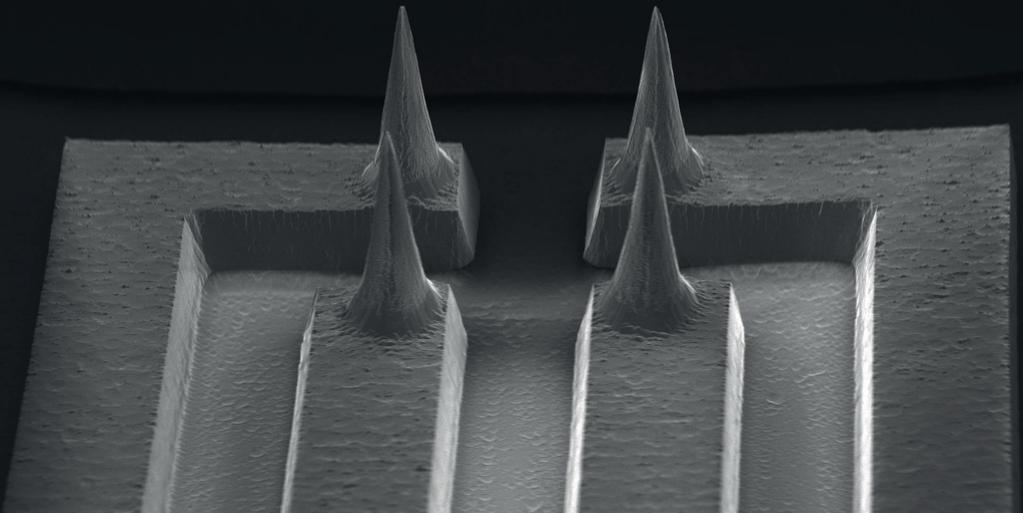


# Halbleiternanostrukturen als Feldemissionskathoden für miniaturisierte Elektronenquellen

Robert Damian Ławrowski





Berichte aus der Mikrosystemtechnik

**Robert Damian Ławrowski**

**Halbleiternanostrukturen als Feldemissionskathoden  
für miniaturisierte Elektronenquellen**

Shaker Verlag  
Düren 2022

**Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek**

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Zugl.: Braunschweig, Techn. Univ., Diss., 2021

Copyright Shaker Verlag 2022

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-8376-7

ISSN 1610-5907

Shaker Verlag GmbH • Am Langen Graben 15a • 52353 Düren

Telefon: 02421 / 99 0 11 - 0 • Telefax: 02421 / 99 0 11 - 9

Internet: [www.shaker.de](http://www.shaker.de) • E-Mail: [info@shaker.de](mailto:info@shaker.de)

# **Halbleiternanostrukturen als Feldemissionskathoden für miniaturisierte Elektronenquellen**

Von der Fakultät für Elektrotechnik, Informationstechnik, Physik  
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig

zur Erlangung des Grades eines Doktors  
der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation

von Robert Damian Ławrowski

aus Furth im Wald

eingereicht am: 28.06.2021

mündliche Prüfung am: 28.10.2021

1. Referent: Prof. Dr. rer. nat. Andreas Waag
2. Referent: Prof. Dr. rer. nat. Rupert Schreiner

Druckjahr: 2022

Dissertation an der Technischen Universität Braunschweig,  
Fakultät für Elektrotechnik, Informationstechnik, Physik

**Man merkt nie,  
was schon getan wurde,  
man sieht immer nur,  
was noch zu tun bleibt.**

- Marie Skłodowska Curie -



# Vorwort und Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen meiner Tätigkeiten als Forschungsassistent der Ostbayerischen Technischen Hochschule Regensburg mit dem Forschungsschwerpunkt Elektrooptische und Optoelektronische Systeme (LEOS) sowie anschließend als wissenschaftlicher Mitarbeiter im Rahmen eines Kooperationsprojektes mit der KETEK GmbH in München und der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover. Das Forschungsprojekt FE-ToF-IMS (Entwicklung eines Flugzeit-Ionenmobilitätsspektrometers mit einer miniaturisierten und schnell pulsabaren Feldemissionselektronenquelle) wurde dabei vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi) mit dem Kennzeichen ZF4562901GM8 gefördert. Weitere Reisemittel, welche Kooperationen ermöglicht haben, wurden dabei im Rahmen des Programms des projektbezogenen Personenaustauschs (PPP) mit der Projekt-ID 57401796 vom Deutschen Akademischen Austauschdienst (DAAD) zur Verfügung gestellt.

Ich möchte mich an dieser Stelle herzlich bei all denjenigen, die mich während meiner Promotionszeit unterstützt haben, bedanken. Dabei möchte ich folgenden Personen persönlich meinen Dank aussprechen:

Zuallererst danke ich Herrn Prof. Dr. Rupert Schreiner als Betreuer für das Ermöglichen der Promotion an der Fakultät Angewandte Natur- und Kulturwissenschaften der Ostbayerischen Technischen Hochschule Regensburg, für die Ermutigungen, sein Engagement, fachliche Unterstützung und die Übernahme des Koreferates.

Ein besonderer Dank gilt ebenso Herrn Prof. Dr. Andreas Waag als Doktorvater und Erstgutachter für die Betreuung der kooperativen Promotion seitens der Fakultät für Elektrotechnik, Informationstechnik, Physik der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, für sein entgegengebrachtes Vertrauen sowie wissenschaftliche Expertise.

Ferner möchte ich mich bei meinen ehemaligen Kollegen Christoph Langer, Dr. Christian Prommesberger und Dr. Florian Dams für die herzliche Aufnahme in die Arbeitsgruppe und die darauffolgende Unterstützung bedanken.

Ein großer Dank gilt der OSRAM Opto Semiconductors GmbH (Dr. Adrian Avramescu, Tansen Varghese, Dr. Tilman Schimpke, Dr. Dominik Scholz, Martin Behringer, Dr. Norwin von Malm und Dr. Martin Strassburg) für die zur Verfügungstellung der GaN-Substrate und Dr. Josef Sellmair (NanoElektroTechnik GmbH, Freising), Dr. Maja Remškar und Dr. Luka Pirker (Jožef Stefan Institute, Ljubljana) sowie Prof. Dr. Takashi Ikuno (Naturwissenschaftliche Universität Tokio) für die Realisierung der niederdimensionalen Strukturen.

Außerdem gilt ein besonderer Dank den Projektpartnern der KETEK GmbH (Dr. Michael Bachmann, Dr. Martin Hoffmann, Simon Edler und Felix Düsberg) sowie der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover (Prof. Dr.-Ing. Stefan Zimmermann, Erik Bunert und Cornelius Wendt) für den regen Forschungsaustausch und daraus resultierende Diskussionen.

Ferner möchte ich mich bei den Kollegen an der Bergischen Universität Wuppertal (Prof. Dr. Günter Müller, Prof. Dr. Dirk Lützenkirchen-Hecht, Dr. Stephan Mingels, Dr. Vitali Porshyn und Dr. Pavel Serbun) für die durchgeführten Untersuchungen und vielen Diskussionen in den ersten Jahren bedanken.

Ein Dank gilt auch Dr. Johannes Bieker (Technische Universität Darmstadt) für die lebhaften Diskussionen nicht nur auf Konferenzen sondern auch vor Ort in Regensburg und Darmstadt in den letzten Jahren.

Außerdem danke ich den aktuellen Arbeitskollegen Matthias Hausladen und Philipp Buchner, welche Teile der von mir begonnenen Arbeiten weiterführen werden sowie den weiteren Kolleg(inn)en Dominik Berndt, Regina Kerscher und Matthias Lindner für fachliche Diskussionen und ein fortwährend angenehmes Arbeitsklima mit vielen lustigen und schönen Erinnerungen.

Die Teilnahme an nationalen wie auch internationalen Konferenzen mit den genannten Doktoranden und die daraus resultierenden Bekanntschaften mit anderen Wissenschaftlern weltweit haben mir viel Freude sowie unvergessliche Momente gebracht und waren somit jedes Mal eine Reise wert - Danke!

Ein weiterer Dank gilt den Techniker(inne)n und technischen Mitarbeiter(inne)n, insbesondere Frau Maria Komainda und Dagmar Hornik, an der Fakultät Angewandte Natur- und Kulturwissenschaften der Ostbayerischen Technischen Hochschule Regensburg für ihre Unterstützung bei prozesstechnischen und anlagentechnischen Fragestellungen. Des Weiteren bedanke ich mich bei den Studierenden Vitali Bomke, Phan Nguyen Duc, Marco Volleth, Mohammad Soleeh, Dilara Baser, Hira Aziz und Florian Müller, welche mich bei meiner Arbeit prozesstechnisch unterstützt und positiv zum Arbeitsklima beigetragen haben.

Ich danke außerdem meinen Freunden, vor allem Bernhard sowie Johannes, für den Ausgleich zwischen Arbeit und Freizeit sowie deren motivierende Worte während dieser Zeit. Insbesondere danke ich meiner Ehefrau Alexandra für die fachübergreifenden Gespräche, moralische Unterstützung und ihr Verständnis in den letzten Jahren. Der größte Dank gilt meinen Eltern Krystyna und Andrzej für ihre langjährige, kontinuierliche und uneingeschränkte Unterstützung, ohne die mein akademischer Werdegang nicht möglich gewesen wäre.

Regensburg, Juni 2021

Robert Ławrowski

# Zusammenfassung

Halbleiternanostrukturen sind aufgrund ihrer Dimensionen geeignete Kandidaten für verschiedene Feldemissionsanwendungen. In dieser Arbeit wurden sowohl Feldemissionskathoden aus verschiedenen Halbleitermaterialien (Silizium, Galliumnitrid und Graphit) sowie mit neuartigen Materialien, wie z.B. Nanodrähten aus Platin sowie ein- und zweidimensionalen Nanostrukturen aus Übergangs-Dichalkogeniden (Molybdän-, Molybdänwolfram- und Wolframdisulfid), realisiert und in Diodenkonfiguration integral charakterisiert. Der Emissionsstrom hängt zwar von der Austrittsarbeit ab, jedoch konnte gezeigt werden, dass er nicht entscheidend von dieser beeinflusst wird. Bei allen realisierten Kathoden waren Emissionsströme im Mikroamperebereich, wenn auch bei unterschiedlichen Spannungen (500 V bis 1000 V), möglich. Die Geometrie und Redundanz der emittierenden Strukturen, wie auch deren Leitfähigkeit, ist dabei wesentlich ausschlaggebender. Materialien mit einer hohen Leitfähigkeit und mit vielen Strukturen im Nanometerbereich, wie z.B. metallischen Nanodrähte, strukturiertes Graphit oder hochdotiertes n-Typ Silizium, erreichen grundsätzlich höhere Emissionsströme bei gleichen Spannungswerten als halbleitende Nanostrukturen aus den Übergangs-Dichalkogeniden oder strukturiertes Galliumnitrid. Kathoden aus Galliumnitrid, Graphit und mit Wolframsulfidflocken zeigten stets eine Stromlimitierung. Mit Berechnungen konnte gezeigt werden, dass sich die effektive Austrittsarbeit durch das eingedrungene elektrische Feld verändert. Die Elektronen im Hauptminimum des Leitungsbandes von Galliumnitrid und Wolframsulfid konnten dabei so viel Energie aufnehmen, dass sie die Energiedifferenz zum nahegelegenen Nebenminimum überwinden konnten. Anschließend dominierte die Emission von diesem Niveau. Bei den Graphitemittern konnte dahingegen gezeigt werden, dass die Emission zunächst aus dem amorphen Kohlenstoff an der Oberfläche und bei höheren elektrischen Feldstärken aus dem Graphit selbst erfolgt.

Im zweiten Teil der Arbeit wurden miniaturisierte Feldemissionselektronenquellen aus Silizium mit segmentierten, individuell regelbaren Emittlern realisiert. Damit konnte der komplexe Aktivierungs- bzw. Konditionierungsprozess jedes einzelnen Emitters bei der integralen Inbetriebnahme veranschaulicht werden. Zur Aktivierung einzelner Emittler werden dabei höhere lokale Feldstärken benötigt als bei anderen Emittlern. Jedoch reichen bereits Emissionsströme im Nanoamperebereich aus, um eine weitere Aktivierung zu ermöglichen. Außerdem konnte gezeigt werden, dass eine Regelung jedes Emitters auf einen Emissionsstrom von  $<10 \mu\text{A}$  die jeweilige Emittercharakteristik aufrechterhält. Ein unregelmäßiger Betrieb dahingegen führt zu einer Degradation der dominierenden Strukturen und so zu einer gleichmäßigeren Stromaufteilung des Gesamtstromes. Eine Regelung des Gesamtstromes erlaubt dabei ein Aufrechterhalten der Charakteristik, da kurzzeitige hohe Emissionsströme ( $>30 \mu\text{A}$ ) an einzelnen Strukturen vermieden werden. Mit den Regelschaltungen werden stets Gesamtfluktuationen von  $<0,6\%$  erreicht.

Es konnte demonstriert werden, dass eine Erhöhung der Emitteranzahl nicht nur zu einer Aufteilung des Emissionsstromes und so zu einem geringeren Strom je Emissionsstruktur führt, sondern auch zu einer zeitlichen Mittelung der einzelnen Fluktuationen und somit zur Verringerung der Gesamtfluktuation ( $<10\%$ ) bei Emissionsströmen im Mikroamperebereich. Außerdem konnte mit den einzelnen Kathoden, wie auch mit den Elektronenquellen, gezeigt werden, dass sowohl die Stromfluktuationen einer Emitteranordnung, als auch eines Emitters mit mehreren Emissionszentren, bis zu einem Schwellenwert von ca. 100 nA bis 300 nA einem linearem Verlauf und anschließend eine Wurzelabhängigkeit des Emissionsstroms folgt.



# Abstract

Semiconductor nanostructures are suitable for various field emission applications due to their versatile dimensions. In this work, field emission cathodes made of various semiconductor materials (silicon, gallium nitride and graphite) and new materials, like nanowires made of platinum and one- and two-dimensional nanostructures made of transition metal dichalcogenides (molybdenum disulphide, molybdenum tungsten disulphide, tungsten disulphide), were realised and integrally characterised in diode configuration. Although the emission current depends on the work function, it was shown that it is not decisively influenced by it. Emission currents in the microampere range were achieved for all fabricated cathodes, however at different voltages (500 V bis 1000 V). The geometry and redundancy of the emitting structures, as well as their conductivity, are crucial factors. Materials with a high conductivity and with many structures in the nanometre range, such as metallic nanowires, structured graphite or highly doped n-type silicon, consistently achieve higher emission currents at the same voltage values than semiconducting nanostructures made of transition metal dichalcogenides or structured gallium nitride. Cathodes made of gallium nitride, graphite and with tungsten sulphide flakes always showed a current limitation, since the effective work function changed due to the penetrating electric field. The electrons in the main minimum of the conduction band of gallium nitride and tungsten sulphide flakes were able to absorb enough energy to overcome the energy difference to the nearby secondary valley. Subsequently, electron emission from this level dominated. In the case of the graphite emitters, on the other hand, it could be shown that the emission initially occurs from the amorphous carbon on the surface and, at higher electric field strengths, from the graphite itself.

In the second part of the thesis, miniaturised field emission electron sources made of silicon with segmented, individually current-adjustable emitters were realised. This enabled the detailed observation of the complex activation or conditioning process of each individual emitter during integral initialisation runs. Activation of single emitters occasionally requires higher local field strengths than other emitters. However, emission currents in the nanoampere range are already sufficient, to remove further adsorbates from the emitter surface and thereby to allow further activation. It was also shown that a regulated emission current of  $<10\ \mu\text{A}$  for each emitter maintains the respective emitter characteristics. Operation without the current controller, on the other hand, leads to a degradation of the dominant structures and thus to a more even current distribution of the total current. A regulation of the total current allows the characteristic to be maintained, since temporary high emission currents ( $>30\ \mu\text{A}$ ) at individual structures are avoided. In addition, with the control circuits, fluctuations of  $<0.6\%$  were constantly achieved for the total emission current.

It could be demonstrated that an increased number of emitters not only leads to a splitting of the emission current and thus to a lower current per emission structure, but also to an averaging of the individual fluctuations and thereby to a reduction of the total fluctuation ( $<10\%$ ) for emission currents in the microampere range. Furthermore, it could be shown with the individual cathodes, as well as with the electron sources, that the current fluctuations of an emitter array, as well as of an emitter with several emission spots, follow a linear progression up to a threshold value of approx. 100 nA to 300 nA before a square root dependence of the emission current appears.



# Inhaltsverzeichnis

<b>Vorwort und Danksagung</b>	<b>I</b>
<b>Zusammenfassung</b>	<b>III</b>
<b>Abstract</b>	<b>V</b>
<b>Inhaltsverzeichnis</b>	<b>VII</b>
<b>1. Einleitung und Motivation</b>	<b>1</b>
<b>2. Stand der Technik und Forschung zu Feldemissionskathoden</b>	<b>3</b>
2.1. Übersicht der Anwendungsgebiete . . . . .	3
2.2. Übersicht an Feldemissionskathoden . . . . .	6
2.2.1. Metallische Emittter . . . . .	6
2.2.2. Halbleitende Emittter . . . . .	7
2.2.3. Kohlenstoffbasierte Emittter . . . . .	8
2.3. Anforderungen für neuartige Feldemissionskathoden . . . . .	9
<b>3. Theoretische Beschreibung der Feldemission</b>	<b>11</b>
3.1. Elektronenemission . . . . .	11
3.1.1. Photo- und Glühemission . . . . .	11
3.1.2. Feldemission aus Metallen . . . . .	11
3.1.3. Feldüberhöhungs- und Spannungsumrechnungsfaktor . . . . .	16
3.1.4. Feldemissionsparameter . . . . .	17
3.1.5. Fehlerbetrachtung . . . . .	18
3.1.6. Feldemission aus Halbleitern . . . . .	19
a. Halbleiter mit metallischem Charakter . . . . .	20
b. Halbleiter mit nichtmetallischem Charakter . . . . .	20
3.1.7. Kennliniensubtraktion . . . . .	23
3.2. Simulationen . . . . .	24
3.2.1. Elektrostatische & -mechanische Simulationen . . . . .	25
3.2.2. Prozesstechnische Simulationen . . . . .	33
<b>4. Experimenteller Messaufbau</b>	<b>35</b>
<b>5. Realisierung der Kathode und Anode</b>	<b>39</b>
5.1. Kathoden . . . . .	39
5.1.1. Silizium-basiert . . . . .	39
a. Basisstruktur mit hohem Aspektverhältnis (Säulen) . . . . .	39
b. Referenzstruktur mit konischen Spitzen (HAR) . . . . .	40
c. Referenzstruktur mit hoher Spitzenanzahl (b-Si) . . . . .	41

## Inhaltsverzeichnis

5.1.2.	Nanodrähte aus Platin . . . . .	42
5.1.3.	Nanostrukturen aus Übergangsmetall-Dichalkogeniden (Molybdän-, Wolfram- und Molybdän-Wolfram-sulfid) . . . . .	43
	a. Nanoröhren aus MoS <sub>2</sub> , WS <sub>2</sub> und MoWS <sub>2</sub> . . . . .	44
	b. Nanoflocken aus WS <sub>2</sub> . . . . .	45
5.1.4.	Galliumnitrid-basiert . . . . .	46
	a. Nasschemische Strukturierung . . . . .	47
	b. Trockenchemische Strukturierung . . . . .	48
	c. Epitaktisch gewachsene Mikrostrukturen . . . . .	49
5.1.5.	Graphit-basiert . . . . .	51
5.2.	Extraktionsgitter . . . . .	52
5.2.1.	Grobmaschiges Gitter . . . . .	53
5.2.2.	Feinmaschiges Gitter . . . . .	54
5.2.3.	Makroskopische Gitter . . . . .	55
<b>6.</b>	<b>Charakteristik der Kathoden</b>	<b>57</b>
6.1.	Si-Referenzstruktur mit konischen Spitzen (HAR) . . . . .	57
6.2.	Metallische Nanodrähte und halbleitende Nanoröhren . . . . .	60
6.3.	Galliumnitrid-basiert . . . . .	69
	6.3.1. Nasschemische strukturierte GaN-Oberflächen . . . . .	69
	6.3.2. Epitaktisch gewachsene Mikrostrukturen . . . . .	77
6.4.	Si-Strukturen mit hoher Spitzenanzahl (b-Si) . . . . .	86
6.5.	Flocken aus Wolframsulfid . . . . .	91
6.6.	Graphit-basiert . . . . .	98
6.7.	Gegenüberstellung der Kathoden und Diskussion . . . . .	103
<b>7.</b>	<b>Realisierung miniaturisierter Elektronenquellen</b>	<b>107</b>
7.1.	Teilintegrierte Elektronenquellen . . . . .	108
7.2.	Vollintegrierte Elektronenquellen . . . . .	109
<b>8.</b>	<b>Charakteristik der Elektronenquellen</b>	<b>111</b>
8.1.	Teilintegrierte Aufbau . . . . .	111
	8.1.1. Ansteuerung einzelner Emmitter . . . . .	111
	8.1.2. Ansteuerung der gesamten Anordnung . . . . .	114
	8.1.3. Untersuchungen zum Aktivierungs- bzw. Konditionierungsprozess . . . . .	119
	8.1.4. Diskussion zu teilintegrierten Quellen . . . . .	121
8.2.	Vollintegrierter Aufbau . . . . .	122
	8.2.1. Regelung der einzelnen Emmitter . . . . .	122
	8.2.2. Regelung des Gesamtstroms . . . . .	128
	8.2.3. Stromaufteilung und -fluktuationen mit Regelung . . . . .	132
	8.2.4. Diskussion zu vollintegrierten Quellen . . . . .	138
<b>9.</b>	<b>Ausblick</b>	<b>141</b>

<b>Anhang</b>	
<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>145</b>
<b>Symbolverzeichnis</b>	<b>147</b>
<b>Tabellen der FE-Kenngrößen aus Kap. 8.2</b>	<b>149</b>
<b>Tunneleffekt</b>	<b>153</b>
<b>Mikrotechnologische Herstellungsverfahren</b>	<b>157</b>
<b>Prozesslaufzettel</b>	<b>167</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>181</b>
<b>Publikationsliste</b>	<b>209</b>
<b>Lebenslauf</b>	<b>215</b>