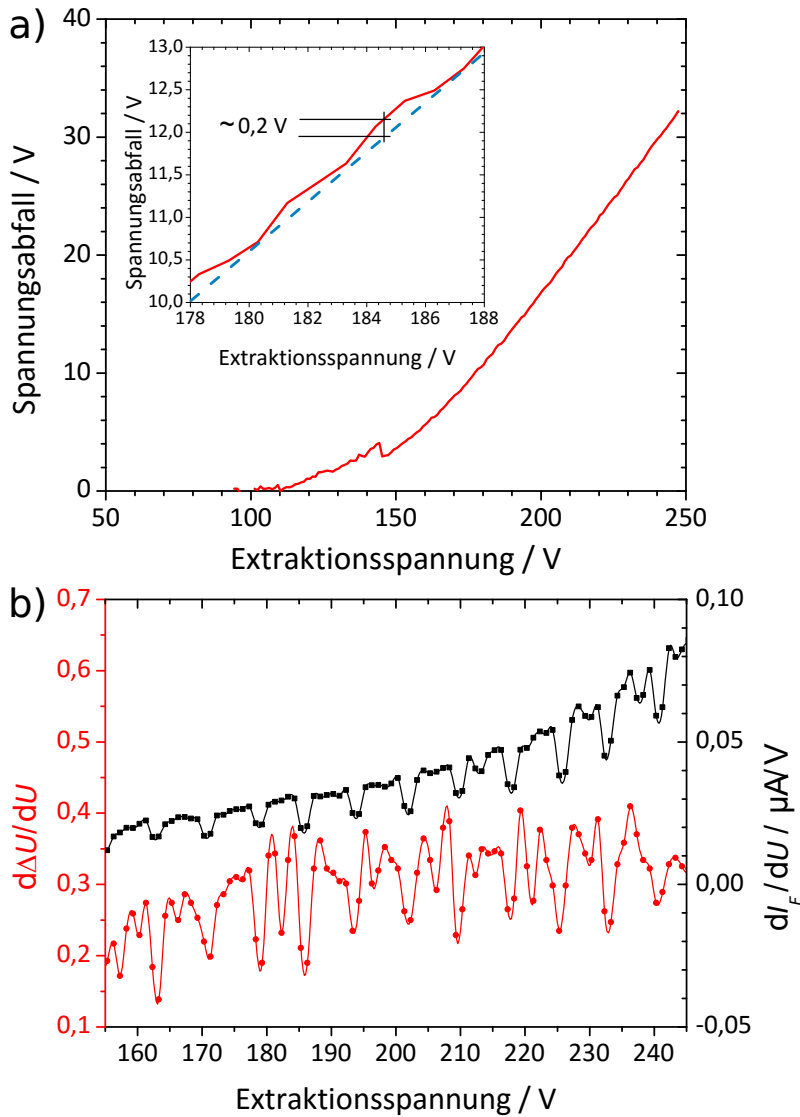


Abbildung 80: Spannungsfeld ΔU über DN_2 aufgetragen gegen die Extraktionsspannung U (a) sowie $d\Delta U/dU$ und dI_E/dU als Funktion von U (b). Dabei ist I_E der Emissionsstrom. Der in (a) eingesetzte Graph zeigt einen vergrößerten Ausschnitt der Messkurve mit einer zum Vergleich eingezeichneten Geraden. Die Daten gehören zu Messreihe 2 und die Verbindungslinien dienen einer verbesserten Lesbarkeit.

(vergleiche auch Abschnitt 2.2.5). Jedoch konnten bei der hier diskutierten systematischen Spektroskopie keine mehrfachen Maxima in der Energieverteilung nachgewiesen werden, welche auf die für diesen Prozess notwendigen Energiezustände auf der Oberfläche hinweisen könnten. Zudem bilden sich bei diesem Phänomen häufig auch Maxima in der I_E - U -Kennlinie, gefolgt von einem anschließenden Abfall von I_E bei höheren U -Werten, das heißt von einer Region mit einem negativen differentiellen Widerstandswert (siehe beispielsweise [353]). Dies war ebenfalls in keiner der Messungen an DNs zu beobachten.

Ebenso wurde an mehrwandigen CNTs eine derartige Modulation des FE-Stroms durch eine Interferenz der Elektronenwellen aus mehreren Emittoren beobachtet [354]. Diese Modulation ging mit wiederkehrenden Veränderungen des Elektronenspektrums einher. Zudem wurde die FE orts aufgelöst auf einem Phosphorschirm untersucht, welcher mehrere

Emissionsquellen zeigte. Um diese Erklärungsmöglichkeit zu prüfen, wurden Spektren aus einer Periode der Kennlinie von DN_2 sowie der zugehörige Ausschnitt der $dI_E(U)/dU$ -Kurve in Abbildung 81 aufgetragen. Es konnte kein systematischer Zusammenhang zwischen der Form der Elektronenspektren und der Oszillation der abgeleiteten Kennlinie festgestellt werden. Zusätzlich zeigte die orts aufgelöste Achse des CCD-Detektors im Spektrometer keinerlei Hinweise auf mehrere Emittter.

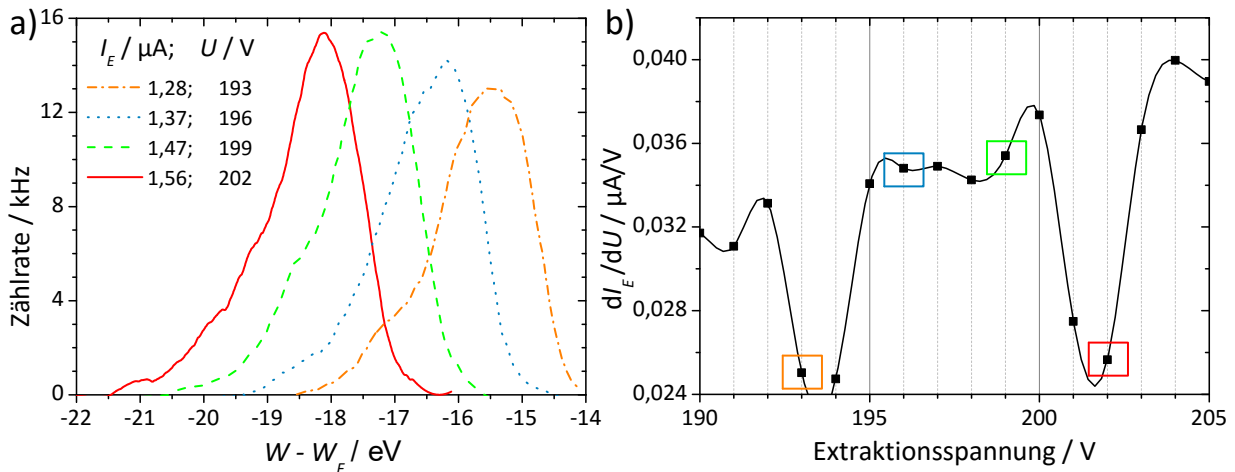


Abbildung 81: Spektren der Feldemission (FE) aus DN_2 bei verschiedenen Strömen I_E und Extraktionsspannungen U innerhalb einer Modulationsperiode (a) und erste Ableitung der zugehörigen FE-Kennlinie im entsprechenden U -Bereich (b). Die zu den Spektren in (a) gehörenden Messpunkte sind in (b) in der gleichen Farbe markiert. Die Daten gehören zu Messreihe 2 und die Verbindungslinie in (b) dient einer verbesserten Lesbarkeit.

In Berichten anderer Autoren sind vergleichbare, periodisch auftretende Stufen in den FE-Kennlinien von Si-Nanodrähten [156], einwandigen einzelnen CNTs auf einer a-C-Schicht [157], Au-Nanopartikeln auf einer dielektrischen Polymerschicht [159] und Co-Quantenpunkten in einer SiO_2 -Matrix [355] zu finden, welche mit einer Coulomb-Blockade (CB) des Emitters assoziiert wurden (siehe Abschnitt 2.2.6). In der Tat kann qualitativ auch eine Ähnlichkeit zwischen der FE-Kennlinie von DN_2 und den theoretisch vorhergesagten CB-modulierten Kurven in den Abbildungen 16 und 17 festgestellt werden.

Ein Vergleich der Messdaten mit den Ergebnissen der eventuell CB-modulierten FE aus heterogenen Materialien mit einer Vielzahl von potentiellen Emitttern wie in [156, 159, 355] scheint hier nicht zielführend zu sein. Die einzigen systematischen Untersuchungen von einzelnen CB-Feldemittern sind in [157] zu finden. An den dort untersuchten einige 10 nm langen CNTs wurden CB-Oszillationen bis zu einem maximalen Strom von $1,8 \mu\text{A}$

nachgewiesen, mit Hilfe derer für die Kapazitäten $C_{CB,1}$ und $C_{CB,2}$ die extrem niedrigen Werte von 466-1260 zF²² beziehungsweise 2-30 zF bestimmt werden konnten.

Ausgehend von den hier präsentierten Resultaten, den theoretischen Grundlagen in Abschnitt 2.2.6 sowie den Ergebnissen aus [157] können folgende Argumente für eine CB-modulierte FE aus DN₂ gefunden werden:

- Der Ausläufer der Oberflächenschicht von DN₂, zu sehen in der TEM-Aufnahme (Abbildung 73 (b)), besitzt eine ähnliche Größe wie die in [157] untersuchten CNTs und kommt damit als CB-Objekt in Betracht. Insbesondere könnte die Verjüngung etwa in der Mitte dieses Ausläufers den vorderen Teil vom Rest der Nadel elektrisch nahezu isolieren. Dies ist leicht vorstellbar, vor allem wenn es sich dabei um elektrisch schlecht leitenden a-C handelt. Wegen der in etwa zylindrischen Form des potentiellen CB-Objekts (40 nm Länge und 7 nm Durchmesser) würde die Situation sehr gut durch das Modell des elektrisch schlecht kontaktierten Nanodrahts von Raichev in Abbildung 17 (a) beschrieben.
- Der gemessene elektrische Widerstand des Emitters von 6-12 MΩ übertrifft den Mindestwert für die Isolation des CB-Objekts von etwa 2 kΩ. Daher kann eine hinreichende Diskretisierung der elektronischen Zustände des Objekts gewährleistet sein.
- Aus der Amplitude der $\Delta U(U)$ -Oszillation ergibt sich direkt die Ladungsenergie W_{CB} für ein zusätzliches Elektron auf dem Objekt zu $0,2 \pm 0,1$ eV. Diese erfüllt die Bedingung $W_{CB} > k_B T$ für $T < 2300$ K, sodass CB-Stufen sogar bei stark erhöhten T -Werten möglich wären.
- Gemäß der theoretischen Erwartungen sollten die Oszillationen jedoch allmählich verschmiert werden, wenn $k_B T$ sich W_{CB} nähert. Daher könnte man vermuten, dass dies auf Grund einer elektrischen Aufheizung mit steigender Stromdichte geschieht. Dies wäre im Widerspruch zu den Beobachtungen in Abbildung 75. Jedoch tritt eine entsprechende Temperaturerhöhung gemäß der Diskussion zur $I_E(\Delta U)$ -Kennlinie nicht auf.
- Unabhängig von den in Abschnitt 2.2.6 diskutierten diskreten Energieniveaus besitzt das Objekt natürlich die elektronische Struktur der Valenzelektronen. Auf Grund der geringen Größe des Objekts ist eine Aufspaltung dieser Valenzelektronenniveaus möglich (vergleiche Abschnitt 2.1.1), welche unter Vernachlässigung der Bandlücke

²²1 zF entspricht 10^{-21} F

grob abgeschätzt werden kann. Bei einer hypothetischen mittleren Gitterkonstante von 0,3 nm befindet sich im Objekt eine Atomanzahl N_A in der Größenordnung von 10^4 . Setzt man einen W_F -Wert von 10 eV an, so erhält man damit eine Aufspaltung der Energieniveaus um $W_F/N_A = 1$ meV. Dies ist deutlich weniger als W_{CB} , sodass diese Aufspaltung der Valenzelektronenniveaus einen sehr viel geringeren Effekt haben sollte als die CB.

- Die Gesamtkapazität C_{CB} des CB-Objekts kann direkt über W_{CB} mit Gleichung (44) zu 800 ± 400 zF berechnet werden. Alternativ dazu kann die Kapazität eines metallischen Zylinders mit Länge l und Radius R im leeren Raum durch

$$C_{CB} = 2\pi\epsilon_0 l / \ln(2l/R) \quad (80)$$

approximiert werden [356]. Diese Näherung ist gerechtfertigt, da die Anode im Vergleich mit der Geometrie des Emitters weit entfernt war und zudem die Achsen der DN und des potentiellen CB-Objekts in etwa parallel verliefen. Damit ergibt sich für die Geometrie des Objekts ein Wert von etwa 700 zF, welcher in erstaunlich guter Übereinstimmung mit dem obigen Wert ist.

- Mit der Oszillationsperiode ΔU_{CB} von $I_E(U)$ und $\Delta U(U)$ kann mit Gleichung (50) direkt $C_{CB,2}$ zu 21 ± 1 zF bestimmt werden, woraus $C_{CB,1} = 780 \pm 400$ zF folgt. Diese Werte für $C_{CB,1}$ und $C_{CB,2}$ liegen nahe an denen für die CNTs in [157].
- Über Gleichung (49) kann die Anzahl der zusätzlichen Elektronen N auf dem Objekt in Abhängigkeit von U berechnet werden, woraus sich unter Vernachlässigung der Ladungsquantisierung $N \sim 0,13 \cdot U V^{-1}$ ergibt. So lässt sich abschätzen, dass sich bei der maximal angelegten Spannung von 276 V eine Anzahl von 22 zusätzlichen Elektronen gegenüber dem Wert bei $U_{ein} = 100$ V auf dem Objekt befand. Bei jeder Schwingung der Kurve änderte sich N um 1.

Als abschließende Bewertung der FE-Ergebnisse an diesen Proben lässt sich festhalten, dass die I_E - U -Charakteristik aus beiden Diamantnadeln mit dem FE-Mechanismus von p- oder hochresistiven n-Halbleitern beschrieben werden konnte. Während DN₁ in Hinblick auf vorherige Ergebnisse an anderen DNs [327] durchaus erwartbare Ergebnisse (hoher Widerstand und nur nA-große Emissionsströme) lieferte, zeigte DN₂ nach einem Aktivierungsprozess außergewöhnliche FE-Eigenschaften. Neben der extrem niedrigen Einsatzfeldstärke, den hohen Maximalströmen von 7,7 μ A und der ausgezeichneten Stromstabilität

von 0,3% im Sättigungsbereich sind besonders die periodisch auftretenden CB-Stufen der I_E - U -Kennlinie hervorzuheben.

Nach dem besten Wissen des Autors, ist dies der erste Nachweis von CB-Stufen in der Kennlinie eines einzelnen Feldemitters bei Strömen von über $1,8\ \mu\text{A}$ [157]. Dagegen werden mit anderen CB-Bauelementen Betriebsströme von $100\ \text{nA}$ kaum übertroffen. Zudem wurden offenbar noch nie in einer I_E - U -Kurve eine derart hohe Anzahl von 22 zweifelsfrei erkennbaren CB-Stufen nachgewiesen. Niemals zuvor wurden Daten zur Elektronenspektroskopie einer CB-FE veröffentlicht. Damit gelang erstmals der Nachweis einer CB über den spektroskopisch gemessenen Spannungsabfall am Emitter, welcher zudem die erste direkte Messung der Ladungsenergie W_{CB} dieser Art ist. Es ist zu vermuten, dass dies nur auf Grund der schnellen Datenaufnahme im Schnappschussmodus des Spektrometers bei der gleichzeitig ausreichenden Energieauflösung und der hohen Emissionsstabilität des Emitters möglich war. Des Weiteren konnte ebenfalls zum ersten Mal eine hochaufgelöste TEM-Aufnahme eines potentiellen feldemittierenden CB-Objekts präsentiert werden. Darüber hinaus ist dies die erste Beobachtung des CB-Effekts an einem Diamantfeldemitter.

Bemerkenswert ist zudem die extrem hohe Temperaturschwelle von $2300\ \text{K}$, da zumeist kryogene Bedingungen für CB-Bauelemente benötigt werden. Diese Temperaturlimitierung ist vermutlich ein Grund, warum CB-modulierte FE nur sehr selten nachgewiesen werden kann. Hinzu kommt, dass zumeist eine große Anzahl Feldemitter untersucht wird, welche den Effekt verschmieren oder sogar durch die gegenseitige Abschirmung des elektrischen Feldes vollständig unterdrücken können [155]. Dazu verhindert häufig die geringe Stromstabilität vieler Feldemitter die Beobachtung. Erschwerend ist zudem, dass eine schwache elektrische Kopplung des Emitters an die Kathodenseite benötigt wird. Letztendlich werden meistens möglichst lange und damit verhältnismäßig große Emitter untersucht. Dies führt gemäß der Theorie in Abschnitt 2.2.6 zu sehr geringen Perioden der Oszillationen, welche nur für eine sehr hohe E -Auflösung bei der Variation von U sichtbar sind.

Künftig sind weitere systematische Untersuchungen an DNs lohnenswert, um möglicherweise den CB-Effekt zu reproduzieren, auch wenn dies in Anbetracht der obigen Ergebnisse eventuell schwierig ist. Wahrscheinlicher ist es aber, dass die hervorragenden FE-Eigenschaften von DN_2 bezüglich Betriebsspannungen, Emissionsstrom und Stromstabilität auch an anderen DNs beobachtet werden können. Durch Optimierung des Herstellungsverfahrens könnten die DNs dann für Anwendungen interessant werden. Jedoch können derzeit wohl auf Grund der extrem aufwendigen Probenpräparation gerade einmal für akademische Zwecke ausreichende Stückzahlen hergestellt werden.

6 Photosensitivität von p-dotierten *black Si* Feldemittern

Die Eigenschaften der Feldemission (FE) aus Halbleitern können sich stark von der aus Metallen unterscheiden (vergleiche Abschnitt 2.2.2). Für Anwendungen ist der Stromsaturierungsbereich von p- oder hochohmigen n-Halbleitern ob der resultierenden Temperatur [82] und Lichtsensitivität [88, 234, 235, 357–360] des Emissionsstroms I_E interessant. Umgekehrt ist der Sättigungsstrom insensitiv gegenüber Veränderungen der Emitteroberfläche, wodurch eine gute I_E -Stabilität selbst unter schlechten Vakuumbedingungen möglich ist [164, 361]. Darüber hinaus könnte sich die Stromsättigung positiv auf die Emissionshomogenität von Kathoden mit vielen Emittern auswirken [362].

Deshalb sind Si-Feldemitter-*Arrays* (FEAs) als robuste, zuverlässige und energiesparende Elektronenquellen für Vakuumelektronikgeräte wie transportable Röntgenquellen [363], elektronische Antriebssysteme in Raumschiffen [361] oder gepulste Sensoren [8, 9, 364] attraktiv. Tatsächlich bestehen die meisten experimentell untersuchten Si-FEAs aus individuellen, wohlgeordneten Spitzen [365–367]. Für ein größeres Aspektverhältnis auf Säulen exponiert bieten derartige Spitzen höhere Stromdichten bei niedrigeren Extraktionsspannungen U sowie eine geringere Kapazität für dicht gepackte, homogene und schnell pulsable Emitter [368–371]. Alternativ dazu wurden auch Messungen an Kathoden mit zufällig verteilten, hochdichten Si-Nadeln durchgeführt [372, 373], welche in sichtbarem Licht schwarz erscheinen (sogenanntes *black Si* oder b-Si). Wegen der gegenseitigen Abschirmung solcher Emitter im elektrischen Feld (vergleiche Abschnitt 2.2.7) ist es zweckmäßig, b-Si ebenfalls auf Säulen in einem *Array* zu exponieren [164, 373]. Ein großer Vorteil dieser Kathoden ist die Redundanz durch die große Anzahl von potentiellen Emittern, welche eine stabile Emission über lange Betriebszeiten ermöglicht. Des Weiteren wirkt das Material auf Grund seiner schwarzen Erscheinung interessant für eine hocheffiziente photoverstärkte FE oder PFE.

Hier wird über systematische Untersuchungen der photosensitiven FE aus zwei b-Si-Proben mit Hilfe des PFES-Systems berichtet [42, 43]. Basierend auf integralen I_E - U -Kurven werden die Temperaturabhängigkeit des Dunkelstroms sowie der Stromanstieg mit der Lichtleistung im Sättigungsbereich präsentiert. Darauf folgen Messresultate der Stromstabilität, der Antwortzeit auf gepulste Laserstrahlung sowie der Elektronenspektroskopie des Sättigungsstroms im Dunklen und unter Beleuchtung, welche Hinweise auf den Ursprung der Emission liefern. Alle Ergebnisse werden in Hinblick auf die elektronische Bandstruktur von p-dotiertem Si diskutiert.

6.1 Herstellung und Messtechnik

Die *b*-Si-FEAs wurden, wie in [164] beschrieben, an der Ostbayerischen Technischen Hochschule Regensburg aus einem moderat B-dotierten S(100)-Kristall mit einer Akzeptorkonzentration n_A von 10^{15} - 10^{16} cm^{-3} und einem spezifischen Widerstand von 1-10 Ωcm hergestellt. Bei dem Verfahren werden die laterale Lage und der Durchmesser der Säulen über Fotolithographie mit einer Maske und Fotolack bestimmt (Abbildung 82 (a)). Die anschließende Tiefenprofilierung geschieht über reaktives Ionenätzen mit einem induktiv gekoppelten Plasma, welches zur Bildung der Säulen des FEAs führt (b). Danach wird zuerst der alte Fotolack durch einen neuen ersetzt, welcher den ganzen Kristall mit Ausnahme der Säulen und dem abgetragenen Bereich bedeckt (c). Ein erneutes reaktives Ionensätzen führt zur Ausbildung von *b*-Si sowohl auf den Säulen als auch auf der darunterliegenden Fläche (d). Abschließend wird der restliche Fotolack entfernt (e). Die resultierenden *b*-Si-Nadeln in Abbildung 82 (f) haben eine mittlere Höhe von etwa 2 μm , einen Durchmesser von einigen 100 nm an der Basis und ungefähr 10 nm an den Spitzen sowie eine Dichte von $\sim 10^6$ mm^{-2} . Die hier untersuchte Probe 1 besteht aus einem quadratischen Raster von 10×10 zylindrischen Säulen in einem Abstand von 50 μm zueinander. Im Vergleich dazu besitzt Probe 2 ein größeres Raster (32×32), wie in Abbildung 83 (a) gezeigt. Alle Säulen besitzen eine Höhe von etwa 23 μm und einen Durchmesser von 4,5 μm (Abbildung 83 (b)).

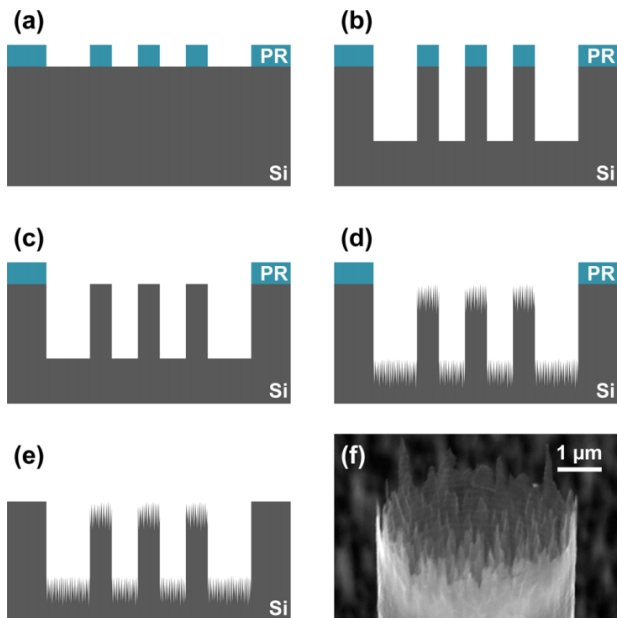


Abbildung 82: Herstellungsprozess der *b*-Si-Feldemitter-Arrays. Maskierung mit Fotolack (PR) (a), Erzeugung von Si-Säulen durch Tiefenätzung (b), Entfernung des Fotolacks und erneute Maskierung (c), Formierung von *b*-Si durch einen weiteren Ätzprozess (d), Ablösung des Fotolacks (e) und Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme einer mit *b*-Si bedeckten Säule (f). (Aus [164].)

Die Präparation der Proben erfolgte unter Reinraumbedingungen. Um ein besonders homogenes elektrisches Feld zu erhalten, wurde Probe 2 in einem Aufbau mit einem isolierenden Abstandshalter und einem Si-Gitter als Gate-Elektrode integriert, wie in Ab-

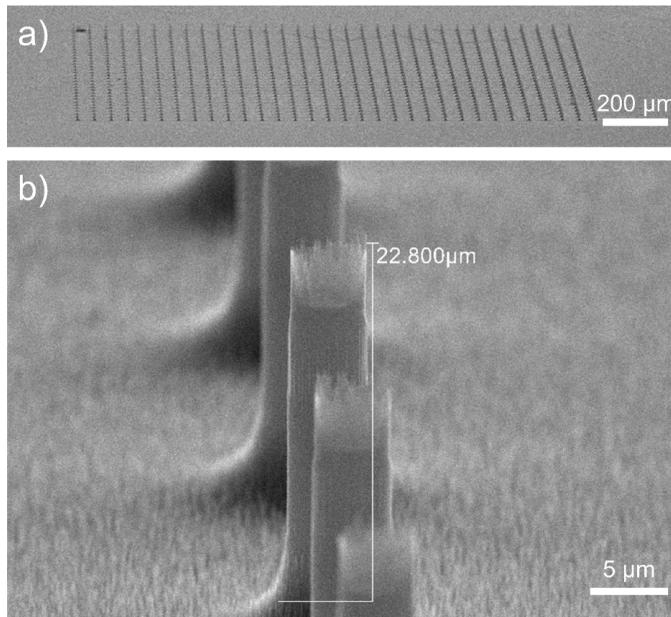


Abbildung 83: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme des ganzen Arrays (a) und Detailausschnitt einiger Säulen (b) von b-Si-Probe 2. Die Bilder wurden unter einem Blickwinkel von 75° relativ zur Oberflächennormalen aufgenommen.

bildung 84 (a) zu sehen. Zunächst wurde die Probe auf dem Al-Probenhalter positioniert und anschließend der Abstandshalter bestehend aus einem Glimmer- und einem Klebplättchen mit einer Gesamtdicke von $290\ \mu\text{m}$ aufgebracht. Darauf wurde das Si-Gate gelegt und mit der Cu-Platte und isolierenden PEEK²³-Schrauben festgeklemmt. Das Gitter des Si-Gates in Abbildung 84 (b) besitzt eine Größe von $2 \times 2\ \text{mm}^2$, eine Periode von $150\ \mu\text{m}$ und eine Stegbreite von $20\ \mu\text{m}$, woraus sich eine optische Transmission von etwa 75% ergibt. Das komplette Si-Gate und die Rückseiten der Proben waren mit Al beziehungsweise einer CrNi-Legierung metallisiert, um hohe Leitfähigkeiten zu gewährleisten. Nach der Präparation wurden die Proben jeweils mit einer zu diesem Zweck angefertigten PTFE-Schutzkappe versehen (ähnlich wie in [30] beschrieben) und unter dem laminaren Luftstrom an der Schleusenklappe in das PFES-System eingesetzt.

Im PFES-System wurden die Proben in der Triodenkonfiguration bestehend aus der Kathode, dem integrierten Si- oder dem separierten Cu-Gitter als Gate sowie dem Elektronenspektrometer untersucht. Während der Messungen waren die FEAs im Fokus des Spektrometers positioniert und die Gates jeweils mit dem Hochspannungsnetzgerät für U_{gate} -Werte von bis zu $20\ \text{kV}$ verbunden. Für die Spektroskopie wurde die Kathode auf ein Potential U_{bias} von $-92\ \text{V}$ gelegt. I_E wurde entweder bei Gleichstrom über das Pikoamperemeter oder bei lasergepulsten Strömen über ein $50\ \text{MHz}$ Oszilloskop (Pico Technology, Picoscope 4226) und dem Spannungsabfall an einem Lastwiderstand R_L gemessen.

²³Polyetheretherketon

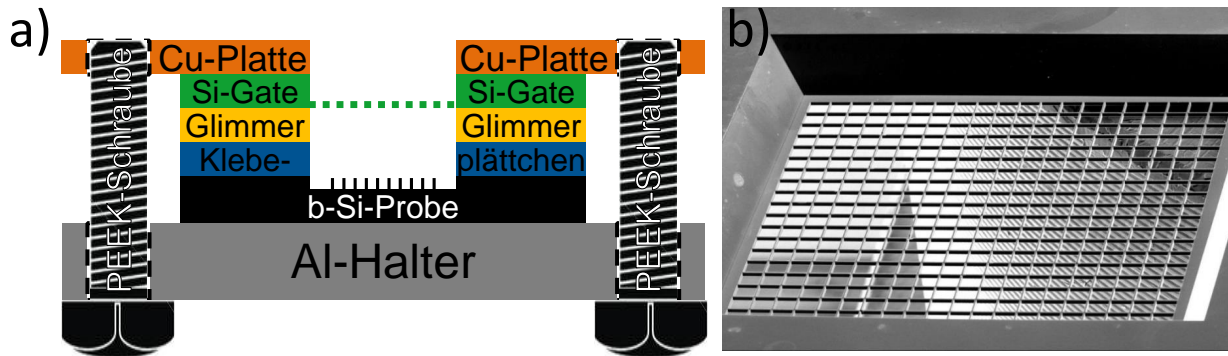


Abbildung 84: Schematische Darstellung des integrierten Kathoden-Gate-Aufbaus (a) und Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme des Si-Gates (b) für die Messungen an b-Si-Probe 2.

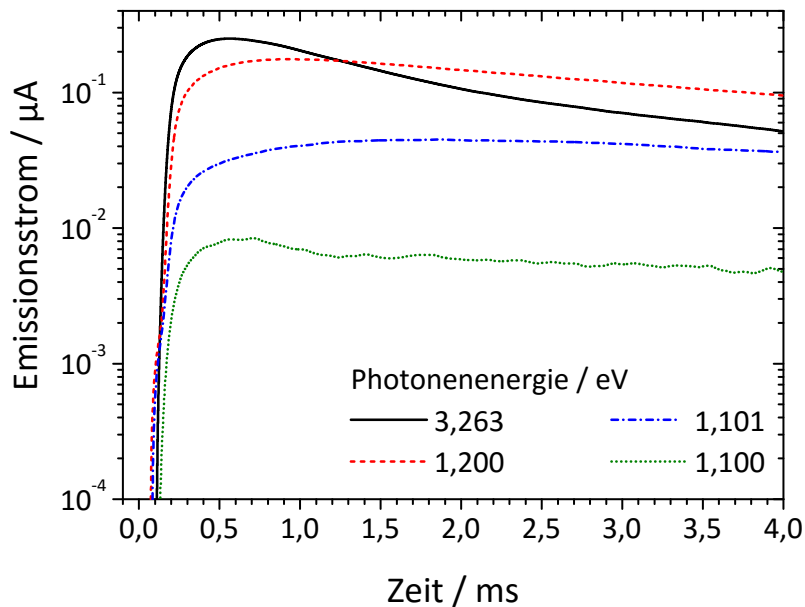


Abbildung 85: Impulsantwort des Emissionsstroms aus Probe 2 im Sättigungsbereich auf 3,5 ns lange Laserpulse. Die Gate-Spannung lag bei 1600 V. Der Feldemissionsuntergrund wurde entfernt.

Zunächst wurde die photoverstärkte FE im I_E -Sättigungsbereich mit dem OPO-Laser getestet. Dabei wurden Laserpulse mit Photonenenergien $\hbar\omega$ zwischen 1,100 eV und 3,263 eV appliziert, welche deutlich unterhalb der Austrittsarbeit von Si liegen [374–376]. Das Resultat ist in Abbildung 85 aufgetragen. Um eine Beschädigung der Kathode durch hohe Laserleistungsdichten zu vermeiden, wurde ein großer Beleuchtungsfleck mit einem $1/e^2$ -Durchmesser von 2 mm gewählt und die Pulsenergie mit einem Neutraldichtefilter auf $0,4 \mu\text{J}$ für 3,263 eV und etwa $3 \mu\text{J}$ zwischen 1,100 eV und 1,200 eV abgeschwächt (vergleiche Abschnitte 3.5.1 und 3.5.2). Für eine hohe Sensitivität der I_E -Messung wurde ein großer R_L von $1 \text{ M}\Omega$ gewählt. Zusammen mit der Kapazität C_A des Aufbaus von etwa 380 pF ergibt sich damit eine Zeitkonstante $R_L C_A$ von 0,38 ms. Wie erwartet, verschwindet die Photosensitivität unterhalb eines Energiewerts von 1,100 eV, welcher der Bandlücke von

Si entspricht [46, S. 592]. Zudem ist mit steigendem $\hbar\omega$ eine Verstärkung des Schalteffekts sichtbar, welche vermutlich auf die fallende Eindringtiefe des Lichts zurückzuführen ist (vergleiche Abbildung 20). Während die Anstiegszeiten im Bereich von $R_L C_A$ liegen, sind die Abfallzeiten deutlich länger (~ 1 ms). Dieser Effekt wird in Abschnitt 6.6 diskutiert.

Um weitere quantitative Untersuchungen zu erleichtern, kam der grüne Dauerstrichlaser zum Einsatz. Für die Messungen der Antwortzeit wurde der Laserstrahl über den Zerhacker mit einer Sektorblende mit nur einer Öffnung moduliert. Dies resultierte in einer Pulsdauer von 1 ms, einer Schaltzeit von 45 μ s und einer Repetitionsrate von 50 Hz. Ein R_L von 4,7 k Ω wurde ausgewählt, sodass sich eine ausreichende Zeitauflösung mit einem $R_L C_A$ von 2 μ s ergab. Während aller FE-Messungen wurde die Kammer vollständig abgedunkelt.

Das Elektronenspektrometer konnte auf Grund der stabilen Emission im Rastermodus betrieben werden. Die Elektronenoptik wurde im Transmissionsmodus mit einem kreisförmigen Akzeptanzbereich von 20 mm² und einer geöffneten Iris betrieben. Für die FE-Spektroskopie wurde ein 0,8 mm breiter Eintrittsspalt benutzt, während für die Messungen unter Laserbeleuchtung der 3 mm breite Spalt nötig war, um den Strahl passieren zu lassen (vergleiche Abschnitt 3.5.1). In beiden Fällen wurde durch Variieren der Passenergie zwischen 10 eV und 20 eV eine feste Energieauflösung um 100 meV erzielt.

6.2 Strom-Spannungs-Charakteristik

Nach einem anfänglichen vorsichtigen Prozessieren von Probe 2 wurde die in Abbildung 86 (a) gezeigte I_E - U -Kurve im Bereich von 0-2100 V aufgenommen. Ein FN-artiger Anstieg von I_E (linear in FN-Koordinaten) ist unterhalb von 1000 V sichtbar. Die Einsatzspannung für einen I_E -Wert von 1 nA lag bei 530 V, woraus sich eine elektrische Feldstärke E ($= U/\Delta z$) von etwa 1,8 MV/m abschätzen lässt. Für U -Werte oberhalb von 1000 V ist die erwartete Sättigung von I_E zu sehen, welche derart stark ausgeprägt ist, dass sich die Kurve in FN-Koordinaten nach unten biegt. Dennoch steigt I_E im Sättigungsbereich noch leicht von 0,21 μ A auf 0,25 μ A an. Dies wird in [88, 377] durch den Poole-Frenkel-Effekt [378, 379] (Elektronentransport über Fallenzustände) erklärt. Dieser tritt vermutlich bevorzugt an der Oberfläche auf, da dort eine deutlich höhere Defektdichte als im Inneren vorliegt. Die starke Ausprägung der Sättigung zeigt aber die gute Passivierung der Oberfläche, da eine Leitfähigkeit über Verunreinigungen sowie Defekt- oder Oberflächenzustände (vergleiche Abschnitt 2.1.3) das Plateau völlig verschmieren könnte [333]. Des Weiteren kann der leichte I_E -Anstieg in dem Plateau verstärkt werden durch schwache

Emitter im FN-Bereich, FE aus niedriger gelegenen Teilen der Spitzen, Heizen durch hohe Stromdichten (siehe Abschnitt 6.4) oder eine verstärkte Elektronenleitung durch den pn-Übergang zwischen Depletionszone und dem unveränderten Rest der Probe.

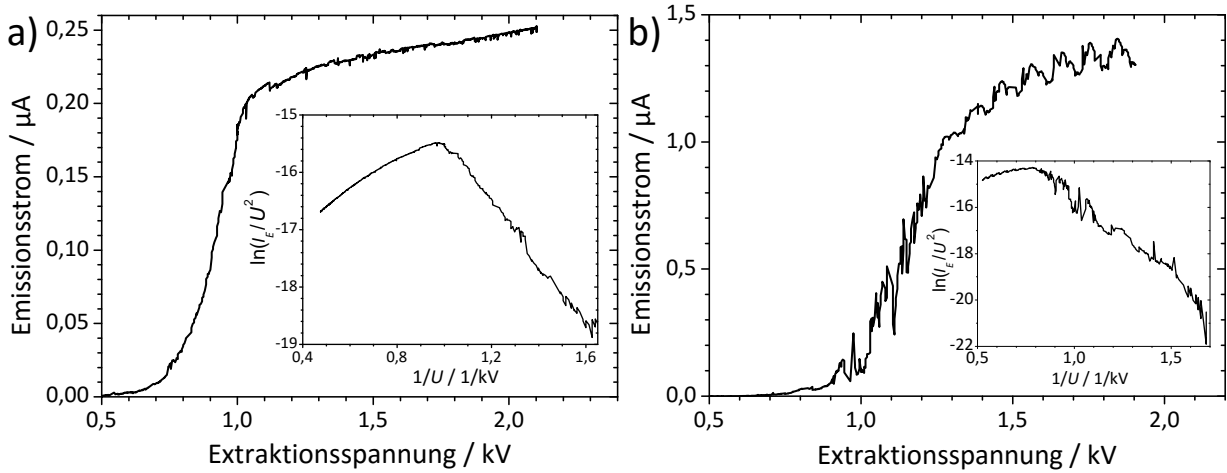


Abbildung 86: Emissionsstrom I_E aus b-Si-Probe 2 aufgetragen gegen die Extraktionsspannung U im Dunklen (a) und unter Laserbestrahlung (b) mit 2,33 eV-Photonen und einer Leistung von 24,6 mW. Die in die Teilabbildungen eingesetzten Graphen zeigen die Daten in Fowler-Nordheim-Koordinaten.

Mit Gleichung (34) lässt sich möglicherweise die Depletionstiefe d_p im Sättigungsbe-
 reich abschätzen. Setzt man die applizierten Spannungen sowie den Bereich von n_A in diese
 Formel ein, so erhält man d_p -Werte zwischen 0,02 μm und 0,40 μm . Daher sind mindestens
 die obersten Teile der dominierenden b-Si-Nadeln vollständig depletiert. Die Sättigungs-
 stromdichte dieser Nadel kann mit Gleichung (33) berechnet werden. Benutzt man die
 maximale *Drift*-Geschwindigkeit von Elektronen von 10^7 cm/s [52, S. 38], [88] sowie eine
 intrinsische Ladungsträgerkonzentration von $9,7 \cdot 10^9$ cm $^{-3}$ [380] bei 300 K in Si, so ergibt
 sich eine Sättigungsstromdichte von 15,5 mA/cm 2 . Für einen I_E -Wert von 0,21 μA führt
 dies zu einer effektiv emittierenden Fläche von 1400 μm^2 , welche ungefähr 9% von der
 Gesamtfläche der Säulenoberseiten ausmacht. Zuvor durchgeführte FE-Rastermikroskop-
 Messungen an ähnlichen b-Si-FEAs halfen, die Säulen als einzige Emissionsquelle zu iden-
 tifizieren und zeigten bemerkenswerterweise, dass 10% aller Säulen etwa 70% des Ge-
 samtstroms trugen [164]. Daher scheint das Feldeindringen bis etwa zu den emittierenden
 Säulen zu reichen.

Die I_E - U -Charakteristik unter Laserbestrahlung ist in Abbildung 86 (b) zu sehen. Das
 FN-artige Verhalten hat sich bis etwa 1280 V ausgedehnt, wie es wegen der zusätzli-
 chen optisch angeregten Elektronen im LB zu erwarten war. Zudem existiert ebenso ein

Saturierungsbereich zwischen $1,1 \mu\text{A}$ und $1,3 \mu\text{A}$ bei 1900 V , was einer Steigerung um einen Faktor von $5,3$ verglichen mit der ursprünglichen Kurve entspricht. Trotz der hohen Eindringtiefe von $1,3 \mu\text{m}$ der Photonen mit $\hbar\omega = 2,33 \text{ eV}$ [181] wird eine Quanteneffizienz QE von etwa 10^{-4} für die verwendete Laserleistung P_{CW} erreicht. Da die Fläche des FEA etwa 60% des Laserstrahls ausmacht, wurde dieser relativ niedrige QE -Wert hauptsächlich durch die geringe Fläche der emittierenden Nadeln verursacht. Im gesamten I_E -Bereich sind die Fluktuationen mit Laserbestrahlung deutlich höher als ohne. Dies könnte im FN-Bereich an Adsorbateffekten und im Saturierungsbereich an einer P_{CW} -Instabilität liegen.

6.3 Strom-Temperatur-Abhängigkeit

I_E - U -Kurven wurden im Dunklen bei Temperaturen T zwischen 256 K und 340 K gemessen. Die Kontrolle von T erfolgte wie in Abschnitt 3.3.1 beschrieben. Abbildung 87 (a) zeigt drei repräsentative I_E - U -Kurven einer abgekühlten Kathode. Erwartungsgemäß verringert sich I_E im Saturierungsbereich sowie auch die Ausdehnung des FN-artigen Bereichs stark mit T wegen der reduzierten Generationsrate von Leitungselektronen in der Depletionszone.

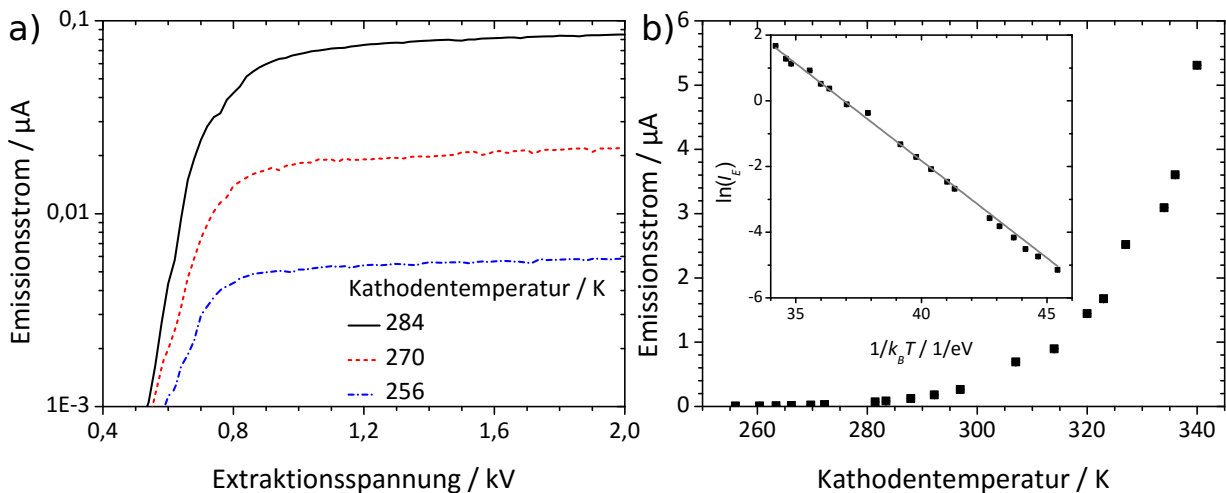


Abbildung 87: Temperaturabhängigkeit des Dunkelstroms aus b-Si-Probe 2. Emissionsstrom I_E als Funktion der Extraktionsspannung U , gemessen bei drei unterschiedlichen Temperaturen T (a). I_E bei 2000 V aufgetragen gegen T . Der Einsatz zeigt die Daten als Arrheniusgraph mit Regressionsgerade. Dabei ist k_B die Boltzmann-Konstante. Die Daten in (b) wurden aus den gemessenen I_E - U -Kurven gewonnen.

In Abbildung 87 (b) sieht man, dass die I_E -Werte bei 2000 V im gesamten T -Bereich von 4 nA auf $5,31 \mu\text{A}$, das heißt um einen Faktor von 1330 , steigen. Dies ist in Übereinstim-

mung mit den Literaturwerten für die Veränderung der intrinsischen Ladungsträgerdichte, welche bei 256 K $1,38 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-3}$ beträgt und bei 340 K um einen Faktor von 1355 höher liegt [380]. Der Charakter einer thermischen Anregung zeigt sich auch in dem Arrheniusgraphen, welcher ein lineares Verhalten mit einer Steigung von $-0,59 \text{ eV}$ zeigt. Setzt man die Emission aller thermisch angeregter Elektronen voraus, so ist die Steigung gleich $-W_g/2$ (Gleichung (30)) mit der Größe der Bandlücke W_g . Der resultierende W_g -Wert von $1,18 \text{ eV}$ ist in annehmbarer Übereinstimmung mit dem Literaturwert.

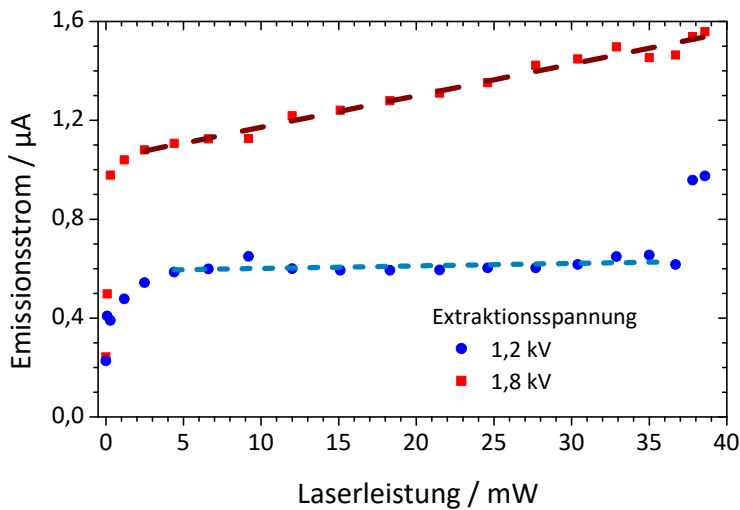


Abbildung 88: Abhängigkeit des Emissionsstroms aus *b*-Si-Probe 2 von der Laserleistung bei Extraktionsspannungen von 1200 V und 1800 V jeweils mit Regressionsgerade.

6.4 Photosensitivität

Die I_E - P_{CW} -Abhängigkeit wurde zwischen 0,1 mW und 38,6 mW bei U -Werten von 1200 V und 1800 V gemessen. P_{CW} wurde dabei mit einem Polarisationsfilter variiert und über einen pyroelektrischen Sensor bestimmt, wie in Abschnitt 3.5.1 beschrieben. Das Ergebnis, aufgetragen in Abbildung 88, zeigt für beide Extraktionsspannungen einen anfänglichen starken Anstieg von $0,23 \mu\text{A}$ auf $0,41 \mu\text{A}$ für $U = 1200 \text{ V}$ und von $0,24 \mu\text{A}$ auf $0,98 \mu\text{A}$ für $U = 1800 \text{ V}$ bei P_{CW} -Werten bis zu $0,4 \text{ mW}$. Dieses Verhalten kann leicht über die Generierung zusätzlicher Elektronen-Lochpaare durch die Photonen erklärt werden. Für 1200 V steigt I_E bei höheren P_{CW} -Werten zunächst langsamer an, bevor bei etwa $0,60 \mu\text{A}$ und $4,4 \text{ mW}$ eine vollständige Sättigung erreicht wird, welche durch die Regressionsgerade verdeutlicht zu sehen ist. Dies ist gemäß den Ergebnissen aus Abbildung 86 (b) zu erwarten, da die Emitter durch die Laserbestrahlung in ein FN-artiges Emissionsverhalten übergehen, welches nur durch den Tunnelprozess begrenzt ist. Die abweichenden Messpunkte bei den höchsten beiden P_{CW} -Werten sind daher vermutlich durch Adsorbatmoleküle verursacht. Dagegen steigt I_E bei 1800 V im kompletten P_{CW} -Bereich oberhalb von $0,4 \text{ mW}$ bis

zu einem Wert von $1,56 \mu\text{A}$ bei $38,6 \text{ mW}$ leicht an. Offenbar führt die Rekombination von Ladungsträgern hier zu einem Gleichgewichtszustand. Dabei wird ein linearer Zusammenhang zwischen dem Strom durch die optisch angeregten Ladungsträger und P_{CW} erwartet [52, S. 669], welcher durch die Regressionsgerade bestätigt wird. Insgesamt stieg der Emissionsstrom auf Grund der Photosensitivität hier um einen Faktor von 2,6 für 1200 V und 6,5 für 1800 V an.

6.5 Stromstabilität

Sowohl die Lang- als auch die Kurzzeitstabilität der Kathoden wurde im Saturierungsbereich gemessen. Für beide Proben ergab sich eine langsame Erhöhung des Dunkelstroms mit der Zeit. In Abbildung 89 (a) ist ein typischer Anstieg von $0,18 \mu\text{A}$ auf $0,52 \mu\text{A}$ über eine Zeitdauer von etwa 10 h gezeigt. Der Effekt erschien reversibel, sodass nach einer Pause von etwa $\sim 10 \text{ min}$ der ursprüngliche I_E -Wert in etwa wieder erreicht wurde. Deshalb kann eine Desorption von Gasmolekülen oder eine Sauerstoffdiffusion den Anstieg nicht erklären. Alternativ könnte eine elektrische Aufheizung der Nadeln die Erhöhung des Stroms verursacht haben. Die langsame Anstiegszeit könnte eine Folge von einer effizienten Kühlung durch die Säulen sein. Unter Beachtung der Ergebnisse in Abschnitt 6.3 können mittlere T -Werte von 292 K bei $0,19 \mu\text{A}$ und 305 K bei $0,52 \mu\text{A}$ abgeschätzt werden, welche etwas zu niedrig erscheinen.

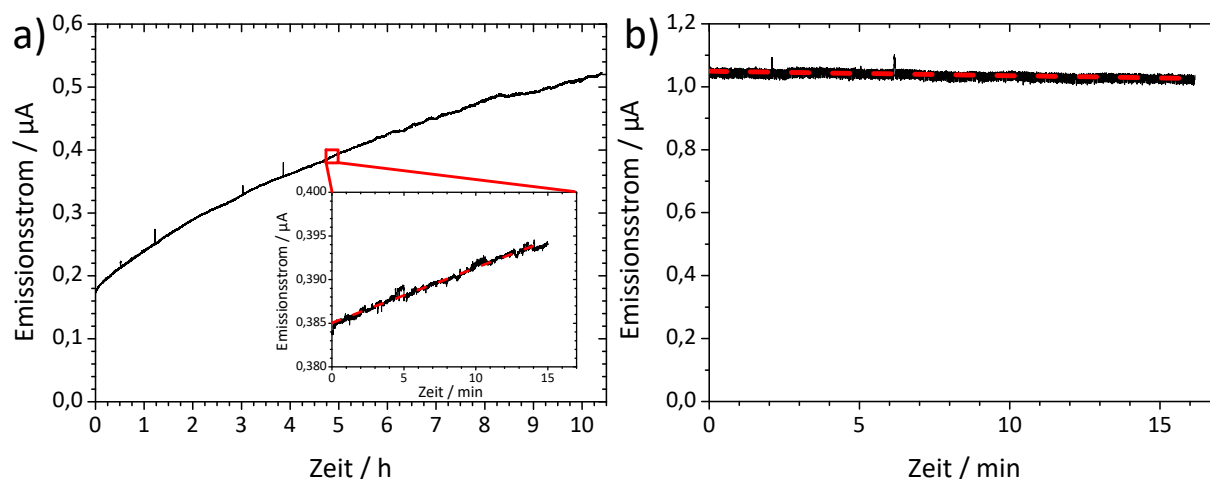


Abbildung 89: Zeitabhängigkeit des Saturierungsstroms aus b-Si-Probe 2 im Dunklen (a) bei 1800 V und unter Laserbeleuchtung (a) mit einer Photonenenergie von $2,33 \text{ eV}$ sowie einer Strahlungsleistung von $0,4 \text{ mW}$ bei 1600 V . Der in (a) eingesetzte Graph zeigt eine ebenso lange Zeitdauer wie der in (b) und dient zum Vergleich. Die Regressionsgeraden wurden für die Ermittlung der Kurzzeitstabilität des Stroms berechnet.

Erwartungsgemäß bleibt der langsame Stromanstieg unter Laserbeleuchtung wegen der verbesserten Leitfähigkeit aus (siehe Abbildung 89 (b)). Der leichte I_E -Abfall von $1,05 \mu\text{A}$ auf $1,02 \mu\text{A}$ ist eine Transiente, welche im thermischen Gleichgewicht verschwinden würde. Wie erwartet ist die Kurzzeitstabilität von I_E exzellent in beiden Fällen. Unter Berücksichtigung der Steigung in dem eingesetzten Graph von Abbildung 89 (a) mittels einer Regressionsgeraden kann eine Standardabweichung ΔI_E von $0,3 \text{ nA}$ berechnet werden, woraus sich eine hohe relative Stabilität $\Delta I_E/I_E$ von ungefähr $0,1 \%$ ergibt. Im Vergleich dazu liefert die Regressionsgerade in Abbildung 89 (b) einen ΔI_E -Wert von etwa $0,7 \%$. Während die leichten Fluktuationen des Dunkelstroms vermutlich durch Adsorbateffekte verursacht wurden, schwankt der Photostrom möglicherweise durch eine geringe P_{CW} -Instabilität.

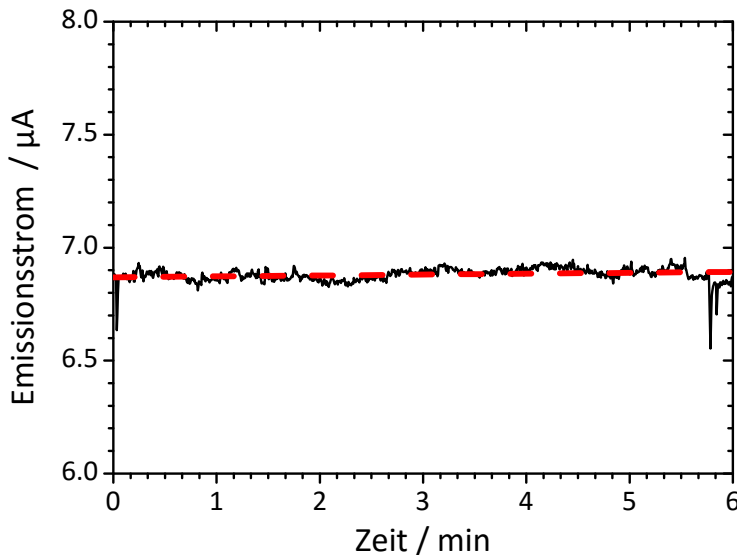


Abbildung 90: Feldemissionsstrom aus b-Si Probe 2 im Sättigungsbereich gemessen bei 1800 V , 342 K sowie einem Druck von 10^{-3} Pa und aufgetragen gegen die Zeit. Die gestrichelte Linie repräsentiert eine Regressionsgerade.

Weitere Stabilitätsmessungen des Dunkelstroms wurden unter stark verschlechterten Vakuumbedingungen und mit einer erwärmten Kathode durchgeführt. Dazu wurde die UHV-Analysekammer mitsamt der Kathodenseite aufgeheizt, bis ein Druck von etwa 10^{-3} Pa und eine konstante Kathodentemperatur von 342 K erreicht wurden. Anschließend wurde die I_E -Stabilität im Sättigungsbereich aufgenommen. Das Ergebnis der Messung in Abbildung 90 zeigt einen erwartungsgemäß hohen Stromwert von etwa $6,9 \mu\text{A}$ auf Grund der erhöhten Kathodentemperatur (vergleiche Abschnitt 6.3). Es ist keine systematische Veränderung des Stromniveaus über 6 min sichtbar, sodass offenbar die oben beobachteten Transienten verschwunden sind. Für die Kurzzeitstabilität ergab sich mit Hilfe der Regressionsgeraden eine Standardabweichung von $0,03 \mu\text{A}$, aus der sich eine hohe relative Stromstabilität von etwa $0,4 \%$ ableiten lässt. Wie erwartet ist dieser Wert wegen der verschlechterten Vakuumbedingungen höher als der bei unter 10^{-7} Pa Gemessene. Trotzdem

zeigt die Messung die hohe Widerstandsfähigkeit dieser b-Si-Kathoden gegen Adsorbate, welche für konventionelle metallische Feldemitter unerreichbar ist.

6.6 Zeitabhängigkeit des lasergepulsten Stroms

Die Zeitabhängigkeit im Saturierungsbereich wurde im gesamten verfügbaren P_{CW} -Bereich mit Hilfe des Zerhackers und des Oszilloskops gemessen, wie in den Abschnitten 3.5.1 und 6.1 beschrieben. Die resultierenden I_E -Pulse sind in Abbildung 91 (a) zu sehen und zeigen die erwartete Erhöhung des Spitzenstroms mit U und eine in etwa exponentiell verlaufende Charakteristik des Anstiegs und des Abfalls. Die anfängliche Verrundung der Messkurven an den beiden Kanten ist ein Artefakt durch die Mittelung der Daten über typischerweise 50 Pulse. Der Knick in der steigenden Flanke, welcher oberhalb von 1900 V sichtbar wird, ist ein Anzeichen für die Superposition von zwei Effekten: (i) eine anfänglich dominierende kurze Zeitkonstante durch die Schaltgeschwindigkeit des Zerhackers und (ii) ein darauf folgender langsamerer Anstieg, welcher mit dem limitierten Ladungstransport über Elektronenfallen an der Oberfläche der Depletionszone verknüpft werden kann. Ähnliche Anstiegszeiten wurden bereits für hochohmige Ge-Emitter berichtet und mit der Dichte an Elektronenfallen in Verbindung gebracht [381]. In die fallende Flanke kann ebenso eine Linearkombination von zwei Exponentialfunktionen eingepasst werden. Während die typische Rekombinationszeit, welche etwa 40 μs bei der gegebenen Akzeptordichte beträgt [184], durch die recht langsame Schaltgeschwindigkeit nicht sichtbar ist, stammt die zweite Zeitkonstante von der Relaxation von gefangenen Elektronen.

Eine quantitative Analyse der effektiven $1/e$ -Zeiten der ansteigenden und der fallenden Flanke als Funktion von U ist in Abbildung 91 (b) gegeben. Die Anstiegszeiten vergrößern sich von 64 μs bei 1700 V auf 95 μs bei 2100 V. Im Gegensatz dazu reduzieren sich die Zerfallszeiten von 963 μs bei 1400 V auf 131 μs bei 2100 V. Diese Veränderungen können über die Superposition des schnellen und des langsamen Abfalls erklärt werden. Die Anstiegs- und die Zerfallszeit scheinen zu einem gemeinsamen Wert von etwa 0,11 ms zu streben. Dieser Wert würde dann zu einem bestimmten exponentiellen Verhalten der gefangenen Elektronen gehören. Es sollte erwähnt werden, dass die tatsächliche Relaxationszeit stark von der Reinheit und der Geometrie der Kathode abhängt. So wurden bereits über Zerfallszeiten zwischen 40 ps für p-dotierte Si-Spitzen-Arrays [359] und 6 min für SnS_2 -Nanobänder [360] bei Raumtemperatur berichtet. Bei kryogenen Temperaturen sind sogar deutlich höhere Werte möglich [382, S. 540].

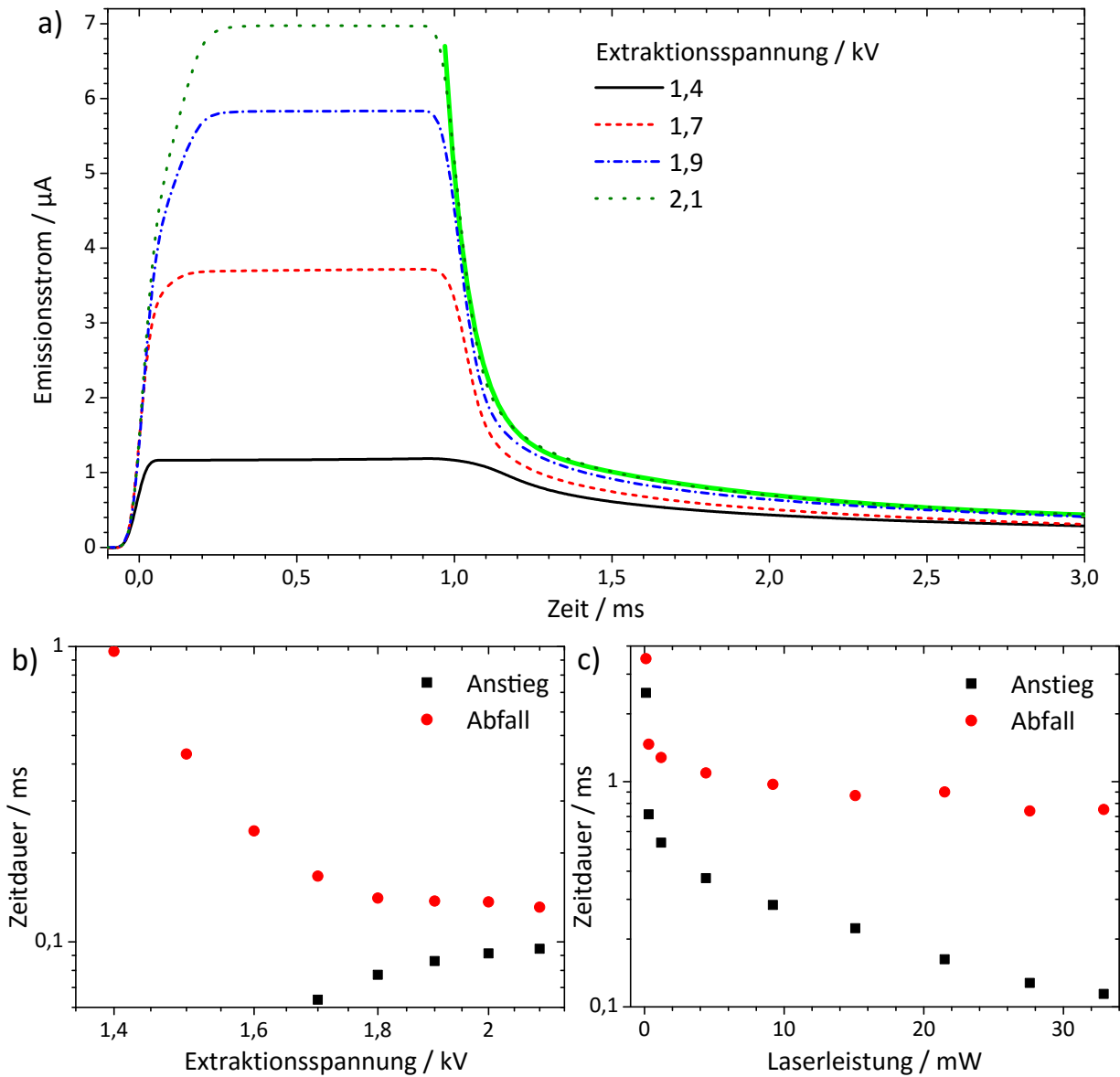


Abbildung 91: Zeitaufgelöste Messungen des lasergepulsten Stroms im Saturierungsbereich von b-Si-Probe2 bei einer Pulsdauer von 1 ms und einer Photonenenergie von 2,33 eV. Zeitabhängigkeit des Emissionsstroms bei verschiedenen Extraktionsspannungen und bei einer Laserleistung von 54,3 mW (a) sowie daraus abgeleitete $1/e$ -Zeiten für den Anstieg und den Abfall des Signals (b). In (a) wurde an die fallende Flanke für 2100 V eine Art Exponentialfunktion angepasst. Abhängigkeit der entsprechenden $1/e$ -Zeiten des Anstiegs und Abfalls von der Laserleistung bei einer Extraktionsspannung von 1600 V (c). Es sollte beachtet werden, dass der Dunkelstrom in allen Fällen subtrahiert wurde und die Zeitskala in (b) mit Hinblick auf die Auflösungsgrenze gewählt wurde.

Der Einfluss von P_{CW} auf die Anstiegs- und Abfallzeit wurde im Bereich von 0,1 mW und 32,9 mW bei 1600 V untersucht. Die Resultate sind in Abbildung 91 (c) aufgetragen. Die Anstiegs- und Abfallzeit verringerten sich von 2,48 ms auf 0,11 ms beziehungsweise von 3,51 ms auf 0,75 ms. Beide Effekte können durch einen sinkenden Einfluss der Elektronenfallen bei einer größeren Ladungsträgerdichte im LB bei höheren P_{CW} -Werten erklärt werden. Während dies natürlich zu einer reduzierten Anstiegszeit führt, verringert sich die Abfallzeit durch die verstärkte Rekombination ebenfalls.

6.7 Elektronenspektren

Elektronenspektroskopische Untersuchungen wurden sowohl im FN-artigen als auch im Sättigungsbereich zwischen 0,05 μA und 0,435 μA durchgeführt. Erwartungsgemäß zeigten die Spektren bei kleinen FE-Strömen ein einzelnes jedoch recht verrauschtes Maximum. Dennoch veränderte sich die Position des Maximums im FN-artigen Bereich bis zu etwa 0,19 μA nicht (vergleiche Abbildung 86 (a)). Für beide Proben wurde bei höheren Strömen jedoch eine Verschiebung dieses hochenergetischen Maximums (A) festgestellt, welche aus einem Spannungsabfall ΔU über der Depletionszone resultiert [32]. Drei in der Sättigungsregion aufgenommene, repräsentative Spektren von Probe 2 sind in Abbildung 92 (a) zu finden. Bei einem I_E -Wert von 0,328 μA besitzt Maximum A eine asymmetrische Form mit einer Halbwertsbreite (HWB) von 3,2 eV und einem ΔU von 12,5 V. Dazu erscheint bei 0,380 μA ein zweites Maximum (C) und bei 0,435 μA ein drittes (B) zwischen den beiden anderen. Beide sind symmetrisch und haben eine HWB von 1,0 eV respektive 0,7 eV. Neben der erwarteten I_E -abhängigen Verschiebung aller Maxima verbreitert sich nur Maximum A bis zu einer HWB von 4,4 eV. Dagegen bleibt die Breite der Maxima B und C unverändert. Für die spätere Diskussion wird hier die integrale Zählrate (IZR) der Maxima als Größe für die Anzahl der zugehörigen Elektronen eingeführt. Die IZR von Maximum A wächst von 5,0 kHz eV um einen Faktor von 1,32 auf ungefähr 6,6 kHz eV. Dabei vergrößert sich I_E um den gleichen Faktor. Bei Maximum B bleibt die IZR unterhalb von 0,8 kHz eV und die von Maximum C steigt bis auf 131 kHz eV an. Zudem sollte angemerkt werden, dass Maximum B und C verschwanden, wenn die Kathode lateral um etwa 100 μm bewegt wurde, wohingegen Maximum A unverändert blieb.

Eine detailliertere Analyse von ΔU in einem größeren I_E -Bereich war durch den T -induzierten Stromanstieg möglich (vergleiche Abschnitt 6.5). Die zugehörigen Spektren wiesen die gleiche Form wie die in Abbildung 92 (a) auf. Als ΔU -Werte wurden die Posi-

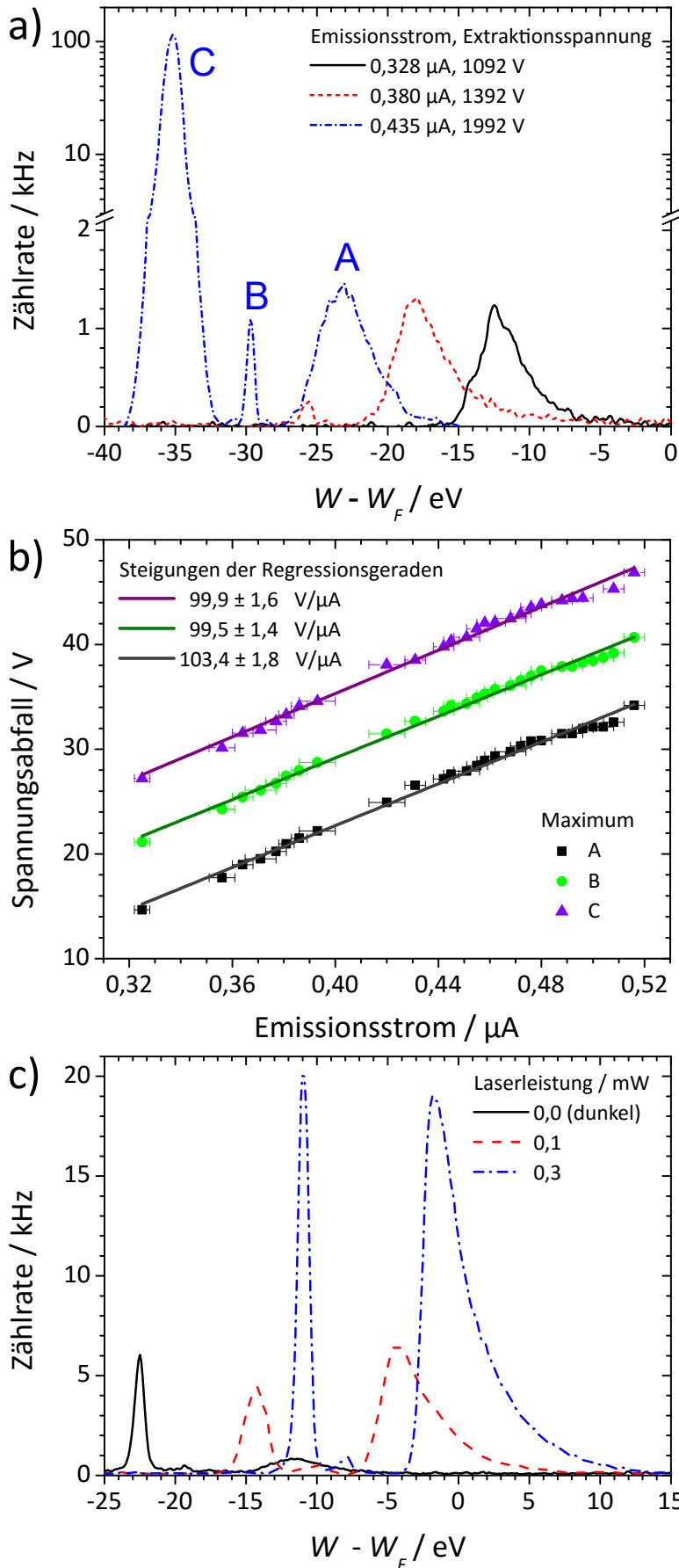


Abbildung 92: Ergebnisse der Elektronenspektroskopie an b-Si-Probe2 in der Sättigungsregion. Das Fermi-Energieniveau W_F der Kathode wurde über die Position des spektralen Maximums im Fowler-Nordheim-artigen Bereich bestimmt und von der Energieskala W abgezogen. Spektren der Feldemission bei verschiedenen Extraktionsspannungen U (a). Dabei sollte die Unterbrechung der Ordinate bei 2 kHz und die logarithmische Skala darüber beachtet werden. Spannungsabfall der drei Maxima aufgetragen gegen den Emissionsstrom I_E mit Regressionsgeraden (b). Die Größe der Fehlerbalken von I_E ist hauptsächlich durch den zeitabhängigen Anstieg des Stroms verursacht. Elektronenspektren unter Laserbestrahlung mit einer Photonenenergie von 2,33 eV bei verschiedenen Laserleistungen. Die Ergebnisse in (b) und (c) wurden bei einer Spannung von 1892 V aufgezeichnet.

tionen der Maxima gewählt (siehe Abbildung 92 (b)). Erwartungsgemäß stieg der Spannungsabfall in allen Fällen linear mit I_E an. Die Regressionsgerade für Maximum A liefert eine Steigung von $103,4 \text{ M}\Omega$, während die von den Maxima B und C Werte von $99,5 \text{ M}\Omega$ beziehungsweise $99,9 \text{ M}\Omega$ ergeben. Der höchste ΔU -Wert von $46,9 \text{ V}$ wurde für Maximum C beobachtet.

Da die IZR von Maximum A mit dem gleichen Faktor ansteigt wie I_E , repräsentiert es die Emission aus dem LB in der Sättigungsregion. Die große HWB ist jedoch untypisch für FE aus einzelnen Si-Feldemittern [31, 67, 383, 384]. Der Grund dafür ist wahrscheinlich die hohe Anzahl an Emittoren mit variierenden ΔU -Werten, ihre verschiedenen Positionen relativ zur Spektrometerachse sowie ihre gekrümmten Oberflächen [385]. Die asymmetrische Form weist zudem auf eine Generierung heißer Elektronen in der Depletionszone hin. Dort kann das interne elektrische Feld E_i durch $\Delta U/d_p$ abgeschätzt werden, woraus sich ein Wert im Bereich zwischen 60 MV/m und 600 MV/m ergibt (vergleiche Abschnitt 6.2). Das Ausbleiben eines lawinenartigen I_E -Anstiegs bedeutet, dass die Beschleunigung der Elektronen über Streuung an Defekten und Phononen begrenzt ist. Bei E_i -Werten unterhalb von 2 MV/m sind dies vornehmlich akustische, während bei höheren internen Feldern die Streuung an optischen Phononen dominiert [386]. Ab etwa 10 MV/m gewinnt ein Elektron zwischen zwei Streuprozessen mehr Energie als es an das Phonon abgibt, sodass sich ein Nettoanstieg der Elektronenenergie ergibt. Asymmetrische Spektren heißer Elektronen wurden auch schon für diamantbeschichtete Mo-FE-Kathoden, das heißt für eine Metall-Isolator-Vakuum-Anordnung, beobachtet [93, 123] (vergleiche auch Abschnitt 2.2.3).

Das unkonventionelle Verhalten der Maxima B und C muss auf eine andere Weise erklärt werden. Ihre relativ geringe HWB ist ein klarer Hinweis für ein Tunneln durch diskrete elektronische Zustände von Oberflächenoxiden, Defekten oder Adsorbaten wie es bereits beispielsweise an n-Si- oder Metallspitzen beobachtet wurde [383, 385, 387, 388]. Das Verschwinden dieser Maxima bei einer leichten lateralen Bewegungen der Kathode um etwa $100 \mu\text{m}$ könnte dadurch verursacht sein, dass die Orte der Emission entsprechend stark lokalisiert waren. Die starke E -Abhängigkeit der IZR könnte durch den verstärkten Elektronennachschub aus dem Valenzband verursacht worden sein. Da die Maxima B und C eine ähnliche ohmsche $\Delta U(I_E)$ -Charakteristik wie Maximum A aufweisen, wird die Annahme bestätigt, dass die zugehörigen elektronischen Zustände auf der Depletionszone, das heißt nahe des Spitzen-Vakuum-Übergangs, zu finden sind. Darüber hinaus stimmt dieses besondere Emissionsverhalten mit dem geringen Beitrag zu I_E sowie mit der starken Abhängigkeit von der Kathodenposition überein.

Abschließend wurden Elektronenspektren der Saturierungsregion unter Laserbeleuchtung im gesamten P_{CW} -Bereich aufgenommen. Erstaunlicherweise stieg I_E von $0,3\ \mu\text{A}$ im Dunklen auf etwa $4,0\ \mu\text{A}$ bei $0,3\ \text{mW}$ und $12,9\ \mu\text{A}$ bei $15,1\ \text{mW}$ und reduzierte sich daraufhin sukzessive auf $5,6\ \mu\text{A}$ bei $38,5\ \text{mW}$. Diese Photosensitivität hatte damit einen bemerkenswert starken I_E -Anstieg um einen Faktor von 43 zur Folge, welche deutlich höher liegt als der in den Abbildungen 88 und 91 (a). Dieser nicht reproduzierbare Effekt zeigen den starken Einfluss der Laserjustierung auf die Eigenschaften der b-Si-FEAs. In Abbildung 92 (c) sind daher nur die zu dem anfänglichen, starken I_E -Anstieg um einen Faktor von etwa 13 gezeigt. Offensichtlich verschwindet die Dominanz von Maximum C im Spektrum des Dunkelstroms mit steigendem P_{CW} auf Grund der laserinduzierten zusätzlichen Ladungsträger im LB. Dazu werden die Maxima A, B und C von $-11,5\ \text{eV}$, $19,4\ \text{eV}$ und $-22,5\ \text{eV}$ zu $-1,9\ \text{eV}$, $-7,9\ \text{eV}$ beziehungsweise $-11,0\ \text{eV}$ verschoben. Trotzdem bleiben die Maxima B und C symmetrisch, relativ schmal und unterhalb von W_F . Sie zeigten insbesondere bei höheren P_{CW} -Werten jedoch Fluktuationen, welche aber bei der Emission aus derartigen diskreten Energiezuständen erwartbar sind. Im Gegensatz dazu wird Maximum A asymmetrischer, leicht verbreitert und reicht von etwa $-4\ \text{eV}$ bis zu $+14\ \text{eV}$ bei $0,3\ \text{mW}$. Der lang verlaufende Abfall der hochenergetischen Flanke kann nicht durch die Überschussenergie durch die Beleuchtung mit $2,33\ \text{eV}$ -Photonen erklärt werden. In jedem Fall gewinnen die laserinduzierten Ladungsträger Energie in der Depletionszone, jedoch erscheint eine detaillierte quantitative Analyse der integral aufgenommenen Daten in Hinblick auf die große Anzahl der Emitter schwierig.

Es lässt sich festhalten, dass die I_E - U -Charakteristik von FEAs aus b-Si-bedeckten Säulen ähnlich zu der aus Säulen mit Si-Einzelspitzen ist. Dennoch zeigten die hier betrachteten b-Si-FEAs sehr gute Eigenschaften bezüglich der Stromstabilität, der Ausprägung des Plateaus im Saturierungsbereich und der Photosensitivität. Jedoch sollten die absoluten Stromwerte sowie die Schaltgeschwindigkeit bei der photoverstärkten FE erhöht werden, um diese Emitter noch attraktiver für Anwendungen zu machen.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Das umfassend erweiterte und fertiggestellte PFES-System ermöglicht nun systematische Messungen der Quanteneffizienz QE und Spektren der Elektronenemission aus kalten Kathoden unter starken elektrischen Feldern und durchstimmbarer gepulster sowie kontinuierlicher Laserbeleuchtung. Von zentraler Bedeutung bei dem Ausbau war die Installation des Elektronenspektrometers mit 2D-CCD-Detektor, welches sowohl im hochauflösenden Rastermodus als auch im schnell pulsbaren Schnappschussmodus (PSS) betrieben werden kann. Dazu wurde die Triode angepasst und erweitert, sodass nun eine μm -genaue 3D-Positionierung der Proben sowie eine Kontrolle des Elektrodenspalts mit einer Orts- und Verkipfungsauflösung von $40\ \mu\text{m}$ beziehungsweise 1° für definierte Extraktionsfelder möglich ist. Elektrisches Heizen bis $100\ ^\circ\text{C}$ und Flüssigstickstoff-Kühlen der Proben mit $0,5\ ^\circ\text{C}$ Genauigkeit erlaubt T -abhängige Untersuchungen. Das erweiterte Strahlführungssystem des OPO-Lasers garantiert eine verbesserte Stabilität und eine Echtzeitmessung der Pulsenergie für präzise QE -Untersuchungen. Das Elektrometer kann genutzt werden, um die Ladung von gepulsten Strömen mit $0,1\ \text{pC}$ Auflösung zu bestimmen, was QE -Messungen im Bereich unter 10^{-8} erlaubt. Die Reinraumumgebung mit Klasse ISO 5-6, das kontrollierte langsame Pumpsystem und die ölfreie Vorvakuumpumpe an der Schleusenkammer schützen die Proben beim Einschleusen vor Kontaminationen mit Staub respektive Kohlenwasserstoffen. Zur *in situ* Reinigung von cm^2 -großen Proben stehen in der Schleusenkammer die Ionenquelle und in der Hauptkammer der Pulslaser zur Verfügung.

Die Leistungsfähigkeit des Systems wurde mit Hilfe von Gleichstrom-FE aus einer W-Nadel sowie mit gepulster PE aus einem n-GaP-Kristall nachgewiesen. An der W-Nadel konnte die hohe Auflösung ($14\ \text{meV}$ für $W_{\text{pass}} = 4\ \text{eV}$) und Sensitivität der Spektroskopie über die präzise Messung der Emittertemperatur selbst bei relativ kleinen Strömen ($61\ \text{nA}$) demonstriert werden. An n-GaP wurde sowohl die direkte als auch die indirekte ($QE(\hbar\omega)$) PE-Spektroskopie durchgeführt. Die direkte Spektroskopie im PSS-Modus erwies sich als unempfindlich gegenüber Schwankungen des Emissionsprozesses und der Laserpulsenergie. Die Spektren zeigten eine Verbreiterung der Fermi-Kante durch Oberflächenzustände und Relaxation der Elektronen im LB. Die QE -Messungen lieferten die erwarteten Φ -Werte für den unberührten und den Laser-gereinigten Kristall sowie Indizien für Bandstruktureffekte.

Die zwei Arten der Spektroskopie machen das PFES-System zu einem leistungsfähigen Instrument. Neben den hier diskutierten Experimenten ist es insbesondere für eine zeitaufgelöste Spektroskopie von Kombinationen der PE und FE während dynamischer Veränderungen der Probenoberfläche geeignet. Dabei wären kontrollierte Untersuchungen von Oberflächenmodifikationen durch die Bestrahlung mit dem durchstimmbaren Pulslaser,

beim Heizen oder Kühlen der Kathodenseite oder unter verschlechterten Vakuumbedingungen denkbar. Letztere könnten über das Feindosierventil unter Zuleitung von Gasen erzielt und über das Massenspektrometer [32] kontrolliert werden.

Weitere $QE(\hbar\omega)$ -Untersuchungen wurden an LaB_6 -Dünnschichten durchgeführt, welche unter Bestrahlung von der Rückseite in elektronischen PIDs bei atmosphärischen Drücken im adsorbatbedeckten Zustand einen Photostrom um $1\ \mu\text{A}$ liefern sollen. Zum Vergleich wurden Messungen sowohl bei Beleuchtung von der Rück- als auch von der Vorderseite vorgenommen. Für die Vorderseite konnten ob der Reinigungswirkung der Laserpulse hohe QE -Werte beobachtet werden. Diese Reinigung war bei Bestrahlung von der Rückseite nicht gegeben, sodass unzureichende QE -Werte weit unter 10^{-6} resultierten. Dennoch konnten diverse Anhaltspunkte zur Optimierung der Dicke und Qualität der LaB_6 -Schichten sowie der Wahl des Substratmaterials für eine höhere QE erarbeitet werden.

Jedoch scheint der geforderte Emissionsstrom unter den gegebenen Umständen unerreichbar zu sein. So wäre dafür selbst bei dem in Betracht gezogenen Laser mit dem höchsten $\hbar\omega$ -Wert von $4,51\ \text{eV}$ und einer hohen Leistung von $10\ \text{mW}$ eine QE um $5 \cdot 10^{-4}$ nötig, welche üblicherweise nur für saubere Oberflächen erreicht wird. Erschwerend kommt die Bestrahlung von der Rückseite hinzu. Auch sollten die in den PIDs vorgesehenen extremen E -Werte von etwa $40\text{-}80\ \text{MV/m}$ beachtet werden, welche den Betrieb auf Grund von Leckströmen oder elektrischen Überschlägen vermutlich stark einschränken.

Über FE-Spektroskopie an strukturierten Nanographiten konnte eine Erklärung für deren außergewöhnliche Eigenschaften bezüglich Emissionsstromdichte, -homogenität und -stabilität gefunden werden. Die FE-Ergebnisse stehen in krassem Widerspruch zur FN-Theorie. Insbesondere wurden Spektren mit zwei Maxima reproduzierbar beobachtet, welche sich unterschiedlich stark und linear mit der Extraktionsspannung zu niedrigeren Energien verschoben. Auf Basis dieser Ergebnisse, TEM-Untersuchungen der Emitter sowie molekuldynamischer Berechnungen konnte ein Emissionsmodell erarbeitet werden, das alle beobachteten Phänomene umfassend beschreibt. Demnach tritt neben der FE aus Zuständen nahe der Fermi-Energie zusätzlich ein resonanter Tunnelprozess durch halbleitende sp^3 -artige Abschlüsse der Graphitkristallite auf, welcher die FE-Eigenschaften verbessert.

Diese Ergebnisse können dazu dienen, die FE-Eigenschaften sowie die Zuverlässigkeit des Syntheseprozesses der Nanographite zu verbessern und die Entwicklung neuartiger C-basierter Feldemitter für Anwendungen in der Vakuumnanoelektronik zu unterstützen. Die kontrollierte Herstellung von Potentialbarrieren für resonantes Tunneln erscheint aber nicht nur für FE-Anwendungen interessant. Sie könnte auch in anderen elektronischen Bauelementen zu niedrigeren Betriebsspannungen und höheren Strömen führen.

Die FE aus zwei Diamantnadeln (DNs) zeigte Charakteristika ähnlich zu der aus hochohmigen n- oder p-Halbleitern. Der Ladungsträgertransport zum Emitter wurde für beide Proben auf eine Oberflächenleitung zurückgeführt. Dennoch waren die FE-Eigenschaften der Proben fundamental verschieden. Während die erste Probe gemäß vorheriger Untersuchungen erwartbare Ergebnisse lieferte, zeigte die zweite viel niedrigere Einsatzfeldstärken sowie eine höhere Stromtragfähigkeit und Leitfähigkeit, die auf eine thermisch geformte a-C-Schicht auf der Oberfläche zurückgeführt werden konnte. Besonders bemerkenswert war allerdings eine Oszillation der I_E - U -Kennlinie von DN₂, welche sich sogar in einer Modulation der energetischen Lage der Elektronenspektren niederschlug. Beide Oszillationen waren phasengleich und besaßen eine Periode von etwa 8 V. Als potentielle Ursache dafür wurde mit TEM-Aufnahmen ein einige 10 nm-großes Objekt an der DN-Spitze entdeckt, welches eine CB am Feldemitter geformt haben könnte. In der Tat lieferte ein Vergleich der Messdaten mit der CB-Theorie sowie anderen Experimenten zur CB-modulierten FE zahlreiche Indizienbeweise für diese These. Nach dem besten Wissen des Autors ist diese Beobachtung einer CB-modulierten FE in vielerlei Hinsicht beachtlich. Herauszuheben ist, dass der Einfluss der CB bis zum Maximalstrom von 7,7 μ A nachweisbar war, während der bisherige Rekordwert bei 1,8 μ A lag und in üblichen CB-Bauelementen nicht viel mehr als 100 nA erreicht werden. Dabei war es auch möglich, eine bisher unerreichte Zahl von 22 CB-Stufen in der FE-Kennlinie zu beobachten. Zudem konnten hier die ersten Daten zur Spektroskopie einer CB-FE präsentiert werden, die eine direkte Messung der CB-Ladungsenergie W_{CB} darstellen. Damit konnte eine extrem hohe CB-Schwelltemperatur von etwa 2300 K bestimmt werden. Diese Ergebnisse gelangen durch die schnelle Spektroskopie und die außerordentliche Stabilität (bis zu 0,3 % von I_E) des Emitters.

Es sollte aber erwähnt werden, dass die CB-Phänomene wahrscheinlich nicht leicht reproduzierbar sind. Dies sollte jedoch bei zukünftigen Untersuchungen weiterer DNs überprüft werden. Möglicherweise kann durch TEM-Untersuchungen vor den FE-Experimenten eine Selektion von DNs mit potentiellen CB-Objekten vorgenommen werden. Für weitere systematische Untersuchungen des Effekts mit dem PFES-System wäre zudem eine gezielte Herstellung von CB-Feldemittern etwa durch Aufwachsen von einzelnen CNTs auf nm-dünnen dielektrischen Schichten möglich, ähnlich wie in [157, 389] beschrieben.

Zusätzliche FE-Untersuchungen der DNs unter Laserbeleuchtung zeigten, dass Diamant ein attraktives Material für photoverstärkte FE und PFE sein könnte. Die Ergebnisse wurden jedoch mitunter von einem PE-Untergrund überlagert. Zusätzlich wurden zeitaufgelöste I_E -Messungen zur Bestimmung des Emissionsmechanismus durch den Messaufbau verschmiert. Daher sollte zukünftig an einer präziseren Strahlführung zur selektiven Beleuchtung der Proben gearbeitet werden. Überdies sind Messungen an flachen mm²-großen

Diamanten aber auch an neuartigen DN-Proben geplant, bei denen eine DN statt auf einer W-Nadel in dem Durchgangsloch eines $\sim 10 \mu\text{m}$ -dünnen Si-Plättchens positioniert ist. In einer Messkonfiguration ähnlich wie für die LaB_6 -Schichten (Abbildung 52) wäre damit bei Bestrahlung von der Rückseite mit $\hbar\omega < W_g = 5,50 \text{ eV}$ die parasitäre PE unterdrückt. Zudem sollte der innere Aufbau des PFES-Systems über eine Reduzierung der Kapazitäten und Induktivitäten sowie durch Anpassung der Impedanzen optimiert werden. Dann wären etwa mit einem 4 GHz-Oszilloskop ns-schnelle I_E -Pulsmessungen möglich.

Zum Schluss wurden Ergebnisse zur FE und photoverstärkten FE aus b-Si-FEAs präsentiert. Die I_E - U -Kennlinien erwiesen sich als ähnlich zu denen von *Arrays* mit p-Si-Einzelspitzen auf Säulen. Der Dunkelstrom konnte in der Saturierungsregion T -abhängig über drei Größenordnungen verändert werden. Die Laserbestrahlung mit variierender Leistung resultierte in einem anfänglich starken Anstieg des Emissionsstroms, gefolgt von einem linearen Zusammenhang, welcher aus einem Zusammenspiel der Generation und Rekombination von Ladungsträgern resultierte. Erwartungsgemäß war I_E sowohl im Dunklen als auch unter Beleuchtung im Saturierungsbereich mit Fluktuationen von 0,1 % bei $0,4 \mu\text{A}$ beziehungsweise 0,7 % bei $1,0 \mu\text{A}$ am stabilsten. Dabei war aber über Stunden ein langsamer I_E -Anstieg wegen resistiver Verluste in der Depletionszone zu verzeichnen. Die Antwortzeit auf Lichtpulse war durch Ladungsträgerfallen auf 0,1 ms begrenzt. Integrale Elektronenspektren des Saturierungsstroms zeigten bis zu drei Maxima und einen I_E -induzierten Spannungsabfall. Das erste Maximum war wegen Emitterinhomogenitäten verbreitert und stammte von thermisch angeregten Elektronen im LB, von denen einige in der Depletionszone beschleunigt wurden. Die anderen beiden Maxima waren weniger stabil aber schmal und repräsentierten eine Emission aus diskreten Defektzuständen. Durch Laserbestrahlung wurde der Spannungsabfall aller Maxima reduziert. Dabei war die Photosensitivität des Stroms im Saturierungsbereich auf einer μm -Skala von der Kathodenposition abhängig und variierte zwischen 6,5 und 43.

Diese Ergebnisse können helfen, die Eigenschaften von b-Si-FEAs für Anwendungen zu verbessern. Dabei wäre es interessant, den Herstellungsprozess bezüglich der Stromdichte, Emitterhomogenität und Antwortzeit auf Lichtpulse zu optimieren. Zudem existieren an der Ostbayerischen Technischen Hochschule Regensburg Versuche mit integrierten Gates, welche eine kompakte b-Si-Elektronenquellen mit geringen Betriebsspannungen ermöglichen könnten [390]. Daneben ist dort auch die Herstellung von FEAs aus einzeln adressierbaren Sub-*Arrays* geplant. Diese könnten zur Regelung und Homogenisierung des Stroms gezielt angesteuert werden und böten insbesondere bei FEAs mit integriertem Gate die Möglichkeit, im Fall eines Defekts selektiv abgeschaltet zu werden.

Literaturverzeichnis

- ¹D. H. Dowell, I. Bazarov, B. Dunham, K. Karkay, C. Hernandez-Garcia, R. Legg, H. Padmore, T. Rao, J. Smedley und W. Wan, „Cathode R&D for future light sources“, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A **622**, 685 (2010).
- ²J. W. Gadzuk und E. W. Plummer, „Field emission energy distribution“, Rev. Mod. Phys. **45**, 487 (1973).
- ³K. L. Jensen, P. G. O’Shea, D. W. Feldman und J. L. Shaw, „Emittance of a field emission electron source“, J. Appl. Phys. **107**, 014903 (2010).
- ⁴W. Qian, M. R. Scheinfein und J. C. H. Spence, „Brightness measurements of nanometer-sized field-emission-electron sources“, J. Appl. Phys. **73**, 7041 (1993).
- ⁵C. A. Brau, „High-brightness electron beams - small free-electron lasers“, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A **407**, 1 (1998).
- ⁶A. Bogner, P.-H. Jouneau, G. Thollet, D. Basset und C. Gauthier, „A history of scanning electron microscopy developments: towards ‚wet-STEM‘ imaging“, Micron **38**, 390 (2007).
- ⁷W. Qian, M. R. Scheinfein und J. C. H. Spence, „Electron optical properties of nanometer field emission electron sources“, J. Appl. Phys. **62**, 315 (1993).
- ⁸S. Wilfert und C. Edelmann, „Field emitter-based vacuum sensors“, Vacuum **86**, 556 (2012).
- ⁹R. Schreiner, C. Langer, C. Prommesberger und F. Dams, „Compact and energy-efficient field emission cathodes for sensor applications“, Adv. Mater. Res. **1024**, 372 (2014).
- ¹⁰S. Cheng, F. A. Hill, E. V. Heubel und L. F. Velasquez Garcia, „Low-bremsstrahlung X-ray source using a low-voltage high-current-density nanostructured field emission cathode and a transmission anode for markerless soft tissue imaging“, J. Microelectromech. Syst. **24**, 373 (2015).
- ¹¹C. A. Brau, B.-K. Choi, J. D. Jarvis, J. W. Lewellen und P. Piot, „Channeling radiation as a source of hard X-rays with high spectral brilliance“, Synchrotron Radiat. News **25**, 20 (2012).

- ¹²P. Janhunen, P. K. Toivanen, J. Polkko, S. Merikallio, P. Salminen, E. Haeggström, H. Seppänen, R. Kurppa, J. Ukkonen, S. Kiprich, G. Thornell, H. Kratz, L. Richter, O. Krömer, R. Rosta, M. Noorma, J. Envall, S. Lätt, G. Mengali, A. A. Quarta, H. Koivisto, O. Tarvainen, T. Kalvas, J. Kauppinen, A. Nuottajärvi und A. Obraztsov, „Electric solar wind sail: toward test missions“, *Rev. Sci. Instrum.* **81**, 111301 (2010).
- ¹³M. Altarelli u.a., *The European X-Ray Free-Electron Laser: Technical Design Report, Desy 2006-097* (DESY, Hamburg, 2007).
- ¹⁴B. W. J. McNeil und N. R. Thompson, „X-ray free-electron lasers“, *Nat. Photonics* **4**, 814 (2010).
- ¹⁵P. Emma u.a., „First lasing and operation of an angström-wavelength free-electron laser“, *Nat. Photonics* **4**, 641 (2010).
- ¹⁶W. Ackermann u.a., „Operation of a free-electron laser from the extreme ultraviolet to the water window“, *Nat. Photonics* **1**, 336 (2007).
- ¹⁷T. Ishikawa u.a., „A compact X-ray free-electron laser emitting in the sub-angström region“, *Nat. Photonics* **6**, 540 (2012).
- ¹⁸S. M. Gruner, D. Bilderback, I. Bazarov, K. Finkelstein, G. Krafft, L. Merminga, H. Padamsee, Q. Shen, C. Sinclair und M. Tigner, „Energy recovery linacs as synchrotron radiation sources“, *Rev. Sci. Instrum.* **73**, 1402 (2002).
- ¹⁹J. Knobloch, M. Abo-Bakr, W. Anders, R. Barday, K. Bürkmann-Gehrlein, V. Dürr, S. Heßler, A. Jankowiak, T. Kamps, O. Kugeler, B. Kuske, P. Kuske, A. Matveenko, A. Meseck, G. Meyer, R. Müller, A. Neumann, K. Ott, Y. Petenev, D. Pflückhahn, T. Quast, J. Rahn und S. Schubert, „BERLinPro-addressing the challenges of modern ERLs (a status report)“, *ICFA Beam Dyn. Newsl.* **58**, 118 (2012).
- ²⁰I. Ben-Zvi u.a., „The status of the BNL R&D ERL“, *ICFA Beam Dyn. Newsl.* **58**, 151 (2012).
- ²¹I. V. Bazarov, B. M. Dunham und C. K. Sinclair, „Maximum achievable beam brightness from photoinjectors“, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 104801 (2009).
- ²²O. J. Luiten, S. B. van der Geer, M. J. de Loos, F. B. Kiewiet und M. J. van der Wiel, „How to realize uniform three-dimensional ellipsoidal electron bunches“, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 094802 (2004).
- ²³T. Vecchione, I. Ben-Zvi, D. H. Dowell, J. Feng, T. Rao, J. Smedley, W. Wan und H. A. Padmore, „A low emittance and high efficiency visible light photocathode for high brightness accelerator-based X-ray light sources“, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 034103 (2011).

- ²⁴T. Vecchione, J. Feng, H. A. Padmore, I. Ben-Zvi, X. Liang, M. Ruiz-Oses, T. Rao, J. Smedley und D. Dowel, „Effect of roughness on emittance of potassium cesium antimonide photocathodes“, in Proceedings of the 3rd International Particle Accelerator Conference (JACoW, New Orleans, USA, 2012), S. 655.
- ²⁵I. Ben-Zvi u.a., „R&D towards cooling of the RHIC collider“, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A **532**, 177 (2004).
- ²⁶S. Boucher, P. Frigola, A. Murokh, M. Ruelas, I. Jovanovic, J. B. Rosenzweig und G. Travish, „Inverse compton scattering gamma ray source“, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A **608**, S54 (2009).
- ²⁷T. van Oudheusden, E. F. de Jong, S. B. van der Geer, W. P. E. M. Op 't Root, O. J. Luiten und B. J. Siwick, „Electron source concept for single-shot sub-100 fs electron diffraction in the 100 keV range“, J. Appl. Phys. **102**, 093501 (2007).
- ²⁸C. A. Brau, „High-brightness photoelectric field-emission free-electron laser applications“, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A **393**, 426 (1997).
- ²⁹C. Hernandez Garcia und C. A. Brau, „Pulsed photoelectric field emission from needle cathodes“, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A **483**, 273 (2002).
- ³⁰S. Lagotzky, „Systematische Untersuchung und Reduktion der Elektronenfeldemission von metallischen Oberflächen in Teilchenbeschleunigern“, Dissertation (Bergischen Universität Wuppertal, Wuppertal, 2015).
- ³¹B. Bornmann, S. Mingels, F. Dams, C. Prommesberger, R. Schreiner, D. Lützenkirchen-Hecht und G. Müller, „Electron spectrometer in adjustable triode configuration for photo-induced field emission measurements“, Rev. Sci. Instrum. **83**, 013302 (2012).
- ³²B. Bornmann, „Aufbau einer Apparatur zur Untersuchung der photoinduzierten Feldemission und erste Ergebnisse an strukturierten p-Silizium- und Goldkathoden“, Dissertation (Bergischen Universität Wuppertal, Wuppertal, 2014).
- ³³V. Porshyn, „Optimierung einer Apparatur für die gepulste Elektronenspektroskopie von feldemittierten und laser-gepulsten Elektronen aus kalten Kathoden“, Master-Thesis (Bergischen Universität Wuppertal, Wuppertal, 2014).
- ³⁴S. Mingels, V. Porshyn, B. Bornmann, D. Lützenkirchen-Hecht und G. Müller, „Sensitive fast electron spectrometer in adjustable triode configuration with pulsed tunable laser for research on photo-induced field emission cathodes“, Rev. Sci. Instrum. **86**, 043307 (2015).

- ³⁵S. Mingels, V. Porshyn, D. Lützenkirchen-Hecht und G. Müller, „Highly sensitive spectrometer for field emission cathodes under pulsed tunable laser illumination“, in Technical digest of the 28th International Vacuum Nanoelectronics Conference (Guangzhou, China, 2015), S. 226.
- ³⁶S. Mingels, V. Porshyn, B. Bornmann, D. Lützenkirchen-Hecht und G. Müller, „Spectrometer for laser-pulsed electrons from field emission cathodes“, in Proceedings of the 5th International Particle Accelerator Conference (Dresden, Germany, 2014), S. 655.
- ³⁷G. A. Mesyats, „Ectons and their role in plasma processes“, Plasma Phys. Control. Fusion **47**, A109 (2005).
- ³⁸C. Zimmer, K. Medyanyk, G. Schoenhense, S. Krischok, P. Lorenz, J. Schubert und T. Doll, „Low vacuum photo electron emitting thin films“, Phys. Status Solidi A **206**, 484 (2009).
- ³⁹D. A. Bandurin, S. Mingels, V. I. Kleshch, D. Lützenkirchen-Hecht, G. Müller und A. N. Obraztsov, „Field emission spectroscopy evidence for dual-barrier electron tunnelling in nanographite“, Appl. Phys. Lett. **106**, 233112 (2015).
- ⁴⁰S. Mingels, V. Porshyn, D. Lützenkirchen-Hecht, G. Müller, V. I. Kleshch und A. N. Obraztsov, „Coulomb blockade modulated current-voltage characteristic of a diamond field emitter“, in Technical digest of the 29th International Vacuum Nanoelectronics Conference (Vancouver, Kanada, 2016), S. 161.
- ⁴¹V. I. Kleshch, S. Mingels, D. Lützenkirchen-Hecht, G. Müller und A. N. Obraztsov, „Coulomb blockade of field emission from diamond needle“, in Vorbereitung.
- ⁴²S. Mingels, V. Porshyn, C. Prommesberger, C. Langer, R. Schreiner, D. Lützenkirchen-Hecht und G. Müller, „Photosensitivity of p-type black Si field emitter arrays“, J. Appl. Phys. **119**, 165104 (2016).
- ⁴³S. Mingels, V. Porshyn, P. Serbun, D. Lützenkirchen-Hecht, G. Müller, C. Prommesberger, C. Langer und R. Schreiner, „Photo-enhanced field emission properties of p-doped black Si arrays“, in Technical digest of the 29th International Vacuum Nanoelectronics Conference (Vancouver, Kanada, 2016), S. 15.
- ⁴⁴H. Ibach und H. Lüth, *Festkörperphysik, Einführung in die Grundlagen*, 7. Aufl. (Springer, Berlin und Heidelberg, 2009).
- ⁴⁵S. Blügel u.a., *Bergmann-Schaefer, Lehrbuch der Experimentalphysik*, Bd. 6: *Festkörper*, hrsg. von R. Kassing, 2. Aufl. (de Gruyter, Berlin und New York, 2005).

- ⁴⁶W. Assmus u.a., *Springer Handbook of Condensed Matter and Materials Data*, hrsg. von W. Martienssen und H. Warlimont (Springer, Berlin und Heidelberg, 2005).
- ⁴⁷A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg und G. Fischer, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Aufl. (de Gruyter, Berlin und New York, 2007).
- ⁴⁸W. Shockley, *Bell Laboratories Series, Electrons and Holes in Semiconductors, with Applications to Transistor Electronics* (Van Nostrand, Toronto, New York und London, 1950).
- ⁴⁹Materials design, *Energy band structure of Ge*, (2009) <http://www.materialsdesign.com/appnote/energy-band-structure-germanium> (besucht am 11.08.2016).
- ⁵⁰N. E. Christensen und B. O. Seraphin, „Relativistic band calculation and the optical properties of gold“, *Phys. Rev. B* **4**, 3321 (1971).
- ⁵¹I. Akasaki u.a., *Wide Bandgap Semiconductors, Fundamental Properties and Modern Photonic and Electronic Devices*, hrsg. von K. Takahashi, A. Yoshikawa und A. Sandhu (Springer, Berlin und Heidelberg, 2007).
- ⁵²S. M. Sze und K. K. Ng, *Physics of Semiconductor Devices*, 3. Aufl. (John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, 2007).
- ⁵³N. W. Ashcroft und D. N. Mermin, *Festkörperphysik*, übers. von J. Greß, 3. Aufl. (Oldenbourg, München und Wien, 2007).
- ⁵⁴K. Okano, H. Kiyota, T. Iwasaki, Y. Nakamura, Y. Akiba, T. Kurosu, M. Iida und T. Nakamura, „Synthesis of n-type semiconducting diamond film using diphosphorus pentaoxide as the doping source“, *Appl. Phys. A* **51**, 344 (1990).
- ⁵⁵T. Nishimori, K. Nakano, H. Sakamoto, Y. Takakuwa und S. Kono, „N-type high-conductive epitaxial diamond film prepared by gas source molecular beam epitaxy with methane and tri-n-butylphosphine“, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 945 (1997).
- ⁵⁶S. Koizumi, M. Kamo, Y. Sato, H. Ozaki und T. Inuzuka, „Growth and characterization of phosphorous doped {111} homoepitaxial diamond thin films“, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 1065 (1997).
- ⁵⁷S. Koizumi und M. Suzuki, „N-type doping of diamond“, *Phys. Stat. Sol. A* **203**, 3358 (2006).
- ⁵⁸R. A. Smith, *Semiconductors*, 2. Aufl. (Cambridge University Press, London, 1979).
- ⁵⁹N. D. Lang und W. Kohn, „Theory of metal surfaces: charge density and surface energy“, *Phys. Rev. B* **1**, 4555 (1970).

- ⁶⁰N. D. Lang und W. Kohn, „Theory of metal surfaces: work function“, *Phys. Rev. B* **3**, 1215 (1971).
- ⁶¹R. W. Wood, „A new form of cathode discharge and the production of X-rays, together with some notes on diffraction“, *Phys. Rev.* **5**, 1 (1897).
- ⁶²R. H. Fowler und L. Nordheim, „Electron emission in intense electric fields“, *Proc. Roy. Soc. London A* **119**, 173 (1928).
- ⁶³L. W. Nordheim, „The effect of the image force on the emission and reflexion of electrons by metals“, *Proc. Roy. Soc. London A* **121**, 626 (1928).
- ⁶⁴A. Sommerfeld und H. Bethe, *Handbuch der Physik*, Bd. 24.2: *Aufbau der zusammenhängenden Materie*, hrsg. von H. Geiger und K. Scheel, 2. Aufl. (Springer, Berlin und Heidelberg, 1933) Kap. Elektronentheorie der Metalle, S. 333–622.
- ⁶⁵W. Schottky, „Über kalte und warme Elektronenentladungen“, *Z. f. Physik* **14**, 63 (1923).
- ⁶⁶R. D. Young, „Theoretical total-energy distribution of field-emitted electrons“, *Phys. Rev.* **113**, 110 (1959).
- ⁶⁷R. Stratton, „Energy distribution of field emitted electrons“, *Phys. Rev.* **135**, A794 (1964).
- ⁶⁸J. W. Gadzuk, „Band-structure effects in the field-induced tunneling of electrons from metals“, *Phys. Rev.* **182**, 416 (1969).
- ⁶⁹G. Wenzel, „Eine Verallgemeinerung der Quantenbedingungen für die Zwecke der Wellenmechanik“, *Z. f. Physik* **38**, 518 (1926).
- ⁷⁰H. A. Kramers, „Wellenmechanik und halbzahlige Quantisierung“, *Z. f. Physik* **39**, 828 (1926).
- ⁷¹L. Brillouin, „La mécanique ondulatoire de Schrödinger; une méthode générale de résolution par approximations successives“, *C. R. Acad. Sci. Paris* **183**, 24 (1926).
- ⁷²J. W. Gadzuk und E. W. Plummer, „Energy distributions for thermal field emission“, *Phys. Rev. B* **3**, 2125 (1971).
- ⁷³R. F. Burgess, H. Kroemer und J. M. Houston, „Corrected values of Fowler-Nordheim field emission functions $v(y)$ and $s(y)$ “, *Phys. Rev.* **90**, 515 (1953).
- ⁷⁴R. G. Forbes, „Simple good approximations for the special elliptic functions in standard Fowler-Nordheim tunneling theory for a Schottky-Nordheim barrier“, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 113122 (2006).

- ⁷⁵J. H. B. Deane und R. G. Forbes, „The formal derivation of an exact series expansion for the principal Schottky-Nordheim barrier function v , using the Gauss hypergeometric differential equation“, J. Phys. A: Math. Theor. **41**, 395301 (2008).
- ⁷⁶R. G. Forbes, „Use of a spreadsheet for Fowler-Nordheim equation calculations“, J. Vac. Sci. Technol. B **17**, 534 (1999).
- ⁷⁷A. D. Pandey, G. Müller, D. Reschke und X. Singer, „Field emission from crystalline niobium“, Phys. Rev. ST Accel. Beams **12**, 23501 (2009).
- ⁷⁸L. M. Baskin, O. I. L’vov und G. N. Fursey, „General features of field emission from semiconductors“, Phys. Stat. Sol. B **47**, 49 (1971).
- ⁷⁹G. Fursey, *Field Emission in Vacuum Microelectronics*, hrsg. von I. Brodie und P. Schwoebel (Kluwer Academic und Plenum Publishers, New York u. a., 2005).
- ⁸⁰R. Fischer und H. Neumann, „Feldemission aus Halbleitern“, Fortschr. Phys. **14**, 603 (1966).
- ⁸¹G. Fursey, „Early field emission studies of semiconductors“, Appl. Surf. Sci. **94/95**, 44 (1996).
- ⁸²M. Choueib, R. Martel, C. S. Cojocaru, A. Ayari, P. Vincent und S. T. Purcell, „Current saturation in field emission from H-passivated Si Nanowires“, ACS Nano **6**, 7463 (2012).
- ⁸³A. F. Yatsenko, „On a model of photo-field-emission from p-type semiconductors“, Phys. Stat. Sol. A **1**, 333 (1970).
- ⁸⁴R. Stratton, „Theory of field emission from semiconductors“, Phys. Rev. **125**, 67 (1962).
- ⁸⁵R. Stratton, „Field emission from semiconductors“, Proc. Phys. Soc. B **68**, 746 (1955).
- ⁸⁶L. M. Baskin, O. I. L’vov und G. N. Fursey, „On the theory of field emission from p-type semiconductors“, Phys. Stat. Sol. A **42**, 757 (1977).
- ⁸⁷*Electronic archive: New Semiconductor Materials. Characteristics and Properties: C - Diamond: Band structure and carrier concentration*, Ioffe Physico-Technical Institute, (2016) <http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/Diamond/bandstr.html> (besucht am 12.08.2016).
- ⁸⁸K. X. Liu, C.-J. Chiang und J. P. Heritage, „Photoresponse of gated p-silicon field emitter array and correlation with theoretical models“, J. Appl. Phys. **99**, 034502 (2006).
- ⁸⁹R. D. Larrabee, „Drift velocity saturation in p-type Germanium“, J. Appl. Phys. **30**, 857 (1959).

- ⁹⁰F.-C. Chiu, „A review on conduction mechanisms in dielectric films“, *Adv. Mater. Sci. Eng.* **2014**, 578168 (2014).
- ⁹¹R. V. Latham, „The origin of prebreakdown electron emission from vacuum-insulated high voltage electrodes“, *Vacuum* **32**, 137 (1982).
- ⁹²K. H. Bayliss und R. V. Latham, „An analysis of field-induced hot-electron emission from metal-insulator microstructures on broad-area high-voltage electrodes“, *Proc. Roy. Soc. Lond. A* **403**, 285 (1986).
- ⁹³N. S. Xu, *High Voltage Vacuum Insulation, Basic Concepts and Technological Practice*, hrsg. von R. V. Latham (Academic Press, San Diego, 1995) Kap. The Physical Origin of Prebreakdown Electron 'Pin-Holes', S. 128–164.
- ⁹⁴J. E. Field, *The Properties of Natural and Synthetic Diamond*, (Academic Press, London u. a., 1992) Kap. Appendix: Tables of Properties, S. 668–699.
- ⁹⁵F. J. Himpsel, J. A. Knapp, J. A. van Vechten und D. E. Eastman, „Quantum photoyield of diamond(111) - A stable negative-affinity emitter“, *Phys. Rev. B* **20**, 624 (1979).
- ⁹⁶M. W. Geis, N. N. Efremow, K. E. Krohn, J. C. Twichell, T. M. Lyszczarz, R. Kalish, J. A. Greer und M. D. Tabat, „Fabrication and theory of diamond emitters“, *Lincoln Lab. J.* **8**, 161 (1995).
- ⁹⁷M. W. Geis, J. C. Twichell und T. M. Lyszczarz, „Diamond emitters fabrication and theory“, *J. Vac. Sci. Technol. B* **14**, 2060 (1996).
- ⁹⁸C. Wang, A. Garcia, D. C. Ingram, M. Lake und M. E. Kordesch, „Cold field emission from CVD diamond films observed in emission electron microscopy“, *Electron. Lett.* **27**, 1459 (1991).
- ⁹⁹S. Kono, *Carbon Nanotube and Related Field Emitters*, hrsg. von Y. Saito (Wiley-VCH, Weinheim, 2010) Kap. Diamond Emitters, S. 219–229.
- ¹⁰⁰A. Krüger, *Teubner Studienbücher Chemie, Neue Kohlenstoffmaterialien, Eine Einführung*, hrsg. von C. Elschenbroich, F. Hensel und H. Hopf (Teubner, Wiesbaden, 2007).
- ¹⁰¹A. Göhl, „Feldinduzierte Elektronenemission von Diamantschichten und Kohlenstoff-Nanostrukturen“, Dissertation (Bergische Universität Gesamthochschule Wuppertal, Wuppertal, 2000).
- ¹⁰²W. Zhu, G. P. Kochanski, S. Jin und L. Seibles, „Defect-enhanced electron field emission from chemical vapor deposited diamond“, *J. Appl. Phys.* **78**, 2707 (1995).

-
- ¹⁰³T. Yamada, S. Shikata und C. E. Nebel, „Resonant field emission from two-dimensional density of state on hydrogen-terminated intrinsic diamond“, *J. Appl. Phys.* **107**, 013705 (2010).
- ¹⁰⁴E. I. Givargizov, V. V. Zhirnov, A. N. Stepanova, P. S. Plekhanov und R. I. Kozlov, „Field emission characteristics of polycrystalline and single-crystalline diamond grown on Si tips“, *Appl. Surf. Sci.* **94/95**, 117 (1996).
- ¹⁰⁵E. I. Givargizov, V. V. Zhirnov, A. N. Stepanova, E. V. Rakova, A. N. Kiselev und P. S. Plekhanov, „Microstructure and field emission of diamond particles on silicon tips“, *Appl. Surf. Sci.* **87/88**, 24 (1995).
- ¹⁰⁶A. Wisitsora-at, W. P. Kang, J. L. Davidson und D. V. Kerns, „A study of diamond field emission using micro-patterned monolithic diamond tips with different sp^2 contents“, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 3394 (1997).
- ¹⁰⁷Q. Wang, Z. L. Wang, J. J. Li, Y. Huang, Y. L. Li, C. Z. Gu und Z. Cui, „Field electron emission from individual diamond cone formed by plasma etching“, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 063105 (2006).
- ¹⁰⁸N. Shang, P. Papakonstantinou, P. Wang, A. Zakharov, U. Palnitkar, I.-N. Lin, M. Chu und A. Stamboulis, „Self-assembled growth, microstructure and field-emission high-performance of ultrathin diamond nanorods“, *ACS Nano* **3**, 1032 (2009).
- ¹⁰⁹G. Chang-Zhi, W. Qiang, L. Jun-Jie und X. Ke, „Unique electrical properties of nanostructured diamond cones“, *Chin. Phys. B* **22**, 098107 (2013).
- ¹¹⁰K. Okano, A. Hiraki, T. Yamada, S. Koizumi und J. Itoh, „Electron emission from nitrogen-doped chemical vapour deposited diamond“, *Ultramicroscopy* **73**, 43 (1998).
- ¹¹¹K. Okano, S. Koizumi, S. R. P. Silva und G. A. J. Amaratunga, „Low-threshold cold cathodes made of nitrogen-doped chemical-vapour-deposited diamond“, *Nature* **381**, 140 (1996).
- ¹¹²T. H. Chang, N. H. Tai und I.-N. Lin, „Enhancement of the stability of electron field emission behavior of carbon nanotubes by coating ultrananocrystalline diamond films“, in *Technical digest of the 27th International Vacuum Nanoelectronics Conference* (Engelberg, Schweiz, 2014), S. 31.
- ¹¹³C. Bandis und B. B. Pate, „Simultaneous field emission and photoemission from diamond“, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 366 (1996).

- ¹¹⁴S. Kono, G. Takyō, N. Aman, N. I. Plusnin, K. Mizuochi, T. Aoyama, T. Goto, T. Abukawa, A. Namba, N. Tasumi, Y. Nishibayashi und T. Imai, „Mechanism of field emission from a highly phosphorous-doped chemical vapor deposition diamond (111) surface“, *Jpn. J. Appl. Phys.* **46**, L21 (2007).
- ¹¹⁵J. D. Shovlin und M. E. Kordesch, „Electron emission from chemical vapor deposited diamond and dielectric breakdown“, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 863 (1994).
- ¹¹⁶M. W. Geis, N. N. Efremow und J. A. von Windheim, „High-conductance, low-leakage diamond Schottky diodes“, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 952 (1993).
- ¹¹⁷P. Lerner, P. H. Cutler und N. Miskovsky, „Hot electron and quasiballistic transport of nonequilibrium electrons in diamond thin films“, *J. Vac. Sci. Technol. B* **15**, 398 (1997).
- ¹¹⁸M. W. Geis, N. N. Efremow, K. E. Krohn, J. C. Twichell, T. M. Lyszczarz, R. Kalish, J. A. Greer und M. D. Tabat, „A new surface electron-emission mechanism in diamond cathodes“, *Nature* **393**, 431 (1998).
- ¹¹⁹F. Lacher, C. Wild, D. Behr und P. Koidl, „Electron field emission from thin fine-grained CVD diamond films“, *Diam. Relat. Mater.* **6**, 1111 (1997).
- ¹²⁰N. S. Xu, R. V. Latham und Y. Tzeng, „Field-dependence of the area-density of 'cold' electron emission sites on broad-area CVD diamond films“, *Electron. Lett.* **29**, 1596 (1993).
- ¹²¹T. Evans und P. F. James, „A study of the transformation of diamond to graphite“, *Proc. R. Soc. Lond. A* **277**, 260 (1964).
- ¹²²L. Nistor, V. Ralchenko, I. Vlasov, A. Khomich, R. Khmel'nitskii, P. Potapov und J. van Landuyt, „Formation of amorphous carbon and graphite in CVD diamond upon annealing: a HREM, EELS, Raman and optical study“, *Phys. Stat. Sol. A* **186**, 207 (2001).
- ¹²³N. S. Xu, Y. Tzeng und R. V. Latham, „A diagnostic study of the field emission characteristics of individual micro-emitters in CVD diamond films“, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **27**, 1988 (1994).
- ¹²⁴O. Gröning, „Field emission properties of carbon thin films and carbon nanotubes“, Dissertation (Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, Freiburg, 1999).
- ¹²⁵A. L. Musatov, N. A. Kiselev, D. N. Zakharov, E. F. Kukovitskii, A. I. Zhbanov, K. R. Izrael'yants und E. G. Chirkova, „Field electron emission from nanotube carbon layers grown by CVD process“, *Appl. Surf. Sci.* **183**, 111 (2001).

- ¹²⁶C. J. Edgcombe und U. Valdre, „The enhancement factor and the characterization of amorphous carbon field emitters“, *Solid-State Electron.* **45**, 857 (2001).
- ¹²⁷V. Filip, D. Nicolaescu, M. Tanemura und F. Okuyama, „Modeling the electron field emission from carbon nanotube films“, *Ultramicroscopy* **89**, 39 (2001).
- ¹²⁸C. J. Edgcombe, „Fowler-Nordheim theory for a spherical emitting surface“, *Ultramicroscopy* **95**, 49 (2003).
- ¹²⁹R. G. Forbes, C. J. Edgcombe und U. Valdre, „Some comments on models for field enhancement“, *Ultramicroscopy* **95**, 57 (2003).
- ¹³⁰X. F. Shang, M. Wang, S. Qu, Y. P. Ma, M. Q. Tan, Y. B. Xu und Z. H. Li, „A model calculation of the tip field distribution for a single carbon nanotube“, *J. Appl. Phys.* **102**, 054301 (2007).
- ¹³¹A. Zhbanov, E. Pogorelov und Y.-C. Chang, *Carbon Nanotubes*, hrsg. von J. M. Marulanda (InTech, 2010) Kap. Carbon nanotube field emitters, S. 311–340.
- ¹³²T. Utsumi, „Vacuum microelectronics: what’s new and exciting“, *IEEE Trans. Electron Devices* **38**, 2276 (1991).
- ¹³³C. J. Edgcombe und U. Valdre, „Microscopy and computational modelling to elucidate the enhancement factor for field electron emitters“, *J. Microsc.* **203**, 188 (2001).
- ¹³⁴T. Utsumi, „Cathode- and anode-induced electrical breakdown in vacuum“, *J. Appl. Phys.* **38**, 2989 (1967).
- ¹³⁵D. K. Davies und M. A. Biondi, „The effect of electrode temperature on vacuum electrical breakdown between plane-parallel copper electrodes“, *J. Appl. Phys.* **39**, 2979 (1968).
- ¹³⁶B. M. Cox, „Variation of the critical breakdown field between copper electrodes in vacuo“, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **7**, 143 (1974).
- ¹³⁷R. E. Hurley, „Electrical phenomena occurring at the surface of electrically stressed metal cathodes. III. Current voltage characteristics of electroluminescent (k-spot) regions on broad area cathodes“, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **13**, 1121 (1980).
- ¹³⁸B. M. Cox, „The nature of field emission sites“, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **8**, 2065 (1975).
- ¹³⁹C. S. Athwal und R. V. Latham, „A micropoint probe technique for identifying field-emitting sites of broad-area high voltage electrodes“, *Physica C* **104**, 46 (1981).
- ¹⁴⁰Comsol, *Multiphysics Modeling and Simulation Software*, Version 4.1, <http://www.comsol.com> (besucht am 12.08.2016).

- ¹⁴¹T. A. Delchar und G. Ehrlich, „Chemisorption on single-crystal planes: nitrogen on tungsten“, J. Chem. Phys. **42**, 2686 (1965).
- ¹⁴²A. Zeitoun-Fakiris und B. Jüttner, „The effect of gases on the emission currents from metallic micropoints in ultra-high vacuum“, J. Phys. D: Appl. Phys. **21**, 960 (1988).
- ¹⁴³A. Zeitoun-Fakiris und B. Jüttner, „On the dose of bombarding residual gas ions for influencing pre-breakdown field emission in a vacuum“, J. Phys. D: Appl. Phys. **24**, 750 (1991).
- ¹⁴⁴J. W. Gadzuk, „Resonance-tunneling spectroscopy of atoms adsorbed on metal surfaces: theory“, Phys. Rev. B **1**, 2110 (1970).
- ¹⁴⁵C. B. Duke und M. E. Alferieff, „Field emission through atoms adsorbed on a metal surface“, J. Chem. Phys. **46**, 923 (1967).
- ¹⁴⁶P. L. Young und R. Gomer, „Energy distributions of field emitted electrons from tungsten in the presence of adsorbed CO“, J. Chem. Phys. **61**, 4955 (1974).
- ¹⁴⁷E. W. Plummer und R. D. Young, „Field-emission studies of electronic energy levels of adsorbed atoms“, Phys. Rev. B **1**, 2088 (1970).
- ¹⁴⁸L. W. Swanson, R. W. Strayer und F. M. Charbonnier, „The effect of electric field on adsorbed layers of cesium on various refractory metals“, Surf. Sci. **2**, 177 (1964).
- ¹⁴⁹A. Roth, *Vacuum Technology*, 2. Aufl. (North-Holland, New York, 1978).
- ¹⁵⁰T. A. Fulton und G. J. Dolan, „Observation of single-electron charging effects in small tunnel junctions“, Phys. Rev. Lett. **59**, 109 (1987).
- ¹⁵¹P. Jarillo-Herrero, S. Sapmaz, C. Dekker, L. P. Kouwenhoven und H. S. J. van der Zant, „Electron-hole symmetry in a semiconducting carbon nanotube quantum dot“, Nature **429**, 389 (2004).
- ¹⁵²K. K. Likharev, „Single-electron devices and their applications“, IEEE Proc. **87**, 606 (1999).
- ¹⁵³A. M. Ionescu, S. Mahapatra und V. Pott, „Hybrid SETMOS architecture with Coulomb blockade oscillations and high current drive“, IEEE Electron Device Lett. **25**, 411 (2004).
- ¹⁵⁴G. Fève, A. Mahe, J.-M. Berroir, T. Kontos, B. Placais, D. C. Glattli, A. Cavanna, B. Etienne und Y. Jin, „An on-demand coherent single-electron source“, Science **316**, 1169 (2007).
- ¹⁵⁵O. E. Raichev, „Coulomb blockade of field emission from nanoscale conductors“, Phys. Rev. B **73**, 195328 (2006).

-
- ¹⁵⁶A. I. Klimovskaya, O. E. Raichev, A. A. Dadykin, Y. M. Litvin, P. M. Lytvyn, I. V. Prokopenko, T. I. Kamins, S. Sharma und Y. Moklyak, „Quantized field-electron emission at 300 K in self-assembled arrays of silicon nanowires“, *Physica E* **37**, 212 (2007).
- ¹⁵⁷A. Pascale-Hamri, S. Perisanu, A. Derouet, C. Journet, P. Vincent, A. Ayari und S. T. Purcell, „Ultrashort single-wall carbon nanotubes reveal field-emission Coulomb blockade and highest electron-source brightness“, *Phys. Rev. Lett.* **112**, 126805 (2014).
- ¹⁵⁸S. M. Lyth und S. R. P. Silva, „Resonant behavior observed in electron field emission from acid functionalized multiwall carbon nanotubes“, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 123102 (2009).
- ¹⁵⁹L. D. Filip, M. Palumbo, J. D. Carey und S. R. P. Silva, „Two-step electron tunneling from confined electronic states in a nanoparticle“, *Phys. Rev. B* **79**, 245429 (2009).
- ¹⁶⁰P. G. O’Shea, „Reversible and irreversible emittance growth“, *Phys. Rev. E* **57**, 1081 (1998).
- ¹⁶¹K. L. Jensen, D. W. Feldman und P. G. O’Shea, „Time dependent models of field-assisted photoemission“, *J. Vac. Sci. Technol. B* **23**, 621 (2005).
- ¹⁶²K. L. Jensen, Y. Y. Lau, D. W. Feldman und P. G. O’Shea, „Electron emission contributions to dark current and its relation to microscopic field enhancement and heating in accelerator structures“, *Phys. Rev. ST Accel. Beams* **11**, 081001 (2008).
- ¹⁶³P. R. Schwoebel, C. A. Spindt und C. E. Holland, „High current, high current density field emitter array cathodes“, *J. Vac. Sci. Technol. B* **23**, 691 (2005).
- ¹⁶⁴C. Langer, C. Prommesberger, R. Lawrowski, R. Schreiner, P. Serbun, G. Müller, F. Düsberg, M. Hofmann, M. Bachmann und A. Pahlke, „Field emission properties of p-type black silicon on pillar structures“, *J. Vac. Sci. Technol. B* **34**, 02G107 (2016).
- ¹⁶⁵O. M. Küttel, O. Gröning, C. Emmenegger und L. Schlapbach, „Electron field emission from phase pure nanotube films grown in a methane/hydrogen plasma“, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 2113 (1998).
- ¹⁶⁶J.-M. Bonard, N. Weiss, H. Kind, T. Stockli, L. Forro, K. Kern und A. Chatelain, „Tuning the field emission properties of patterned carbon nanotube films“, *Adv. Mater.* **13**, 184 (2001).
- ¹⁶⁷L. Nilsson, O. Gröning, C. Emmenegger, O. Küttel, E. Schaller, L. Schlapbach, H. Kind, J. M. Bonard und K. Kern, „Scanning field emission from patterned carbon nanotube films“, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 2071 (2000).

- ¹⁶⁸F. H. Read und N. J. Bowring, „Field enhancement factors of random arrays of carbon nanotubes“, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A **519**, 305 (2004).
- ¹⁶⁹F. H. Read und N. J. Bowring, „Field enhancement factors of one-dimensional and two-dimensional arrays of nanotubes“, Microelectronic Engineering **73-74**, 679 (2004).
- ¹⁷⁰D.-S. Chung, S. H. Park, H. W. Lee, J. H. Choi, S. N. Cha, J. W. Kim, J. E. Jang, K. W. Min, S. H. Cho, M. J. Yoon, J. S. Lee, C. K. Lee, J. H. Yoo, J.-M. Kim, J. E. Jung, Y. W. Jin, Y. J. Park und J. B. You, „Carbon nanotube electron emitters with a gated structure using backside exposure processes“, Appl. Phys. Lett. **80**, 4045 (2002).
- ¹⁷¹D. Cai und L. Liu, „The screening effects of carbon nanotube arrays and its field emission optimum density“, AIP Adv. **3**, 122103 (2013).
- ¹⁷²H. Hertz, „Ueber den Einfluss des ultravioletten Lichtes auf die elektrische Entladung“, Ann. Phys. (Berlin) **267**, 983 (1887).
- ¹⁷³A. Einstein, „Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt“, Ann. Phys. (Berlin) **322**, 132 (1905).
- ¹⁷⁴H. Puff, „Zur Theorie der Sekundärelektronenemission. Der Transportprozeß. I. Formulierung des Problems“, Phys. Status Solidi B **4**, 125 (1964).
- ¹⁷⁵W. E. Spicer, „Photoemissive, photoconductive, and optical absorption studies of alkali-antimony compounds“, Phys. Rev. **112**, 114 (1958).
- ¹⁷⁶C. N. Berglund und W. E. Spicer, „Photoemission studies of copper and silver: Theory“, Phys. Rev. **136**, A1030 (1964).
- ¹⁷⁷J. B. Pendry, „Theory of photoemission“, Surf. Sci. **57**, 679 (1976).
- ¹⁷⁸K. L. Jensen und E. J. Montgomery, „Photoemission theory and the development of high performance photocathodes“, J. Comput. Theor. Nanos. **6**, 1754 (2009).
- ¹⁷⁹R. Paucksch, „Ein- und Zwei-Photon-Photoemissionspektroskopie von Oberflächenzuständen an Ni(111)“, Dissertation (Gesamthochschule Essen, Essen, 2000).
- ¹⁸⁰J. R. Chelikowsky und M. L. Cohen, „Electronic structure of silicon“, Phys. Rev. B **10**, 5095 (1974).
- ¹⁸¹M. A. Green und M. J. Keevers, „Optical properties of intrinsic silicon at 300 K“, Prog. Photovolt.: Res. Appl. **3**, 189 (1995).
- ¹⁸²M. P. Seah und W. A. Dench, „Quantitative electron spectroscopy of surfaces: a standard data base for electron inelastic mean free paths in solids“, Surf. Interface Anal. **1**, 2 (1979).

- ¹⁸³F. E. Doany und D. Grischkowsky, „Measurement of ultrafast hot-carrier relaxation in silicon by thin-film-enhanced, time-resolved reflectivity“, *Appl. Phys. Lett.* **52**, 36 (1988).
- ¹⁸⁴E. Gaubas, J. Vanhellemont, E. Simoen, I. Romandic, W. Geens und P. Clauws, „Carrier lifetime dependence on doping, metal implants and excitation density in Ge and Si“, *Physica B* **401-402**, 222 (2007).
- ¹⁸⁵M. Henzler und W. Göpel, *Teubner-Studienbücher: Physik, Oberflächenphysik des Festkörpers*, 2. Aufl. (Teubner, Stuttgart, 1994).
- ¹⁸⁶M. Cardona, P. H. Citrin, L. Ley, S. T. Manson, W. L. Schaich, D. A. Shirley, N. V. Smith und G. K. Wertheim, *Topics in Applied Physics*, Bd. 26: *Photoemission in Solids I, General principles*, hrsg. von M. Cardona und L. Ley (Springer, Berlin, Heidelberg und New York, 1978).
- ¹⁸⁷R. H. Fowler, „The analysis of photoelectric sensitivity curves for clean metals at various temperatures“, *Phys. Rev.* **38**, 45 (1931).
- ¹⁸⁸D. H. Dowell und J. F. Schmerge, „Quantum efficiency and thermal emittance of metal photocathodes“, *Phys. Rev. ST Accel. Beams* **12**, 074201 (2009).
- ¹⁸⁹S. Mingels, „Erweiterung der Apparatur und erste Ergebnisse zur photoinduzierten Feldemission“, Master-Thesis (Bergischen Universität Wuppertal, Wuppertal, 2012).
- ¹⁹⁰G. Hechenblaikner, T. Ziegler, I. Biswas, C. Seibel, M. Schulze, N. Brandt, A. Schöll, P. Bergner und F. T. Reinert, „Energy distribution and quantum yield for photoemission from air-contaminated gold surfaces under ultraviolet illumination close to the threshold“, *J. Appl. Phys.* **111**, 124914 (2012).
- ¹⁹¹E. O. Kane, „Theory of photoelectric emission from semiconductors“, *Phys. Rev.* **127**, 131 (1962).
- ¹⁹²R. Xiang und J. Teichert, „Photocathodes for high brightness photo injectors“, *Phys. Procedia* **77**, 58 (2015).
- ¹⁹³C. D. Child, „Discharge from hot CaO“, *Phys. Rev. (Ser. I)* **32**, 492 (1911).
- ¹⁹⁴I. Langmuir, „The effect of space charge and residual gases on thermionic currents in high vacuum“, *Phys. Rev.* **2**, 450 (1913).
- ¹⁹⁵L. Faillace, „Recent advancements of RF guns“, *Phys. Procedia* **52**, 100 (2014).
- ¹⁹⁶Z. M. Yusof, M. E. Conde und W. Gai, „Schottky-enabled photoemission in a RF accelerator photoinjector: possible generation of ultralow transverse thermal-emittance electron beam“, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 114801 (2004).

- ¹⁹⁷H. Chen, Y. Du, W. Gai, A. Grudiev, J. Hua, W. Huang, J. G. Power, E. E. Wisniewski, W. Wuensch, C. Tang, L. Yan und Y. You, „Surface-emission studies in a high-field RF gun based on measurements of field emission and Schottky-enabled photoemission“, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 204802 (2012).
- ¹⁹⁸J. E. Clendenin, T. Kotseroglou, G. A. Mulhollan, D. T. Palmer und J. F. Schmerge, „Reduction of thermal emittance of RF guns“, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A* **455**, 198 (2000).
- ¹⁹⁹J. Feng, J. Nasiatka, W. Wan, S. Karkare, J. Smedley und H. A. Padmore, „Thermal limit to the intrinsic emittance from metal photocathodes“, *Appl. Phys. Lett.* **107**, 134101 (2015).
- ²⁰⁰C. P. Hauri, R. Ganter, F. L. Pimpec, A. Trisorio, C. Ruchert und H. H. Braun, „Intrinsic emittance reduction of an electron beam from metal photocathodes“, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 234802 (2010).
- ²⁰¹M. C. Divall, E. Prat, C. V. S. Bettoni, A. Trisorio, T. Schietinger und C. P. Hauri, „Intrinsic emittance reduction of copper cathodes by laser wavelength tuning in an RF photoinjector“, *Phys. Rev. ST Accel. Beams* **18**, 033401 (2015).
- ²⁰²J. Maxson, L. Cultrera, C. Gulliford und I. Bazarov, „Measurement of the tradeoff between intrinsic emittance and quantum efficiency from a NaKSb photocathode near threshold“, *Appl. Phys. Lett.* **106**, 234102 (2015).
- ²⁰³R. Akre, D. Dowell, P. Emma, J. Frisch, S. Gilevich, G. Hays, P. Hering, R. Iverson, C. Limborg-Deprey, H. Loos, A. Miahnahri, J. Schmerge, J. Turner, J. Welch, W. White und J. Wu, „Commissioning the Linac Coherent Light Source injector“, *Phys. Rev. ST Accel. Beams* **11**, 030703 (2008).
- ²⁰⁴M. Krasilnikov, „Impact of the cathode roughness on the emittance of an electron beam“, in *Proceedings of the 28th Free Electron Laser Conference (JACoW, Berlin, Deutschland, 2006)*, S. 583.
- ²⁰⁵S. Karkare und I. Bazarov, „Effect of nanoscale surface roughness on transverse energy spread from GaAs photocathodes“, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 094104 (2011).
- ²⁰⁶J. A. Clarke u.a., *CLARA: Conceptual Design Report* (Science und Technology Facilities Council, Daresbury und Warrington, 2013).
- ²⁰⁷L. Cultrera, „Advances in photocathodes for accelerators“, in *Proceedings of the 5th International Particle Accelerator Conference (JACoW, Dresden, Deutschland, 2014)*, S. 583.

- ²⁰⁸G. Derry, M. E. Kern und E. H. Worth, „Recommended values of clean metal surface work functions“, *J. Vac. Sci. Technol. A* **33**, 060801 (2015).
- ²⁰⁹J. Bossert, R. Ganter, M. Schaer und T. Schietinger, „Cu and Cs₂Te cathodes preparation and QE history at the swissFEL injector test facility“, in Proceedings of the 28th Free Electron Laser Conference (JACoW, Basel, Schweiz, 2014), S. 832.
- ²¹⁰R. Xiang, A. Arnold, P. Lu, P. Murcek, J. Teichert und H. Vennekate, „Photoemission studies of niobium and lead photocathodes using picosecond UV laser“, in Proceedings of the 28th Free Electron Laser Conference (JACoW, Basel, Schweiz, 2014), S. 836.
- ²¹¹J. Smedley, T. Rao und Q. Zhao, „Photoemission studies on niobium for superconducting photoinjectors“, *J. Appl. Phys.* **98**, 043111 (2005).
- ²¹²J. Smedley, T. Rao und J. Sekutowicz, „Lead photocathodes“, *Phys. Rev. ST Accel. Beams* **11**, 013502 (2008).
- ²¹³X. J. Wang, M. B. an R. Malone und Z. Wu, „Mg cathode and its thermal emittance“, in Proceedings of the 21st Linear Accelerator Conference (JACoW, Gyeongju, Korea, 2002), S. 142.
- ²¹⁴R. Xiang, A. Arnold, P. Michel, P. Murcek, J. Teichert, P. Lu und H. Vennekate, „Highlights on metallic photocathodes used in SRF gun“, in Proceedings of the 7th International Particle Accelerator Conference (JACoW, Busan, Korea, 2016), S. 3928.
- ²¹⁵J. R. Maldonado, Z. Liu, D. H. Dowell, R. E. Kirby, Y. Sun, P. Pianetta und F. Pease, „Robust CsBr/Cu photocathodes for the linac coherent light source“, *Phys. Rev. ST Accel. Beams* **107**, 013106 (2010).
- ²¹⁶J. R. Maldonado, P. Pianetta, D. H. Dowell, J. Smedley und P. Kneisel, „Performance of a CsBr coated Nb photocathode at room temperature“, *J. Appl. Phys.* **11**, 060702 (2008).
- ²¹⁷S. Lederer, S. Schreiber, P. Michelato, L. Monaco und D. Sertore, „Photocathode performance at FLASH“, in Proceedings of the 1st International Particle Accelerator Conference (JACoW, Kyoto, Japan, 2010), S. 2155.
- ²¹⁸B. Dunham u.a., „Record high-average current from a high-brightness photoinjector“, *Appl. Phys. Lett.* **102**, 034105 (2013).
- ²¹⁹M. A. Mamun, C. Hernandez-Garcia, M. Poelker und A. A. Elmustafa, „Correlation of CsK₂Sb photocathode lifetime with antimony thickness“, *APL Mater.* **3**, 066103 (2015).

- ²²⁰M. A. H. Schmeißer, A. Jankowiak, T. Kamps und J. Kühn, „CsK₂Sb photocathode development for bERLinPro“, in Proceedings of the 56th ICFA Advanced Beam Dynamics Workshop on Energy Recovery Linacs (JACoW, Stony Brook, USA, 2015), S. 97.
- ²²¹C. Adolphsen u.a., *The International Linear Collider: Technical Design Report, Volume 3: Accelerator, Part I R&D in the Technical Design Phase* (2013).
- ²²²C. Adolphsen u.a., *The International Linear Collider: Technical Design Report, Volume 3: Accelerator, Part II Baseline Design* (2013).
- ²²³E. Wang, J. Kewisch, I. Ben Zvi, A. Burrill, T. Rao, Q. Wu und D. Holmes, „Quantum efficiency, temporal response and lifetime of a GaAs cathode in SRF electron gun“, in Proceedings of the 1st International Particle Accelerator Conference (JACoW, Kyoto, Japan, 2010), S. 1764.
- ²²⁴Y. Gong, A. G. Joly, L. M. Kong, P. Z. El-Khoury und W. P. Hess, „High-brightness plasmon-enhanced nanostructured gold photoemitter“, *Phys. Rev. Applied* **2**, 064012 (2014).
- ²²⁵V. Apalkov u.a., *Attosecond physics, From Basic Science to Applications*, hrsg. von P. Hommelhoff und M. F. Kling (Wiley-VCH, Weinheim, 2015).
- ²²⁶H. Neumann, „Zur Theorie der Photofeldemission aus Metallen“, *Physica* **44**, 587 (1969).
- ²²⁷H. Neumann und C. Kleint, „Feldverstärkte Photoemission aus Wolfram“, *Ann. Phys.* **482**, 237 (1971).
- ²²⁸M. J. G. Lee, „Field emission of hot electrons from tungsten“, *Phys. Rev. Lett.* **30**, 1193 (1973).
- ²²⁹Y. Ban, E. Y. Sherman, J. G. Muga und M. Buttiker, „Time scales of tunneling decay of a localized state“, *Phys. Rev. A* **82**, 062121 (2010).
- ²³⁰P. Eckle, A. N. Pfeiffer, C. Cirelli, A. Staudte, R. Dörner, H. G. Müller, M. Büttiker und U. Keller, „Attosecond ionization and tunneling delay time measurements in helium“, *Science* **322**, 1525 (2008).
- ²³¹C. Schwartz und M. W. Cole, „Photostimulated field emission - image rounded barrier model“, *Surf. Sci.* **115**, 290 (1982).
- ²³²P. Helfenstein, A. Mustonen, T. Feurer und S. Tsujino, „Collimated field emission beams from metal double-gate nanotip arrays optically excited via surface plasmon resonance“, *Appl. Phys. Express* **6**, 114301 (2013).

- ²³³R. Ganter, R. Bakker, C. Gough, S. C. Leemann, M. Paraliiev, M. Pedrozzi, F. Le Pimpec, V. Schlott, L. Rivkin und A. Wrulich, „Laser-photofield emission from needle cathodes for low-emittance electron beams“, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 064801 (2008).
- ²³⁴A. Aboubacar, M. Dupont, J. Gardes, M. Laguna, M. Querrou und L. P. Says, „Electron beams triggered by a laser pulse of a few tens ns duration from silicon cathodes with array of tips in high electric field“, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **340**, 74 (1994).
- ²³⁵A. Aboubacar, A. Chbihi, M. Dupont, J. Gardes, M. Laguna und M. Querrou, „Silicon cathodes with array of tips used as pulsed photoemitters“, *J. Vac. Sci. Technol. B* **13**, 616 (1995).
- ²³⁶Oerlikon Leybold Vacuum, *Handbuch: Ölfreie Vakuumpumpe SCROLLVAC SC 5 D* (2013).
- ²³⁷SPECS, *Handbuch: IQP 10/63 Penning Ion Source* (2005).
- ²³⁸FRT, *Handbuch: Der Microprof* (2001).
- ²³⁹mechOnics, *Datenblatt: Miniature translation stages with piezo electric inertial motor: MS 30* (2012).
- ²⁴⁰G. A. Slack, R. A. Tanzilli, R. O. Pohl und J. W. Vandersande, „The intrinsic thermal conductivity of AlN“, *J. Phys. Chem. Solids* **48**, 641 (1987).
- ²⁴¹S. Schreiber, S. Lederer, P. Michelato, L. Monaco, D. Sertore und J. H. Han, „Cathode issues at the FLASH photoinjector“, in *Proceedings of the 30th International Free Electron Laser Conference (JACoW, Gyeongju, Korea, 2008)*, S. 552.
- ²⁴²SPECS, *Handbuch: PHOIBOS 100/150 Hemispherical Energy Analyzer* (2012).
- ²⁴³SPECS, *Handbuch: PHOIBOS CCD Imaging Detector, 2.1* (2009).
- ²⁴⁴Hamamatsu Photonics, *Handbuch: Photomultiplier Tubes, Basics and Applications, 3a* (2007).
- ²⁴⁵PROXITRONIC, *Datenblatt: Phosphor Screens* (2014).
- ²⁴⁶Hamamatsu Photonics, *Datenblatt: Pixelfly, High performance digital 12 bit CCD camera system* (2009).
- ²⁴⁷S. Mingels, „Optimierung eines Elektronenspektrometers für feldemittierte Elektronen kalter Kathoden“, Bachelor-Thesis (Bergischen Universität Wuppertal, Wuppertal, 2010).
- ²⁴⁸D. Roy und D. Tremblay, „Design of electron spectrometers“, *Rep. Prog. Phys.* **53**, 1621 (1990).

- ²⁴⁹R. E. Imhof, A. Adams und G. C. King, „Energy and time resolution of the 180 degrees hemispherical electrostatic analyser“, J. Phys. E: Sci. Instrum. **9**, 138 (1976).
- ²⁵⁰W. M. Haynes, Hrsg., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 96. Aufl. (CRC Press, Boca Raton, 2015).
- ²⁵¹J. W. Arenberg u.a., *Laser-Induced Damage in Optical Materials*, hrsg. von D. Ristau (CRC Press, Boca Raton, 2015).
- ²⁵²Thorlabs, *Datenblatt: Unmounted UV fused silica reflective ND filters*, http://www.thorlabs.de/newgrouppage9.cfm?objectgroup_id=6106 (besucht am 22.04.2016).
- ²⁵³Thorlabs, *Datenblatt: UV fused silica broadband plate beamsplitters (coating: 700 - 1100 nm)*, http://www.thorlabs.de/newgrouppage9.cfm?objectgroup_id=4808 (besucht am 22.04.2016).
- ²⁵⁴Thorlabs, *Datenblatt: UV fused silica broadband plate beamsplitters (coating: 400 - 700 nm)*, http://www.thorlabs.de/newgrouppage9.cfm?objectgroup_id=4807 (besucht am 22.04.2016).
- ²⁵⁵Thorlabs, *Datenblatt: Quarzglas*, http://www.thorlabs.de/images/TabImages/Uncoated_UVFS_Transmission.xlsx (besucht am 22.04.2016).
- ²⁵⁶Thorlabs, *Datenblatt: UV fused silica broadband plate beamsplitters (coating: 250 - 450 nm)*, http://www.thorlabs.de/newgrouppage9.cfm?objectgroup_id=4806 (besucht am 22.04.2016).
- ²⁵⁷SCHOTT, *Datenblatt: BOROFLOAT 33*, http://www.schott.com/borofloat/german/download/borofloat33_opt_de_web.pdf (besucht am 21.05.2016).
- ²⁵⁸EKSPLA, *Handbuch: Tunable Nd:YAG-Laser System NT342A-SH* (2010).
- ²⁵⁹Ocean Optics, *Handbuch: HR4000 and HR4000CG-UV-NIR series spectrometers*, (2008) <http://www.vdg-ev.org/technik/kataloge/schott/borofloat.pdf> (besucht am 22.04.2016).
- ²⁶⁰Ophir Photonics, *Datenblatt: Pyroelectric energy sensors, PE10-C / PE10BF-C*, (2016) http://www.ophiropt.com/laser--measurement/sites/default/files/PE10-C_PE10BF-C_1.pdf (besucht am 22.04.2016).
- ²⁶¹Ophir Photonics, *Datenblatt: Pyroelectric energy sensors, PE25BF*, (2010)
- ²⁶²COHERENT, *Handbuch: Compass 315M* (2001).
- ²⁶³National Instruments, *LabVIEW*, Version 2012, <http://www.ni.com/labview> (besucht am 25.04.2016).

- ²⁶⁴B. C. Wood, T. Ogitsu und E. Schwegler, „Local structural models of complex oxygen- and hydroxyl-rich GaP/InP(001) surfaces“, J. Chem. Phys. **136**, 064705 (2012).
- ²⁶⁵T. E. Fischer, „Photoelectric emission and interband transitions of GaP“, Phys. Rev. **147**, 603 (1966).
- ²⁶⁶A. Y. Cho und J. R. Arthur, „Giant temperature dependence of the work function of GaP“, Phys. Rev. Lett. **22**, 1180 (1969).
- ²⁶⁷P. Sippel, O. Supplie, M. M. May, R. Eichberger und T. Hannappel, „Electronic structures of GaP(100) surface reconstructions probed with two-photon photoemission spectroscopy“, Phys. Rev. B **89**, 165312 (2014).
- ²⁶⁸G. Thompson, J. C. Woolley und M. Rubenstein, „Reflectance of GaAs, GaP, and the GaAs_{1-x}P_x alloys“, Can. J. Phys. **44**, 2927 (1966).
- ²⁶⁹V. Porshyn, S. Mingels, D. Lützenkirchen-Hecht und G. Müller, „Laser-initiated explosive electron emission from flat germanium crystals“, J. Appl. Phys. **120**, 043303 (2016).
- ²⁷⁰K. A. Daum, M. G. Watrous, M. D. Neptune, D. I. Michael, K. J. Hull und J. D. Evans, *Data for First Responder Use of Photoionization Detectors for Vapor Chemical Constituents*, (Idaho National Laboratory, Idaho Falls, 2006).
- ²⁷¹W. R. Haag und C. Wrenn, *The PID Handbook, Theory and Applications of Direct-Reading Photoionization Detectors*, 3. Aufl. (RAE Systems Inc., San Jose, 2013).
- ²⁷²C. M. Zimmer, M. Kieschnick, K. T. Kallis, J. Schubert, U. Kunze und T. Doll, „Nano photoelectron ioniser chip using LaB₆ for ambient pressure trace gas detection“, Microelectron. Eng. **98**, 472 (2012).
- ²⁷³C. M. Zimmer, K. T. Kallis und F. J. Giebel, „Micro-structured electron accelerator for the mobile gas ionization sensor technology“, J. Sens. Sens. Syst. **4**, 151 (2015).
- ²⁷⁴C. M. Zimmer, J. Schubert, S. Hamann, U. Kunze und T. Doll, „Nanoscale photoelectron ionisation detector based on lanthanum hexaboride“, Phys. Status Solidi A **208**, 1241 (2011).
- ²⁷⁵K. T. Kallis, D. Dietz, E. Subasi, M. R. Müller, C. Kontis und C. M. Zimmer, „Design, simulation, fabrication and characterization of nano-scaled acceleration grids“, Microelectron. Eng. **121**, 118 (2014).
- ²⁷⁶F. J. Giebel, M. Köhle, P. Czyba, K. J. Kolander, K. Kallis, C. Zimmer und H. Fiedler, „Fabricating freely suspended structures optimized regarding mechanical and electrochemical stability for sensor applications“, Microelectron. Eng. **159**, 202 (2016).

- ²⁷⁷T. Tanaka, „The thermal and electrical conductivities of LaB₆ at high temperatures“, J. Phys. C: Solid State Phys. **7**, L177 (1974).
- ²⁷⁸J. M. Lafferty, „Boride cathodes“, J. Appl. Phys. **22**, 299 (1951).
- ²⁷⁹C. M. Zimmer, C. Asbeck, D. Lützenkirchen-Hecht, P. Glösekötter und K. T. Kallis, „Backside illumination of an electronic photo ionization detector realized by UV transparent thin films“, J. Nano Res. **25**, 55 (2013).
- ²⁸⁰SIEGERT WAFER, *Datenblatt: Glass Wafers*, http://www.siegertwafer.de/lagerbestand/Inventory_glass-wafers.htm (besucht am 24.05.2016).
- ²⁸¹SCHOTT, *Datenblatt: BOROFLOAT 33 & Glas-Wafer*, http://www.schott.com/borofloat/german/download/borofloat_glass_wafer_db_deu.pdf (besucht am 24.05.2016).
- ²⁸²P. G. May, R. R. Petkie, J. M. E. Harper und D. S. Yee, „Photoemission from thin-film lanthanum hexaboride“, Appl. Phys. Lett. **57**, 1584 (1990).
- ²⁸³B. Goldstein und D. J. Szostak, „Characterization of clean and oxidized (100)LaB₆“, Surf. Sci. **74**, 461 (1978).
- ²⁸⁴J. A. Alarco, P. C. Talbot und I. D. R. Mackinnon, „Comparison of functionals for metal hexaboride band structure calculations“, Model. Numer. Simulat. Mater. Sci. **4**, 53 (2014).
- ²⁸⁵F. M. Hossain, D. P. Riley und G. E. Murch, „Ab initio calculations of the electronic structure and bonding characteristics of LaB₆“, Phys. Rev. B **72**, 235101 (2005).
- ²⁸⁶R. Nishitani, M. Aono, T. Tanaka, C. Oshima, S. Kawai, H. Iwasaki und S. Nakamura, „Surface structures and work functions of the LaB₆ (100), (110) and (111) clean surfaces“, Surf. Sci. **93**, 535 (1980).
- ²⁸⁷M. Araidai u.a., *Carbon Nanotube and Related Field Emitters*, hrsg. von Y. Saito (Wiley-VCH, Weinheim, 2010).
- ²⁸⁸S. Iijima, „Helical microtubules of graphitic carbon“, Nature **354**, 56 (1991).
- ²⁸⁹K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva und A. A. Firsov, „Electric field effect in atomically thin carbon films“, Science **22**, 666 (2004).
- ²⁹⁰H. Ago u.a., *Frontiers of Graphene and Carbon Nanotubes, Devices and Applications*, hrsg. von K. Matsumoto (Springer, Tokio u. a., 2015).
- ²⁹¹A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov und A. K. Geim, „The electronic properties of graphene“, Rev. Mod. Phys. **81**, 109 (2009).

-
- ²⁹²M. Zamri Yusop, G. Kalita, Y. Yaakob, C. Takahashi und M. Tanemura, „Field emission properties of chemical vapor deposited individual graphene“, *Appl. Phys. Lett.* **104**, 093501 (2014).
- ²⁹³W. I. Milne, K. B. K. Teo, G. A. J. Amaratunga, P. Legagneux, L. Gangloff, J.-P. Schnell, V. Semet, V. Thien Binh und O. Groening, „Carbon nanotubes as field emission sources“, *J. Mater. Chem.* **14**, 933 (2004).
- ²⁹⁴T. Hallam, M. T. Cole, W. I. Milne und G. S. Duesberg, „Field emission characteristics of contact printed graphene fins“, *Small* **10**, 95 (2014).
- ²⁹⁵E. C. Heeres, T. H. Oosterkamp und N. de Jonge, „Size of the localized electron emission sites on a closed multiwalled carbon nanotube“, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 036804 (2012).
- ²⁹⁶L. Gallmann, „Strong-field physics: unexpected gain“, *Nat. Phys.* **6**, 406 (2010).
- ²⁹⁷F. H. M. Faisal, „Strong-field physics: ionization surprise“, *Nat. Phys.* **5**, 319 (2009).
- ²⁹⁸Z. B. Walters und J.-M. Rost, „Strong field ionization as an inhomogeneous Schrödinger equation“, eprint arXiv:1305.0126 (2013).
- ²⁹⁹A. N. Obraztsov, I. Y. Pavlovskij, und A. P. Volkov, „Field electron emission in graphite-like films“, *Tech. Phys.* **46**, 1437 (2001).
- ³⁰⁰P. Serbun, D. A. Bandurin, V. I. Kleshch, A. M. Alekseev, G. Müller und A. N. Obraztsov, „Homogeneous low-voltage field emission from nanographite films for cold cathode applications“, in *Technical digest of the 27th International Vacuum Nanoelectronics Conference* (Engelberg, Schweiz, 2014), S. 53.
- ³⁰¹S. Mingels, G. Müller, D. A. Bandurin, V. I. Kleshch und A. N. Obraztsov, „Field emission spectroscopy of nanographite films“, in *Technical digest of the 27th International Vacuum Nanoelectronics Conference* (Engelberg, Schweiz, 2014), S. 139.
- ³⁰²A. N. Obraztsov, V. I. Kleshch und E. A. Smolnikova, „A nano-graphite cold cathode for an energy-efficient cathodoluminescent light source“, *Beilstein J. Nanotechnol.* **4**, 493 (2013).
- ³⁰³O. Zhou und X. Calderon-Colon, *Carbon Nanotube and Related Field Emitters, Fundamentals and Applications*, hrsg. von Y. Saito (Wiley-VCH, Weinheim, 2010) Kap. Carbon Nanotube-Based Field Emission X-ray Technology, S. 417.
- ³⁰⁴L. Hudanski, E. Minoux, L. Gangloff, K. B. K. Teo, J.-P. Schnell, S. Xavier, J. Robertson, W. I. Milne, D. Pribat und P. Legagneux, „Carbon nanotube based photocathodes“, *Nanotechnology* **19**, 105201 (2008), und die Referenzen darin.

- ³⁰⁵A. N. Obraztsov, A. A. Zolotukhin, A. O. Ustinov, A. P. Volkov, Y. Svirko und K. Jefimovs, „In situ plasma diagnostics for chemical vapor deposition of nanocarbon thin film materials“, *Microelectron. Eng.* **69**, 446 (2003).
- ³⁰⁶Y. A. Kim, T. Hayashi, J. H. Kim und M. Endo, „Important roles of graphene edges in carbon-based energy storage devices“, *J. Energy Chem.* **22**, 183 (2013).
- ³⁰⁷X. Jia, J. Campos-Delgado, M. Terrones, V. Meunier und M. S. Dresselhaus, „Graphene edges: a review of their fabrication and characterization“, *Nanoscale* **3**, 86 (2011).
- ³⁰⁸A. N. Obraztsov, A. V. Tyurnina, E. A. Obraztsova, A. A. Zolotukhin, B. Liu, K.-C. Chin und A. T. S. Wee, „Raman scattering characterization of CVD graphite films“, *Carbon* **46**, 963 (2008).
- ³⁰⁹A. N. Obraztsov, I. Y. Pavlovsky, A. P. Volkov, A. S. Petrov, V. I. Petrov, E. V. Rakova und V. V. Roddatis, „Electron field emission and structural properties of carbon chemically vapor-deposited films“, *Diam. Relat. Mater.* **8**, 814 (1999).
- ³¹⁰O. Gröning, O. M. Küttel, C. Emmenegger, P. Gröning und L. Schlapbach, „Field emission properties of carbon nanotubes“, *J. Vac. Sci. Technol. B* **18**, 665 (2000).
- ³¹¹N. Jiao, C. He, P. Zhou, C. X. Zhang, H. P. Xiao und L. Z. Sun, „Surface work function of chemically derived graphene: a first-principles study“, *Phys. Lett. A* **377**, 1760 (2013).
- ³¹²A. Sherehiy, S. Dumpala, A. Safir, D. Mudd, I. Arnold, R. W. Cohn, M. K. Sunkara und G. U. Sumanasekera, „Thermionic emission properties and the work function determination of arrays of conical carbon nanotubes“, *Diam. Relat. Mater.* **34**, 1 (2013).
- ³¹³Y.-J. Yu, Y. Zhao, S. Ryu, L. E. Brus, K. S. Kim und P. Kim, „Tuning the graphene work function by electric field effect“, *Nano Lett.* **9**, 3430 (2009).
- ³¹⁴V. Thien Binh, S. T. Purcell, N. Garcia und J. Doglioni, „Field-emission electron spectroscopy of single-atom tips“, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 2527 (1992).
- ³¹⁵S.-D. Liang, S. Deng und N. Xu, „Seeking optimal performance of multiwall carbon nanotubes in field emission: tight-binding approach“, *Phys. Rev. B* **74**, 155413 (2006).
- ³¹⁶L. Guan, K. Suenaga und S. Iijima, „Smallest carbon nanotube assigned with atomic resolution accuracy“, *Nano Lett.* **8**, 459 (2008).
- ³¹⁷H. Hiura, T. W. Ebbesen, J. Fujita, K. Tanigaki und T. Takada, „Role of sp^3 defect structures in graphite and carbon nanotubes“, *Nature* **367**, 148 (1994).
- ³¹⁸A. C. Ferrari und J. Robertson, „Interpretation of raman spectra of disordered and amorphous carbon“, *Phys. Rev. B* **61**, 14095 (2000).

- ³¹⁹Y. Guo und W. Guo, „Electronic and field emission properties of wrinkled graphene“, *J. Phys. Chem. C* **117**, 692 (2013).
- ³²⁰A. N. Obraztsov, A. P. Volkov, A. I. Boronin und S. V. Kosheev, „Defect induced lowering of work function in graphite-like materials“, *Diamond Relat. Mater.* **11**, 813 (2002).
- ³²¹M. I. Katsnelson, „Nonlinear screening of charge impurities in graphene“, *Phys. Rev. B* **74**, 201401 (2006).
- ³²²W. Wang, X. Qin, N. Xu und Z. Li, „Field electron emission characteristic of graphene“, *J. Appl. Phys.* **109**, 044304 (2011).
- ³²³T. Sedrakyan, E. Mishchenko und M. Raikh, „Penetration of external field into regular and random arrays of nanotubes: implications for field emission“, *Phys. Rev. B* **73**, 245325 (2006).
- ³²⁴A. A. Zakhidov, A. N. Obraztsov, A. P. Volkov und D. A. Lyashenko, „Mechanism of low-voltage field emission from nanocarbon materials“, *J. Exp. Theor. Phys.* **100**, 89 (2005).
- ³²⁵G. Chai und L. Chow, „Electron emission from the side wall of an individual multiwall carbon nanotube“, *Carbon* **45**, 281 (2007).
- ³²⁶Y. Konishi, S. Hokushin, H. Tanaka, L. Pan, S. Akita und Y. Nakayama, „Comparison of field emissions from side wall and tip of an individual carbon nanotube“, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* **44**, 1648 (2005).
- ³²⁷V. I. Kleshch, A. N. Obraztsov und S. T. Purcell, „Field emission from diamond needles produced by CVD growth“, in *Technical digest of the 28th International Vacuum Nanoelectronics Conference (Guangzhou, China, 2015)*, S. 172.
- ³²⁸A. N. Obraztsov, P. G. Kopylov, A. L. Chuvilin und N. V. Savenko, „Production of single crystal diamond needles by a combination of CVD growth and thermal oxidation“, *Diamond Relat. Mater.* **18**, 1289 (2009).
- ³²⁹S. D. Berger, D. R. McKenzie und P. J. Martin, „EELS analysis of vacuum arc-deposited diamond-like films“, *Philos. Mag. Lett.* **57**, 285 (1988).
- ³³⁰P. K. Chu und L. Li, „Characterization of amorphous and nanocrystalline carbon films“, *Mater. Chem. Phys.* **96**, 253 (2006).
- ³³¹R. A. Rosenberg, P. J. Love und V. Rehn, „Polarization-dependent C(K) near-edge X-ray-absorption fine structure of graphite“, *Phys. Rev. B* **33**, 4034 (1986).
- ³³²J. Robertson, „Diamond-like amorphous carbon“, *Mater. Sci. Eng. R* **37**, 129 (2002).

- ³³³M. Choueib, A. Ayari, P. Vincent, M. Bechelany, D. Cornu und S. T. Purcell, „Strong deviations from Fowler-Nordheim behavior for field emission from individual SiC nanowires due to restricted bulk carrier generation“, *Phys. Rev. B* **79**, 075421 (2009).
- ³³⁴J. R. Arthur, „Photosensitive field emission from p-type germanium“, *J. Appl. Phys.* **36**, 3221 (1965).
- ³³⁵M. Choueib, A. Ayari, P. Vincent, S. Perisanu und S. T. Purcell, „Evidence for Poole-Frenkel conduction in individual SiC nanowires by field emission transport measurements“, *J. Appl. Phys.* **109**, 073709 (2011).
- ³³⁶J. Robertson, „Properties of diamond-like carbon“, *Surf. Coat. Technol.* **50**, 185 (1992).
- ³³⁷W. W. Tyler und A. C. Wilson, „Thermal conductivity, electrical resistivity, and thermoelectric power of graphite“, *Phys. Rev.* **89**, 870 (1953).
- ³³⁸A. Grill, V. Pate und S. Cohen, „Electrical resistivities of diamond-like carbon“, *Diam. Relat. Mater.* **3**, 281 (1994).
- ³³⁹A. Grill, „Electrical and optical properties of diamond-like carbon“, *Thin Solid Films* **355-356**, 189 (1999).
- ³⁴⁰O. Amir und R. Kalish, „Properties of nitrogen-doped amorphous hydrogenated carbon films“, *J. Appl. Phys.* **70**, 4958 (1991).
- ³⁴¹A. S. Achoyan, A. E. Yesayan, E. M. Kazaryan und S. G. Petrosyan, „Two-dimensional p-n junction under equilibrium conditions“, *Semiconductors* **36**, 903 (2002).
- ³⁴²O. Hayden, G. Zheng, P. Agarwal und C. M. Lieber, „Visualization of carrier depletion in semiconducting nanowires“, *Small* **3**, 2048 (2007).
- ³⁴³J.-S. Hwang, F. Donatini, J. Pernot, R. Thierry, P. Ferret und L. S. Dang, „Carrier depletion and exciton diffusion in a single ZnO nanowire“, *Nanotechnology* **22**, 475704 (2011).
- ³⁴⁴K. B. K. Teo, A. C. Ferrari, G. Fanchini, S. E. Rodil, J. Yuan, J. T. H. Tsai, E. Laurenti, A. Tagliaferro, J. Robertson und W. I. Milne, „Highest optical gap tetrahedral amorphous carbon“, *Diam. Relat. Mater.* **11**, 1086 (2002).
- ³⁴⁵P. J. Fallon, V. S. Veerasamy, C. A. Davis, J. Robertson, G. A. J. Amaratunga, W. I. Milne und J. Koskinen, „Properties of filtered-ion-beam-deposited diamondlike carbon as a function of ion energy“, *Phys. Rev. B* **48**, 4777 (1993).
- ³⁴⁶S. Xu, B. K. Tay, H. S. Tan, L. Zhong, Y. Q. Tu, S. R. P. Silva und W. I. Milne, „Properties of carbon ion deposited tetrahedral amorphous carbon films as a function of ion energy“, *J. Appl. Phys.* **79**, 7234 (1996).

- ³⁴⁷A. C. Ferrari, B. Kleinsorge, N. A. Morrison, A. Hart, V. Stolojan und J. Robertson, „Stress reduction and bond stability during thermal annealing of tetrahedral amorphous carbon“, *J. Appl. Phys.* **85**, 7191 (1999).
- ³⁴⁸N.-S. Xu, Y. Chen, S.-Z. Deng, J. Chen, X.-C. Ma und E.-G. Wang, „A new mechanism responsible for the enhancement of local electric field on the surface of emitting carbon nanotubes“, **18**, 1278 (2001).
- ³⁴⁹T. J. Lewis, „Theoretical interpretation of field emission experiments“, *Phys. Rev.* **101**, 1694 (1956).
- ³⁵⁰W. P. Dyke und J. K. Trolan, „Field emission: large current densities, space charge, and the vacuum arc“, *Phys. Rev.* **89**, 799 (1953).
- ³⁵¹J. P. Barbour, W. W. Dolan, J. K. Trolan, E. E. Martin und W. P. Dyke, „Space-charge effects in field emission“, *Phys. Rev.* **92**, 45 (1953).
- ³⁵²K. L. Jensen, J. Lebowitz, Y. Y. Lau und J. Luginsland, „Space charge and quantum effects on electron emission“, *J. Appl. Phys.* **111**, 054917 (2012).
- ³⁵³A. Evtukh, V. Litovchenko, N. Goncharuk und H. Mimura, „Electron emission Si-based resonant-tunneling diode“, *J. Vac. Sci. Technol. B* **30**, 022207 (2012).
- ³⁵⁴V. M. Lobanov und E. P. Sheshin, „Effect of interference on field electron emission“, *Tech. Phys.* **56**, 282 (2011).
- ³⁵⁵W. M. Tsang, V. Stolojan, B. J. Sealy, S. P. Wong und S. R. P. Silva, „Electron field emission properties of Co quantum dots in SiO₂ matrix synthesised by ion implantation“, *Ultramicroscopy* **107**, 819 (2007).
- ³⁵⁶J. C. Maxwell, „On the electrical capacity of a long narrow cylinder and of a disk of sensible thickness“, *Proc. London Math. Soc.* **IX**, 94 (1878).
- ³⁵⁷R. N. Thomas und H. C. Nathanson, „Transmissive-mode silicon field emission array photoemitter“, *Appl. Phys. Lett.* **21**, 387 (1972).
- ³⁵⁸A. V. Zaporozhchenko, S. V. Chernov, L. V. Odnodvoretz, B. V. Stetsenko, S. A. Nepijko, H. J. Elmers und G. Schönhense, „Photon-assisted field emission from a Si tip at addition of an AC low voltage“, *Appl. Phys. A* **120**, 161 (2015).
- ³⁵⁹C.-J. Chiang, D. R. Yankelevich und J. P. Heritage, „Picosecond photoassisted electron emission from gated p-silicon high density field emitter array“, *J. Appl. Phys.* **106**, 084505 (2009).
- ³⁶⁰P. D. Joshi, D. S. Joag, C. Shekhar Rout und D. J. Late, „Photosensitive field emission study of SnS₂ nanosheets“, *J. Vac. Sci. Technol. B* **33**, 03C106 (2015).

- ³⁶¹A. A. Fomani, A. I. Akinwande und L. F. Velasquez-Garcia, „Resilient, nanostructured, high-current, and low-voltage neutralizers for electric propulsion of small spacecraft in low earth orbit“, *J. Phys.: Conf. Ser.* **476**, 012014 (2013).
- ³⁶²P. Serbun, B. Bornmann, A. Navitski, G. Müller, C. Prommesberger, C. Langer, F. Dams und R. Schreiner, „Stable field emission of single B-doped Si tips and linear current scaling of uniform tip arrays for integrated vacuum microelectronic devices“, *J. Vac. Sci. Technol. B* **31**, 02B101 (2013).
- ³⁶³A. Basu, M. E. Swanwick, A. A. Fomani und L. F. Velasquez-Garcia, „A portable X-ray source with a nanostructured Pt-coated silicon field emission cathode for absorption imaging of low-Z materials“, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **48**, 225501 (2015).
- ³⁶⁴A. Avdic, A. M. Lausch, E. Bertagnolli und A. Lugstein, „Miniaturized wide-range field-emission vacuum gauge“, *Nanomater. Nanotechnol.* **4**, 29 (2014).
- ³⁶⁵M. Kanechika, N. Sugimoto und Y. Mitsushima, „Control of shape of silicon needles fabricated by highly selective anisotropic dry etching“, *J. Vac. Sci. Technol. B* **20**, 1298 (2002).
- ³⁶⁶K. Sun, W. Zhang, B. Li, J. Y. Lee, Y.-H. Xie, T. Schroeder, J. Katzer, X. Wei und T. P. Russell, „Field emission tip array fabrication utilizing geometrical hindrance in the oxidation of Si“, *IEEE Trans. Nanotechnol.* **11**, 999 (2012).
- ³⁶⁷M. Nagao und T. Yoshida, „Fabrication of gated nano electron source for vacuum nanoelectronics“, *Microelectron. Eng.* **132**, 14 (2015).
- ³⁶⁸D. Temple, W. D. Palmer, L. N. Yadon, J. E. Mancusi, D. Vellenga und G. E. McGuire, „Silicon field emitter cathodes: fabrication, performance, and applications“, *J. Vac. Sci. Technol. A* **16**, 1980 (1998).
- ³⁶⁹L. F. Velasquez Garcia, S. A. Guerrero, Y. Niu und A. I. Akinwande, „Uniform high-current cathodes using massive arrays of Si field emitters individually controlled by vertical Si ungated FETs-part 1: device design and simulation“, *IEEE Trans. Electron Devices* **58**, 1775 (2011).
- ³⁷⁰L. F. Velasquez Garcia, S. A. Guerrero, Y. Niu und A. I. Akinwande, „Uniform high-current cathodes using massive arrays of Si field emitters individually controlled by vertical Si ungated FETs-part 2: device fabrication and characterization“, *IEEE Trans. Electron Devices* **58**, 1783 (2011).
- ³⁷¹S. A. Guerrero und A. I. Akinwande, „Silicon field emitter arrays with current densities exceeding 100 A/cm² at gate voltages below 75 V“, *IEEE Electron Device Lett.* **37**, 96 (2016).

- ³⁷²A. V. Karabutov, V. D. Frolov, E. N. Loubnin, A. V. Simakin und G. A. Shafeev, „Low-threshold field electron emission of Si micro-tip arrays produced by laser ablation“, *Appl. Phys. A* **76**, 413 (2003).
- ³⁷³S. Ravipati, C.-J. Kuo, J. Shieh, C.-T. Chou und F.-H. Ko, „Fabrication and enhanced field emission properties of novel silicon nanostructures“, *Microelectron. Reliab.* **50**, 1973 (2010).
- ³⁷⁴F. G. Allen, „Work function and emission studies on clean silicon surfaces“, *J. Phys. Chem. Solids* **8**, 119 (1959).
- ³⁷⁵F. G. Allen und G. W. Gobeli, „Comparison of the photoelectric properties of cleaved, heated, and sputtered silicon surfaces“, *J. Appl. Phys.* **35**, 597 (1964).
- ³⁷⁶A. Thanailakis, „Contacts between simple metals and atomically clean silicon“, *J. Phys. C* **8**, 655 (1975).
- ³⁷⁷Q.-A. Huang, M. Qin, B. Zhang, J. K. O. Sin und M. C. Poon, „A field-enhanced generation model for field emission from p-type silicon“, *IEEE Electron Device Lett.* **18**, 616 (1997).
- ³⁷⁸J. Frenkel, „On pre-breakdown phenomena in insulators and electronic semi-conductors“, *Phys. Rev.* **54**, 647 (1938).
- ³⁷⁹J. R. Yeagan und H. L. Taylor, „The Poole-Frenkel effect with compensation present“, *J. Appl. Phys.* **39**, 5600 (1968).
- ³⁸⁰K. Misiakos und D. Tsamakis, „Accurate measurements of the silicon intrinsic carrier density from 78 to 340 K“, *J. Appl. Phys.* **74**, 3293 (1993).
- ³⁸¹P. G. Borzjak, V. F. Bibik, A. E. Kravzov, B. V. Stetsenko, und A. F. Yatsenko, „Kinetics of field electron emission from high-ohmic semiconductors“, in Report to the XIII All-Union Conference on Field Emission Electronics (Moscow, UdSSR, 1968), S. 41.
- ³⁸²K. Seeger, *Halbleiterphysik, Eine Einführung* (Vieweg, Braunschweig und Wiesbaden, 1992).
- ³⁸³R. Johnston und A. J. Miller, „Field emission from silicon emitters“, *Surf. Sci.* **266**, 155 (1992).
- ³⁸⁴M. H. Herman, „Photo field emission and field emission energy distributions from silicon“, Dissertation (Pennsylvania State University, State College, 1982).
- ³⁸⁵R. Johnston, „Field emission from silicon through an adsorbate layer“, *J. Phys.: Condens. Matter* **3**, S187 (1991).

- ³⁸⁶R. R. Troutman, „Silicon surface emission of hot electrons“, *Solid-State Electron.* **21**, 283 (1978).
- ³⁸⁷A. J. Miller und R. Johnston, „The influence of surface treatment on field emission from silicon microemitters“, *J. Phys.: Condens. Matter* **3**, S231 (1991).
- ³⁸⁸S. T. Purcell, P. Vincent, C. Journet und V. Thien Binh, „Hot nanotubes: stable heating of individual multiwall carbon nanotubes to 2000 K induced by the field-emission current“, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 105502 (2002).
- ³⁸⁹M. Marchand, C. Journet, D. Guillot, J. M. Benoit, B. I. Yakobson und S. T. Purcell, „Growing a carbon nanotube atom by atom: ‚And yet it does turn‘“, *Nano Lett.* **9**, 2961 (2009).
- ³⁹⁰C. Prommesberger, C. Langer, R. Lawrowski und R. Schreiner, „Field emission from black silicon structures with integrated gate electrode“, in *Technical digest of the 29th International Vacuum Nanoelectronics Conference (Vancouver, Canada, 2016)*, S. 219.

Danksagung

Ich danke Herrn Prof. Dr. Günter Müller für die Möglichkeit diese Arbeit unter seiner administrativen Leitung durchführen zu dürfen. Er gab die Initialzündung für dieses Projekt und schuf die dazu nötigen Voraussetzungen. Hervorzuheben sind seine ausgezeichneten fachlichen Kenntnisse und Erfahrungen im Schreiben von Publikationen, mit denen er maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beitrug. Durch die unter seinem Wirken ins Leben gerufenen Projekte und Kooperationen mit den Arbeitsgruppen von Herrn Prof. Dr. Rupert Schreiner und Herrn Prof. Dr. Alexander N. Obraztsov war ein befruchtender wissenschaftlicher Austausch und die Forschung an hochinteressanten Elektronenquellen realisierbar. Früh ermöglichte er mir über die Teilnahme an nationalen wie internationalen Konferenzen, mit anderen Experten der Vakuumnanoelektronik und der Beschleunigerphysik in Kontakt zu treten und unsere Forschungsergebnisse zu präsentieren, was für meinen persönlichen Werdegang von fundamentaler Bedeutung war. Völlig überrascht und tief betroffen erfuhr ich im März diesen Jahres von seiner schweren Erkrankung, welche es ihm derzeit unmöglich macht, die ihm angestammte Funktion als Erstgutachter dieser Arbeit auszufüllen. Auf dem schwierigen Weg seiner Genesung wünsche ich ihm das Beste.

Daher danke ich ausdrücklich Herrn Prof. Dr. Roland Frahm für die kurzfristige und bedingungslose Übernahme des Erstgutachtens. Zudem ermöglichte er mir eine enge Zusammenarbeit mit seiner Arbeitsgruppe, ohne die ein Teil der hier präsentierten Ergebnisse nicht realisierbar gewesen wären.

Ein ebenso großer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Rupert Schreiner für die Übernahme des Koreferats sowie der gemeinschaftlichen Arbeit an halbleiterbasierten Feldemissionskathoden, bei der er insbesondere durch seine Expertise zu dieser Arbeit beitrug.

Ganz besonders danke ich auch Dr. Dirk Lützenkirchen-Hecht nicht nur für seine wirklich außerordentliche Unterstützung, seine zahlreiche Anregungen und Gespräche, bei denen er durch sein breitgefächertes naturwissenschaftliches Wissen faktisch immer Lösungen für komplexe Probleme parat hatte, sondern auch für die allumfassende Rückendeckung nach der plötzlichen Erkrankung von Herrn Prof. Dr. Günter Müller.

Außerordentlich wichtig für das Gelingen dieser Dissertation war mein Kollege Vitali Porshyn. Sein Beitrag zum PFES-System durch außergewöhnliches experimentelles Geschick und großen Arbeitseinsatz ist nicht hoch genug zu bewerten. Zudem war er Gesprächspartner in zahllosen Diskussionen zu Problemen messtechnischer und physikalischer Natur.

Dr. Benjamin Bornmann danke ich für die freundschaftliche Zusammenarbeit, für die immerwährende Diskussions- und Hilfsbereitschaft sowie für seine grundlegenden Arbeiten am PFES-System.

Ebenso danke ich meinen Kollegen Jonas Kläs, Dr. Stefan Lagotzky, Dr. Pavel Serbun und Süleyman Soykarci sowie den Mitgliedern der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Frahm, von denen ganz besonders Jan-Christoph Gasse und Dr. Oliver Müller hervorzuheben sind, für das hervorragende Arbeitsklima und die umfangreiche Unterstützung während dieser Zeit.

Meinen Regensburger Kollegen Christoph Langer, Christian Prommersberger und Robert Ławrowski danke ich für die freundschaftliche Kooperation in Verbindung mit dem FEXRay-Projekt. Ebenso gilt Victor I. Kleshch und Denis A. Bandurin ein Dank für die gemeinsame hochinteressante Grundlagenforschung an C-basierten Feldemissionskathoden.

Zudem danke ich den Mitarbeitern der Werkstatt Physik, Herrn Andreas Hoppe und Herrn Arthur Link, für die Anfertigung der von mir konstruierten mechanischen Bauteile.

Ebenso gilt mein Dank Frau Birit Fiebig für die Unterstützung bei verwaltungstechnischen Aufgaben in der Endphase meiner Arbeiten.

Dem Bundesministerium für Bildung und Forschung danke ich für die finanzielle Unterstützung dieses Projekts im Rahmen von Personal-, Sach- und Reisemitteln.

Ich danke meinen Eltern Petra und Bernd für ihre langjährige, kontinuierliche und uneingeschränkte Unterstützung, ohne die mein akademischer Werdegang nicht möglich gewesen wäre, meiner Schwester Daria für ihre Hilfsbereitschaft während meines gesamten Studiums und meiner Freundin Erika für unsere wunderbare bisherige gemeinsame Zeit.

Eidesstattliche Erklärung

Ich versichere, diese Dissertation selbstständig und lediglich unter Benutzung der angegebenen Quellen und Hilfsmittel verfasst zu haben. Ich erkläre weiterhin, dass diese Arbeit noch keinem anderen Fachbereich, keiner Gesamthochschule und keiner anderen wissenschaftlichen Hochschule vorgelegen hat.

Wuppertal, September 2016

Stephan Mingels

