

Fakultät für Physik der Technischen Universität München
Teilinstitut E12

Elektronisch stimulierte Wasserstoff- desorption von Diamantoberflächen

Christian Goeden

Vollständiger Abdruck der von der
Fakultät für Physik der Technischen Universität München
zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. A. Groß

Prüfer der Dissertation:

1. Priv.-Doz. Dr. G. Dollinger
2. Univ.-Prof. Dr. Dr. h.c. D. Menzel

Die Dissertation wurde am 19. Juni 2002 bei der
Technischen Universität München eingereicht und durch
die Fakultät für Physik am 17. Juli 2002 angenommen.

Zusammenfassung

Ziel der Arbeit war, die stimulierte Wasserstoffdesorption von Diamantoberflächen unter Elektronenbeschuß zu untersuchen. Die durchgeführten Experimente stellen die ersten Messungen dieser Art an Diamantoberflächen dar. Davon ausgehend wird die technische Anwendbarkeit des Prozesses zum Bau einer brillanten Quelle negativer Ionen geklärt. Im Verlauf der Arbeit zeigte sich, daß stimulierte Desorption einen erheblichen Einfluß auf die CVD-Diamantsynthese ausübt.

Die methodischen Entwicklungen umfassen ein Flugzeitmassenspektrometer mit dispersivem Analysator zur genauen Messung der kinetischen Energie. Beim zweiten Aufbau handelt es sich um ein lineares Flugzeitexperiment zur Energie- und Massensmessung der desorbierten Teilchen mit großer Akzeptanz. Es können entweder positive oder negative Ionen nach initialem Elektronenbeschuß mit Energien von 0.5–300 eV nachgewiesen werden. Die Gesamtdesorption läßt sich aus der zeitlichen Abnahme der Zählrate bestimmen.

Die Desorption negativer Ionen an Diamantoberflächen wird ausschließlich durch Valenzanregungen des Festkörpers stimuliert. Anhand je eines bor- und stickstoffdotierten Diamanten wurde der Einfluß der Dotierung auf die stimulierte Desorption nachgewiesen.

Auf der bordotierten Oberfläche zeigen Ionen mit kinetischen Energien kleiner als 2 eV einen monotonen Anstieg des Wirkungsquerschnitts. Demgegenüber wird für Ionen mit kinetischen Energien zwischen 4 und 10 eV eine Resonanz des Wirkungsquerschnitts bei einer Einschußenergie von 9 eV beobachtet. Diese Resonanz ist aus vergleichbaren Messungen an gasförmigen Kohlenwasserstoffen bekannt. Damit kann die Struktur im Wirkungsquerschnitt einem dissoziativen Elektronenattachment zugeordnet werden. Auf dieser Oberfläche erreicht der gesamte Anionenwirkungsquerschnitt 4.5 barn bei 37 eV Anregungsenergie und 1.5 barn bei 5 eV.

Im Gegensatz dazu steigen alle differentiellen Wirkungsquerschnitte auf stickstoffhaltigem Diamant monoton an. Die Einsatzschwelle der Desorption steigt von 3 eV auf 7 eV Anregungsenergie. Die mittlere kinetische Energie der Ionen ist nach Desorption von dieser Oberfläche ca. 3 mal größer. Die gemessenen Querschnitte für negative Ionen sind etwa einen Faktor zwei größer.

Auf allen untersuchten Oberflächen ist der Wirkungsquerschnitt der Desorption negativer Ionen um ca. einen Faktor 2 größer als der Querschnitt für positive Ionen-desorption. Dieser Effekt kann der negativen Elektronenaffinität des Diamant zugeschrieben werden. Die differentiellen Wirkungsquerschnitte positiver Ionen zeigen linear ansteigende Einsatzschwellen für die Ionenproduktion mit ansteigender kinetischer Energie. Die Beobachtung kann durch die Breite des Franck-Condon-Bereichs, die wiederum durch die Grundzustandswellenfunktion gegeben ist, gut erklärt werden.

Die Desorption neutraler Wasserstoffatome ist auf allen untersuchten Oberflächen und bei allen Einschußenergien dominant. Insbesondere wurde auf der bordotierten Oberfläche bei nur 5 eV Einschußenergie ein Wirkungsquerschnitt von 5×10^6 barn gemessen. Auf der bordotierten Oberfläche steigt der totale Wirkungsquerschnitt linear mit der Einschußenergie an.

An diese Ergebnisse anknüpfend werden Anwendungen der stimulierten Desorption untersucht: Zunächst wird die Verwendbarkeit des Prozesses zum Bau einer brillanten Quelle negativer Wasserstoffionen diskutiert. Die erreichbare Brillanz ist bei Verwendung von Diamantoberflächen ebenso groß wie bei den besten konventionellen Quellen. Aufgrund der dominanten Neutralteilchendesorption ist derzeit die Lebensdauer einer solchen Quelle limitiert. Eine weitere Steigerung der Brillanz und der Lebensdauer kann von anderen Materialsystemen erwartet werden, wenn es gelingt den Anteil der Anionen an der Gesamtdesorption zu steigern.

Abschließend wird der bisher nicht beachtete Einfluß der stimulierten Desorption in der Niederdrucksynthese von Diamant betrachtet. Das Gleichgewicht zwischen Wasserstoffadsorption und -desorption stellt einen entscheidenden Parameter in der Diamantsynthese dar. Es konnte gezeigt werden, daß neben der bekannten Abstraktion durch Wasserstoffrekombination auch Elektron- und Photonstimulierte Prozesse in gleicher Größenordnung zu diesem Gleichgewicht beitragen. Damit wird der seit langem bekannte Einfluß kleiner Dotierstoffmengen auf das Diamantwachstum erstmals erklärbar.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1 Elektronisch stimulierte Desorption	1
1.2 Brillante Quelle für negative Wasserstoffionen	3
1.3 Ziel der Arbeit	4
2. Grundlagen zur stimulierten Wasserstoffdesorption von Diamant ...	7
2.1 Bestimmung des Bandschemas mit Photoelektronenspektroskopie	8
2.2 Ab-initio Berechnung des Bandschemas	11
2.3 Modelle der stimulierten Desorption	12
2.3.1 Das Menzel-Gomer-Redhead-Modell	12
2.3.2 Das Modell des dissoziativen Elektronenattachment	14
2.3.3 Das Modell der dipolaren Dissoziation	15
3. Konzeption der Experimente	17
3.1 Nachweis negativer Ionen mit einem dispersiven Analysator und Flugzeitmessung	18
3.2 Das Flugzeitexperiment zum Ionennachweis	21
3.2.1 Einführung	21
3.2.2 Die Elektronenkanone	23
3.2.3 Targethalter	26
3.2.4 Ionenoptik	26
3.2.5 Detektor und Elektronik	29
3.2.6 Durchführung und Auswertung der Messungen	31
4. Experimente: Ergebnisse und Diskussion	35
4.1 Probenvorbereitung	35
4.2 Wirkungsquerschnitte negativer Ionen	36
4.2.1 bordotierte Diamantoberfläche	36
4.2.2 stickstoffhaltiger Diamant	38

4.2.3 Diskussion	43
4.3 Wirkungsquerschnitte positiver Ionen	48
4.3.1 stickstoffhaltiger Diamant	48
4.3.2 Diskussion	51
4.4 Totaler Wirkungsquerschnitt der Wasserstoffdesorption	53
4.5 Winkelverteilung negativer Wasserstoffionen	56
4.6 Haftkoeffizient für atomaren Wasserstoff	58
4.7 Thermisch generierte negative Teilchen	60
5. Anwendungen der stimulierten Wasserstoffdesorption von Diamant	65
5.1 Negative Ionenquelle durch stimulierte Desorption	65
5.1.1 Einführung	65
5.1.2 Überblick über derzeitige Ionenquellen	67
5.1.3 Bisher erzielte Verbesserung der Brillanz	68
5.1.4 Ausblick	69
5.2 Stimulierte Desorption in der Diamant-Niederdrucksynthese	71
6. Ausblick	75
Literaturverzeichnis	77
A. Elektronikentwicklungen	81
A.1 Einfacher MOS-FET Schalter	81
A.2 Push-Pull-Schalter	83
A.3 Vorverstärker mit 8 GHz Bandbreite	85
A.4 ECL-Diskriminator	86
B. Publikationsliste	89
C. Danksagung	91

1. Einleitung

1.1 Elektronisch stimulierte Desorption

Mit elektronisch stimulierter Desorption (ESD) wird ein Vorgang bezeichnet, bei dem adsorbierte Atome als Neutralteilchen oder Ionen durch eine elektronische Anregung von der Oberfläche eines Festkörpers desorbiert werden. Durch die gezielte Anregung des Festkörpers durch Elektronen oder Photonen von außen ist es möglich, Desorptionsmechanismen zu untersuchen. Deshalb wird ESD seit langem methodisch in der Oberflächenphysik eingesetzt [1, 2]. Im folgenden sollen die wesentlichen Merkmale von ESD-Prozessen anhand von Abb. 1.1 erklärt werden. Im dargestellten Beispiel ist auf einer Diamantoberfläche (in Abb. 1.1 grau) Wasserstoff (blaue Kugeln) adsorbiert. Wird diese Oberfläche mit Elektronen (rote Kugeln) beschossen, so können die Bindungselektronen des Wasserstoffadsorbats in repulsive Zustände angeregt werden, was zur Ablösung des Adsorbats in allen drei möglichen Ladungszuständen (positive und negative Ionen sowie neutrale Atome) führt. Prinzipiell kommen sowohl Rumpfniveau- als auch Valenzanregungen als Primärprozesse in Betracht. Daher ist der Bereich der Anregungsenergie abhängig vom untersuchten Materialsystem. Wünschenswert ist, alle möglichen elektronischen Zustände erreichen zu können. Bei Diamant liegt damit die Untergrenze bei einer Energie, welche kleiner ist als die Bandlücke des Kristalls (5.5 eV) bzw. kleiner als elektronische Defektzustände (z.B. 1.6 eV für einen tiefen Stickstoff-Donator). Die höchste Einschußenergie ist durch das energetisch tiefste Rumpfniveau gegeben, im Fall des Diamant also das 1s-Niveau des Kohlenstoffs mit 286 eV. In gleicher Weise kann die Desorption auch nach initialem Photonenbeschuß ablaufen [3]. Man spricht dann von Photon stimulierter Desorption (PSD). Durch die energetische Lage des angeregten Zustands, den das Adsorbatsystem unmittelbar vor der Emission besetzt hat, ist die kinetische Energie des emittierten Teilchens E_{kin} festgelegt. Die Abhängigkeit des differentiellen Wirkungsquerschnitts $d\sigma/dE_{\text{kin}}$ von der Elektronenenergie zeigt, in Verbindung mit Informationen über die elektronische Zustandsdichte, welche Anregungen zur Desorption führen und welche nicht. Es gibt mehrere Modelle, welche diese Desorptionsmechanismen beschreiben [2, 4, 5]. In Kap. 2.3 werden drei Modelle, welche sich für die Beschreibung der stimulierten Desorption von Diamant als wichtig erwiesen haben, genauer dargestellt.

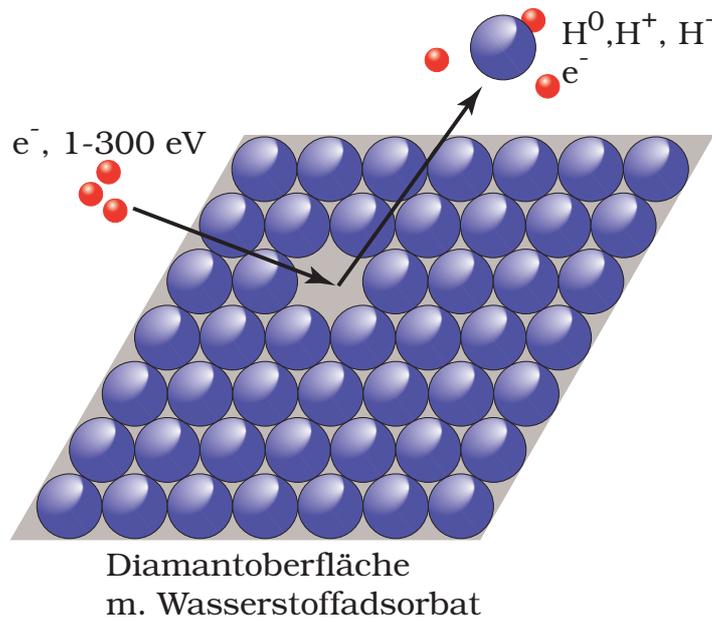


Abbildung 1.1. Elektronisch stimulierte Desorption am Beispiel einer Diamantoberfläche. Monoenergetische Elektronen treffen auf die Oberfläche und führen zur Desorption des Adsorbats in drei möglichen Ladungszuständen

Die Anwendung der stimulierten Desorption liegt zum einen in der Analyse der Bindung zwischen Adsorbat und Festkörper. So ist zum Beispiel das Verständnis der Wechselwirkung von Wasserstoff mit Übergangsmetallen ein wichtiger Schritt zum Verständnis der Mechanismen einer großen Gruppe katalytischer Prozesse [6]. In der Vergangenheit konnte ferner durch Anregung mit sehr schmalbandiger Synchrotronstrahlung der selektive Bindungsbruch eines N_2 -Moleküls in Abhängigkeit einer nur leicht geänderten chemischen Umgebung nachgewiesen werden [7]. Es eröffnet sich also Möglichkeit, durch selektive Anregung chemische Reaktionen an Oberflächen durch Elektronen- und Photonenbeschuss auszulösen oder zu kontrollieren. Es wird davon ausgegangen, daß gerade die stimulierte Bildung negativer Ionen die treibende Kraft in photochemischen Reaktionen darstellt [8]. Darüber hinaus hat die Prozessierung und Strukturierung von Ober- und Grenzflächen mit Elektronen- und Photonenstrahlen eine große technologische Bedeutung. Auch in der oberen Atmosphäre ist die Anwesenheit hochenergetischer Teilchen gegeben. So konnte in der Vergangenheit nachgewiesen werden, daß ein Großteil des Natriums in der Mondatmosphäre aus PSD-Prozessen stammt [9] und die elektronische Anregung von Wasser für die Bildung von molekularem Sauerstoff auf dem Jupitermond Ganymed verantwortlich ist [10].

Experimentell ist der Nachweis positiver Ionen am einfachsten. Geladene Teilchen können unmittelbar mit geeigneten Teilchendetektoren nachgewiesen und durch elektrostatische und magnetische, ionenoptische Elemente bezüglich Energie und Impuls analysiert werden. Bei nachgewiesenen Teilchen positiver Ladung handelt es sich dabei stets um desorbierte Ionen, die Messung ist damit untergrundfrei. Die Schwierigkeiten beim Nachweis negativer Ionen liegen zum einen daran, daß der Wirkungsquer-

schnitt für die Desorption negativer Ionen nach Valenzanregungen typischerweise ein bis zwei Größenordnungen kleiner ist als der Wirkungsquerschnitt positiver Ionen [11]. Zusätzlich wird durch die elektronische Anregung eine große Zahl Sekundärelektronen aus dem Kristall emittiert. Eine Massentrennung ist für solche Experimente demnach zwingend erforderlich. Bei der Spektroskopie neutraler Teilchen tritt das Problem auf, daß diese vor dem Nachweis erst ionisiert werden müssen. Dabei kann das Restgas eine hohe Untergrundzählrate verursachen. Auf Grund dieser Schwierigkeiten wird bis heute der Nachweis negativer Ionen und Neutralteilchen erheblich seltener durchgeführt als Experimente mit positiven Ionen.

Die folgende Arbeit befasst sich mit Untersuchungen zur Bildung negativer Wasserstoffionen an Diamantoberflächen unter Elektronenbeschuß. Auf der Grundlage dieser Ergebnisse wird das Konzept einer ESD-Ionenquelle für brillante Ionenstrahlen diskutiert. Die Notwendigkeit einer solchen Quelle soll nun kurz dargestellt werden.

1.2 Brillante Quelle für negative Wasserstoffionen

In den vergangenen Jahren wurde das Rasterionenmikroskop SNAKE für Materialuntersuchungen aufgebaut [12, 13, 14]. Dabei wird für einen Ionenstrahl des Garching Tandembeschleunigers zunächst der Quellpunkt durch Objektschlitze in seiner Ausdehnung definiert und anschließend mit einem zweistufigen Linsensystem beschränkter Winkelakzeptanz um einen Faktor 200 verkleinert. Der minimal erreichbare Strahldurchmesser, welcher die laterale Auflösung des Systems definiert, ist somit für ein gegebenes Linsensystem durch den Durchmesser der Objektschlitze gegeben. Die Öffnung der Schlitze kann jedoch nur soweit reduziert werden, daß der transmittierte Strahlstrom noch zur Messung ausreicht. Eine weitere Reduktion des Strahldurchmessers kann daher erwartet werden, wenn es gelingt einen Ionenstrahl höherer Brillanz zur Verfügung zu stellen [15]. Als Brillanz bezeichnet man den Ionenstrom, normiert auf den besetzten Phasenraum (Emittanz) der Ionen. In der Vergangenheit konnte gezeigt werden, daß die Brillanz eines Protonenstrahls am Garching Tandembeschleuniger nur durch die Ionenquelle limitiert ist [12].

Für das Rasterionenmikroskop SNAKE sind maximal Strahlströme von einigen Nanoampere erforderlich. Diese Anforderung an die Ionenquelle ist nicht sehr groß und wird von nahezu allen gebräuchlichen Quellen um Größenordnungen übertroffen. Dieser Strom wird aber bei konventionellen Quellen in ein großes Phasenraumvolumen emittiert. Dadurch ist die Brillanz einer solchen Quelle klein. Eine Verbesserung der Quelle muß demnach auf eine Verkleinerung der Emittanz abzielen. Die Emittanz wird primär durch die Größe des Transversalimpulses der Ionen begrenzt. Die transversale Impulskomponente kann durch eine Einschränkung der Winkelverteilung

der Ionen oder durch einen kleineren Betrag des Gesamtimpulses reduziert werden. Derzeit gebräuchliche Quellen verwenden meist Plasmen zur Ionenerzeugung, was zu isotropen Winkelverteilungen und großen Anfangsenergiebreiten von typischerweise 5 eV führt [16].

Demgegenüber können stimuliert desorbierte Ionen sowohl eine kleinere kinetische Energie als auch eine eingeschränkte Winkelverteilung aufweisen. Wie in Abschn. 1.1 ausgeführt wurde, ist die kinetische Energie der Ionen durch den angeregten Zustand unmittelbar vor der Desorption festgelegt. Gefordert wird also ein Substratmaterial, bei welchem ein energetisch tiefliegender, repulsiver Zustand zur Emission eines niederenergetischen, negativen Wasserstoffions führt. Eine weitere Reduktion der transversalen Impulskomponente ergibt sich, wenn die Winkelabhängigkeit der Desorption ausgenutzt werden kann. Die stimulierte Desorption erfolgt bei kovalent gebundenen Adsorbaten bevorzugt in Richtung der Bindung [17]. Wird eine Einkristalloberfläche, bei welcher die Bindung parallel zur Strahlrichtung steht, als Target einer ESD-Ionenquelle verwendet, so ergibt sich daraus eine deutliche Einschränkung des Divergenzwinkels. Die geforderten Eigenschaften werden von Diamantoberflächen erwartet. Die Gründe dafür sind in Kap. 2 dargestellt.

1.3 Ziel der Arbeit

Ziel der Arbeit ist, den Mechanismus zu ermitteln, welcher an Diamantoberflächen unter Elektronenbeschuß zur Bildung negativer Ionen führt. Damit wird die Optimierung des Emissionsquerschnittes möglich. Darüberhinaus sollen Energie- und Winkelverteilungen der Ionen gemessen werden, um so die Emittanz einer möglichen Ionenquelle zu bestimmen und zu optimieren. Die letzte Fragestellung betrifft den Haftkoeffizient für atomaren Wasserstoff, um die Effektivität der Wiederbedeckung der Oberfläche zu ermitteln. Mit diesen Daten soll dann abgeschätzt werden, ob mit einer ESD-Ionenquelle brillantere H^- -Strahlen zu erzeugen sind als mit konventionellen Quellen.

Zur Durchführung dieser grundlegenden Messungen wird der Prozess der Ionenentstehung und die nachfolgende Beschleunigung der Ionen zur Strahlformung in einer Ionenquelle von einander getrennt. Zur Bearbeitung der dargestellten Fragestellungen wurde zwei Experimente entwickelt, aufgebaut und betrieben. Das erste beschriebene Experiment verwendet einen bestehenden Aufbau, der für die geplanten Messungen erweitert wurde. Es handelt sich dabei um einem dispersiven Analysator zur Messung der Energieverteilung, wobei die Massentrennung von Wasserstoffionen und Elektronen durch Diskriminierung der Flugzeiten erfolgt. Dieses Experiment ist in Abschn. 3.1 beschrieben. Es zeigte sich, daß die Akzeptanz des Analysesystems nicht in jedem Fall

ausreicht, um den schwachen Zerfallskanal der Bildung negativer Ionen nachzuweisen, ohne daß die Schädigung der Oberfläche das Meßergebnis verfälscht. Deshalb wurde ein Nachfolgeexperiment aufgebaut, das eine um einen Faktor 10^4 größere Akzeptanz, dafür aber eine schlechtere Energieauflösung besitzt. Es verwendet die Flugzeitmessung zur Massen- und Energiebestimmung der Ionen. Die Details dazu finden sich in Abschn. 3.2.

Die Ergebnisse werden in Kap. 4 vorgestellt und anschliessend in Hinblick auf die Anwendbarkeit zum Bau einer Ionenquelle diskutiert (Abschn. 5.1).

Die Ergebnisse der Experimente zeigen, daß die durch Elektronenbeschuß stimulierte Desorption von Wasserstoff von Diamantoberflächen auch einen erheblichen Einfluß auf das Diamantwachstum in der Niederdrucksynthese hat. Abschnitt 5.2 beschreibt, wie dieser bisher nicht beachtete Effekt zur Erklärung des lange bekannten Einflusses kleiner Dotierstoffkonzentrationen auf das Wachstum herangezogen werden kann.

2. Grundlagen zur stimulierten Wasserstoffdesorption von Diamant

Der primäre Schritt einer stimulierten Desorption ist die elektronische Anregung der chemischen Bindung des Adsorbats. Das bedeutet, daß ein oder mehrere Elektronen von besetzten in unbesetzte Zustände angeregt werden müssen. Die Kenntnis sowohl der besetzten als auch der unbesetzten elektronischen Zustandsdichte ist daher für das Verständnis des Desorptionsprozesses unverzichtbar.

Als eine der wichtigsten Methoden, um experimentelle Information über Bandstrukturen und Zustandsdichten zu erhalten, hat sich die Photoelektronenspektroskopie etabliert. Hierbei werden Photonen auf die Kristalloberfläche eingestrahlt. Neben durchstimmbaren Synchrotronstrahlungsquellen werden Gasentladungslampen mit 21.2 eV und 40.8 eV (He) verwendet. Dadurch werden Elektronen aus ihren besetzten Zuständen in leere Zustände oberhalb des Vakuumniveaus E_{vac} angeregt und können nach Überwindung der Austrittsarbeit Φ austreten. Auf Grund der Energieerhaltung ergibt die Messung des Spektrums $N(E_{\text{kin}})$ der durch Photoeffekt befreiten Elektronen bei konstanter Photonenenergie ein Abbild der Verteilung der besetzten elektronischen Zustände im Festkörper. Wegen der Wechselwirkung der Elektronen im Festkörper können nur Elektronen aus oberflächennahen Schichten austreten. Die mittlere freie Weglänge beträgt dabei, in Abhängigkeit von Material und Elektronenenergie, 5 – 100 Å [18]. Durch winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie (ARUPS) kann auch die elektronische Bandstruktur $E(k)$ experimentell bestimmt werden. Die im Grundzustand unbesetzte Zustandsdichte ist der Photoelektronenspektroskopie aber unzugänglich. Zur ihrer Bestimmung eignen sich die impuls aufgelöste, inverse Photoelektronenspektroskopie [19], die Reflexion niederenergetischer Elektronen [20] und zwei-Photonen-Photoelektronenspektroskopie [21].

In der Vergangenheit wurden die besetzten elektronischen Zustände von Diamant für verschiedene Dotierungen und Oberflächenterminierungen experimentell bestimmt und berechnet. Die freie Zustandsdichte an Diamantoberflächen wurde bisher nicht vermessen. Somit stellen ab-initio-Rechnungen derzeit die einzigen Daten dar.

Im folgenden Abschnitt werden diese Ergebnisse zur elektronischen Struktur verschiedener Diamantoberflächen kurz zusammengefasst. Im Anschluß daran werden die erwarteten Konsequenzen für die stimulierte Desorption erläutert.

2.1 Bestimmung des Bandschemas mit Photoelektronenspektroskopie

Abbildung 2.1 zeigt das Bandschema eines bordotierten Diamantkristalls mit (100)-orientierter Oberfläche [22]. Der Borgehalt beträgt hierbei $5 \times 10^{16} \text{ at./cm}^3$ (0.25 ppm). Die freien Bindungen an der Oberfläche sind nicht mit Wasserstoff abgesättigt.

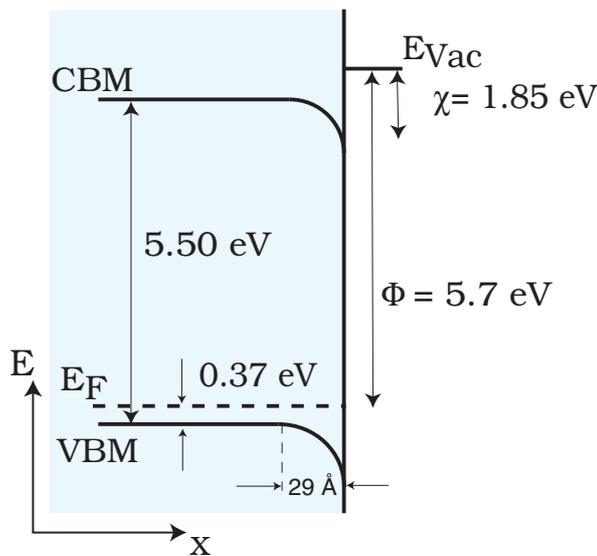


Abbildung 2.1. Bandschema eines bordotierten Diamanten nach [22]. Eingezeichnet sind Elektronenaffinität χ und Austrittsarbeit Φ . Die Elektronenaffinität ist positiv

Diamant ist ein Halbleiter mit einer großen Bandlücke von 5.5 eV zwischen Valenzbandmaximum (VBM) und Leitungsbandminimum (CBM). Bor wirkt als flacher Akzeptor mit einer Tiefe von 370 meV. Trotz der vergleichsweise großen Akzeptortiefe stellt die Dotierung mit Bor eine technisch nutzbare p-Dotierung dar. Die Leitfähigkeit eines solchen Kristalls erreicht bei Raumtemperatur etwa $1 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ [23]. Der Borakzeptor bewirkt, daß das Fermi-niveau E_F in Abb. 2.1 in der Nähe des Valenzbandmaximums liegt. Die freien Bindungen an der Diamantoberfläche (dangling bonds) stellen Akzeptorzustände in der Bandlücke dar. Dadurch ist die Lochkonzentration an der Oberfläche größer als im Volumen. Es kommt zur Anreicherung der Majoritätsträger an der Oberfläche und in der Folge zu einer abwärts gerichteten Bandverbiegung von 1.3 eV. Das Vakuumniveau* liegt 1.85 eV über dem Leitungsbandminimum der Oberfläche. Dieser Energiebetrag wird als Elektronenaffinität bezeichnet.

Werden die freien Bindungen der Oberfläche mit Wasserstoff abgesättigt, führt dies zu einer weitreichenden Änderung des Bandschemas an der Oberfläche (Abb. 2.2).

* Die Vakuumenergie ist das Potential, welchem Elektronen in großem Abstand von der Oberfläche ausgesetzt sind, wenn Bildladungen keine Rolle mehr spielen.

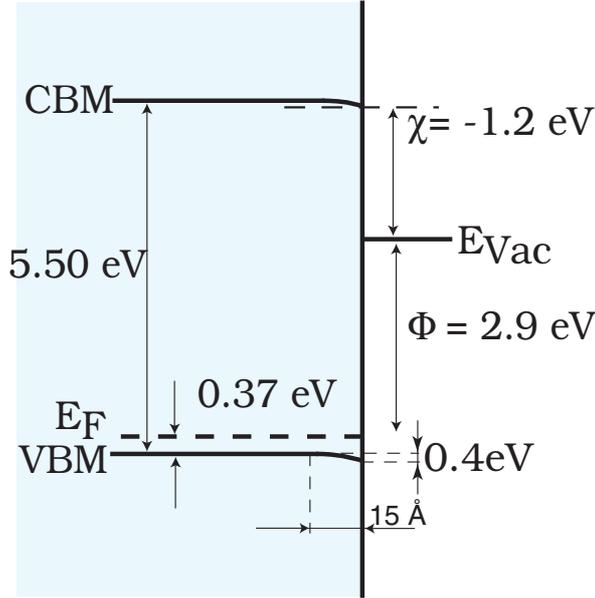


Abbildung 2.2. Bandschema eines bordotierten Diamanten nach [22]. Eingezeichnet sind wiederum Elektronenaffinität χ und Austrittsarbeit Φ . Auf Grund der Wasserstoffbedeckung wird die Elektronenaffinität negativ

Das Fermi-niveau im Volumen ist weiterhin durch die Lage des Akzeptors festgelegt. Die wasserstoffbedeckte Diamantoberfläche weist keine Oberflächenzustände in der Bandlücke auf [25]. Dadurch nimmt die Anreicherung der Ladungsträger an der Oberfläche ab und die Bandverbiegung verringert sich auf 0.4 eV.

Das Vakuumniveau wird relativ zum Leitungsbandminimum abgesenkt. Damit liegt das Leitungsband energetisch höher als das Vakuumniveau; die Elektronenaffinität ist also negativ [23, 26]. Als Konsequenz sind Elektronen im Leitungsband nicht mehr gebunden und können den Kristall ohne Energiebarriere verlassen. Wird ein solcher Kristall mit einer Photonenenergie größer als die Bandlückenenergie beleuchtet, so liegt die Ausbeute an Photoelektronen einige Zehnerpotenzen über dem Wert eines Materials mit positiver Elektronenaffinität.

Diese Verschiebung des Vakuumniveaus wird durch eine Dipolschicht an der Oberfläche verursacht. Die Ursache dieser Dipolschicht liegt im teilweise ionischen Charakter der $C^- - H^+$ -Bindung. Eine solche Dipolschicht verursacht einen Potentialsprung von ΔV senkrecht zur Oberfläche über eine Strecke in der Größe der C-H-Bindung von 1.1 Å. Der Potentialsprung impliziert, daß das Vakuumniveau um den Betrag $-e\Delta V$ abgesenkt wird, wobei e die Elementarladung bezeichnet. Die Größe des Potentialsprungs ist dabei durch die Dichte n der Dipolmomente p gegeben [23]:

$$-e\Delta V = -\frac{epn}{\epsilon_0} \cdot \left(1 + \frac{9\alpha n^{2/3}}{4\pi\epsilon_0}\right)^{-1} \quad (2.1)$$

Der letzte Term berücksichtigt dabei die Wechselwirkung zwischen den Dipolen, wobei für große Dipoldichten der Beitrag eines jeden einzelnen Dipols reduziert wird [27]. Dabei stellt die Polarisierbarkeit α einen freien Parameter dar.

Die Polarisierbarkeit der C-H-Bindung wurde mit $\alpha = 1.28 \times 10^{-40} \text{ Asm}^2/\text{V}$ bestimmt [28]. Das Dipolmoment p errechnet sich als Produkt des Bindungsabstands (1.1 \AA) und des Ladungstransfers Δq vom elektronegativerem Kohlenstoffatom zum weniger elektronegativen Wasserstoff. Unter Verwendung der Pauling-Elektronegativitäten kann der Ladungstransfer zu $\Delta q = 0.07e$ und das Dipolmoment zu $p = 1.23 \times 10^{-30} \text{ Asm}$ bestimmt werden [29]. Mit diesen Werten kann die Elektronenaffinität des Diamant in Abhängigkeit der Wasserstoffbedeckung sehr gut modelliert werden [23].

Als letztes Bänderschema sei hier noch die stickstoffdotierte, wasserstoffbedeckte Oberfläche besprochen.

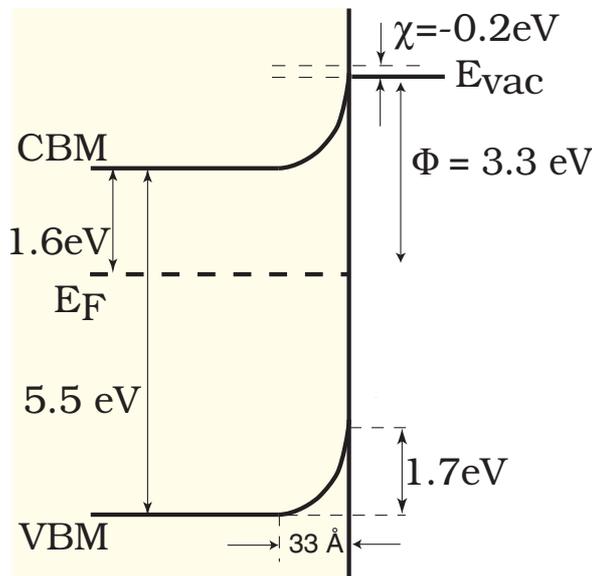


Abbildung 2.3. Bandschema eines stickstoffdotierten Diamanten nach [30]. Eingezeichnet sind Elektronenaffinität χ und Austrittsarbeit Φ . Auch diese Oberfläche weist eine negative Elektronenaffinität auf. Durch die Bandverbiegung nach oben bildet sich jedoch eine Barriere vom Leitungsbandminimum zum Vakuumniveau aus

Stickstoff bildet in Diamant einen tiefen Donator mit 1.7 eV Donatortiefe. Damit ist die Leitfähigkeit eines solchen Kristalls sehr klein und die Dotierung mit Stickstoff stellt keine technisch nutzbare n-Dotierung dar. Dennoch bilden sich im Bänderschema die für einen n-leitfähigen Halbleiter charakteristischen Strukturen aus. Die Oberflächenzustände haben auch an stickstoffdotierten Diamant p-Charakter. Das bedeutet, daß sich an der Oberfläche eine Inversionsschicht bildet und die Bandverbiegung nach oben weist. Ihr Betrag erreicht 1.7 eV . Auch auf dieser Oberfläche bildet sich durch Wasserstoffbedeckung eine kleine negative Elektronenaffinität von -0.2 eV aus. Durch die Bandverbiegung ergibt sich aber eine Energiebarriere für Elektronen zwischen dem Leitungsbandminimum und dem Vakuumniveau. Deshalb können nur Elektronen aus hochangeregten Leitungsbandzuständen ins Vakuum entkommen. Die Sekundärelektronenausbeute ist daher im Vergleich zu einer Oberfläche mit positiver Affinität nicht wesentlich überhöht.

2.2 Ab-initio Berechnung des Bandschemas

In der Vergangenheit wurden von mehreren Gruppen theoretische Berechnungen von Bandstrukturen und Zustandsdichten mit ab-initio- und tight-binding-Methoden durchgeführt [25, 31, 32]. Im Hinblick auf die besetzten elektronischen Zustände besteht eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen der Photoelektronenspektroskopie [22, 30]. Die unbesetzten Zustände sind bisher experimentell noch nicht untersucht. Die Rechnungen liefern somit die bisher einzigen Daten zur unbesetzten Zustandsdichte.

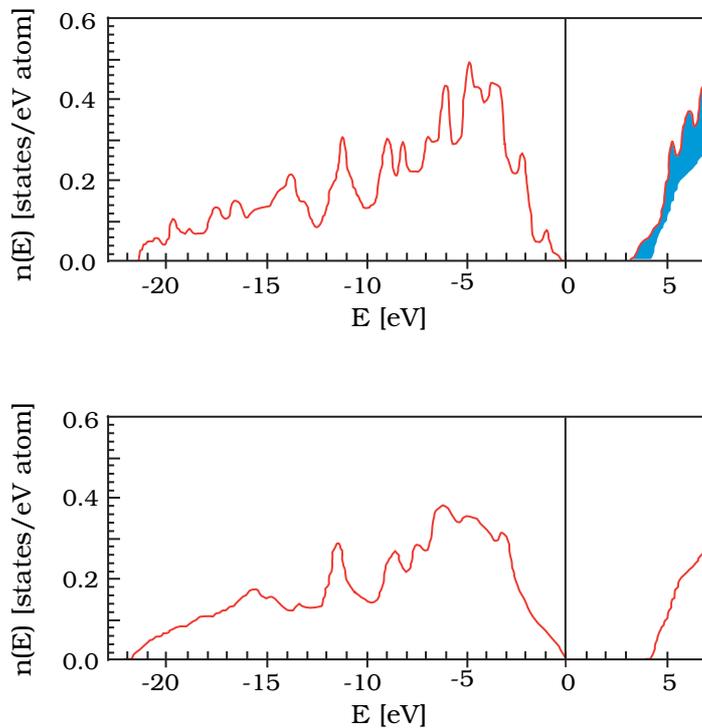


Abbildung 2.4. Berechnete Zustandsdichte der (100)-Oberfläche, aufbereitet aus [25]. Dargestellt ist die Zustandsdichte der obersten drei Atomlagen (oben) und der Kurvenverlauf für das Kristallvolumen (unten). Die Rechnung behandelt einen Diamantkristall mit einer adsorbierten Monolage Wasserstoff. Am adsorbierten Wasserstoff finden sich lokalisierte, unbesetzte Zustände welche mit dem Leitungsband überlappen (blau dargestellt)

Abbildung 2.4 zeigt die einzige veröffentlichte ab-initio-Berechnung der wasserstoffterminierten Diamant(100)(2×1)-Oberfläche. Dargestellt ist die berechnete Zustandsdichte der obersten drei Atomlagen (oben) und der Kurvenverlauf für das Kristallvolumen (unten) [25]. Der Kurvenverlauf zeigt jeweils die Anzahl der elektronischen Zustände pro eV und Atom, so daß sich bei Integration der besetzten Zustände ein Wert von vier Valenzelektronen pro Kohlenstoffatom ergibt. Der Nullpunkt der Energie liegt an der Oberkante des Valenzbandes. Im Grundzustand besetzte Zustände haben also negative Energie, unbesetzte Zustände haben positive Energie. Da an der Oberfläche die Oberflächenzustände zusätzlich zu den Volumenzuständen vorhanden sind, ist die gesamte Zustandsdichte in der obersten Atomlage größer.

Die Theorie sagt zwei Oberflächenzustände voraus, welche den Linearkombinationen der C-H Orbitale zugeordnet werden können. Demnach entsprechen besetzte Oberflächenzustände den bindenden C-H Orbitalen. Sie liegen energetisch 5-10 eV tiefer als das Valenzbandmaximum. Durch die starke Wechselwirkung mit Volumenzuständen sind sie stärker delokalisiert. Demgegenüber sind die leeren Oberflächenzustände in der Wasserstoff- und der obersten Kohlenstoffschicht lokalisiert und werden aus der antibindenden Linearkombination der C-H Orbitale gebildet. Sie zeigen eine starke Dispersion, so daß eine Überschneidung mit dem Leitungsband des Volumens besteht. Aufgrund dieser Überschneidung kann für Elektronen im Leitungsband eine hohe Übergangsrate in den antibindenden Oberflächenzustand erwartet werden. In Abb. 2.4 sind diese Zustände als Differenz der gesamten Oberflächenzustände und der Volumenzustände blau markiert.

2.3 Modelle der stimulierten Desorption

Elektronisch stimulierte Desorption von Oberflächen ist der analoge Prozess zur Dissoziation von Molekülen in der Gasphase durch Elektronenstoß. Dabei wird ein Bindungselektron auf einen energetisch höher liegenden Zustand angeregt. Falls dieser Zustand repulsiv ist, kann ein Bruch der chemischen Bindung die Folge sein. Im Gegensatz zum freien Molekül muß diese Anregung auf einer Festkörperoberfläche nicht lokalisiert bleiben. Die Oberfläche kann eine Quelle oder Senke für Ladungstransfer und Energiedissipation darstellen und so den Desorptionsprozess wesentlich beeinflussen. Desweiteren ist die Symmetrie des Streuproblems betroffen, da die Oberfläche bezüglich der ein- und auslaufenden Teilchen eine feste Orientierung aufweist. Für die ablaufenden Prozesse sind in der Vergangenheit mehrere Modelle entwickelt worden [4]. Sie unterscheiden sich:

- durch die Anzahl der beteiligten Elektronen und Löcher
- die Anregungsenergie (Rumpfniveau- oder Valenzanregungen)
- den Bindungstyp (kovalent, ionisch oder physisorbiert)
- die emittierten Teilchen (negative/positive Ionen oder neutrale Atome)

Die Ergebnisse der Experimente zeigten, daß die Wasserstoffdesorption von Diamantoberflächen mit drei Modellen erklärt werden kann. Diese werden nachfolgend dargestellt.

2.3.1 Das Menzel-Gomer-Redhead-Modell

Das MGR-Modell ist ein zweistufiges, semiklassisches Desorptionsmodell, welches ursprünglich für Valenzanregungen kovalent gebundener Adsorbate entwickelt wurde

[33, 34, 35]. Spätere Erweiterungen auf Physisorbate, Kondensate und ionisch gebundene Systeme sowie Rumpfanregungen sollen hier nicht diskutiert werden. Semiklassisch bedeutet in diesem Zusammenhang, daß die induzierten Übergänge zwischen zwei verschiedenen, elektronischen Zuständen quantenmechanisch und die Bewegung des desorbierenden Teilchens klassisch behandelt werden. Das Modell kann für Desorptionsprozesse neutraler Atome und positiver Ionen herangezogen werden [4].

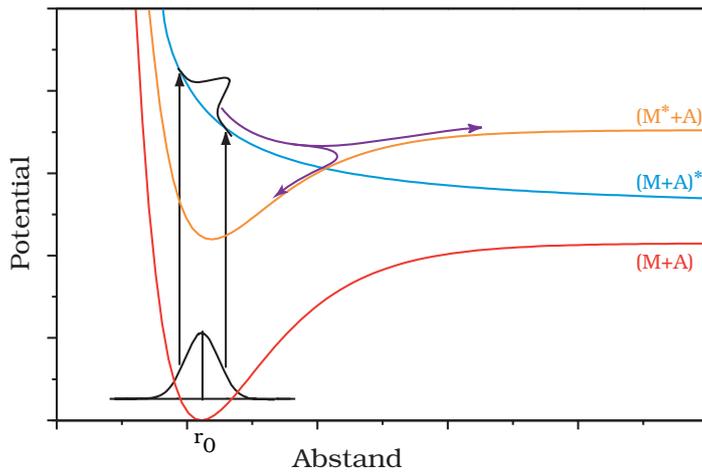


Abbildung 2.5. Schematische Darstellung des MGR-Modells. Aufgetragen sind die Potentialkurven gegen den Abstand des Adsorbats von der Oberfläche. Im Grundzustand ist das System gebunden, angeregte Zustände können antibindend sein und zur Desorption führen

In Abb. 2.5 sind Potentialkurven eines Systems, bestehend aus einem Substrat (M) und einem kovalent gebundenen Adsorbat (A) dargestellt. Das Minimum der Potentialkurve für den Grundzustand (M + A) definiert den Gleichgewichtsabstand r_0 des Teilchens. In der ersten Phase erfolgt ein Anregungsprozess in den antibindenden Zustand (M + A)*. Diese Anregung entspricht einem vertikalen Franck-Condon-Übergang in Abb. 2.5. In der zweiten Phase wird potentielle Energie in kinetische Energie umgewandelt und das adsorbierte Atom entfernt sich. Das zunächst lokalisierte Elektron im angeregten Zustand kann während dieses Prozesses in das Substrat entweichen (M* + A). Daraus ergibt sich wiederum ein bindendes Potential zwischen Substrat und Adsorbat. Findet dieser Übergang kurz nach der Anregung statt, so reicht die bis dahin gewonnene kinetische Energie nicht aus, um die neu entstandene Potentialbarriere zu überwinden. Das Atom wird wieder eingefangen und bleibt adsorbiert. Bleibt die Anregung dagegen länger lokalisiert, so kann das Atom ausreichend kinetische Energie gewinnen um die Potentialbarriere zu überwinden und wird emittiert.

Die kinetische Energie des desorbierten Teilchens ist durch die Lage des angeregten Zustands exakt festgelegt. Ist das Grundzustandswellenpaketes jedoch so breit, daß das Potential des angeregten Zustands sich auf dieser Länge signifikant ändert, so existiert in Abhängigkeit der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Bindungselektrons ein Kontinuum von Franck-Condon-Übergängen mit unterschiedlicher Anregungsenergie.

Entsprechend kommt es zu einer breiten Verteilung von Endzuständen auf dem repulsiven Potential und die Energieverteilung der emittierten Teilchen wird verbreitert. Ein solcher Prozess konnte für die Desorption positiver Wasserstoffionen von stickstoffdotiertem Diamant in Kap. 4.3 nachgewiesen werden.

2.3.2 Das Modell des dissoziativen Elektronenattachement

Im Gegensatz zum oben dargestellten MGR-Modell kann mit dem Konzept des dissoziativen Elektronenattachements (DEA) die Emission negativer Ionen erklärt werden. Dabei wird ein Elektron in einen freien, lokalisierten Zustand eingefangen. Die Überschussenergie des Elektrons wird dazu verwendet, ein Elektron aus dem Grundzustand in einen freien Zustand anzuregen. Der Zwischenzustand vor der Desorption ist also durch zwei Elektronen und ein Loch charakterisiert, im Gegensatz zu einem Elektron und einem Loch im Fall des MGR-Modells. Es bildet sich ein instabiler, negativ geladener Komplex an der Oberfläche, welcher in ein neutrales Fragment und ein negatives Ion zerfällt [5]:



In Abb. 2.6 sind wiederum hypothetische Potentialverhältnisse für den Prozess dargestellt. Die grüne Kurve stellt den Grundzustand des Systems $(M + A)$, bestehend aus einem Substrat M und einem Adsorbat A dar. Die Blaue Kurve repräsentiert den Grundzustand des Systems $(M + A)^-$. Dieser Zustand ist stabil, solange die angeregten Schwingungszustände unterhalb der roten Kurve liegen. Ist der angeregte Zustand $(M + A)^{-*}$ repulsiv (orange), kann ein negatives Ion emittiert werden. Voraussetzung dafür ist wiederum, daß die Lebensdauer groß genug ist. Ist der angeregte Zustand im Franck-Condon-Bereich nicht repulsiv (rot), so erfolgt natürlich auch keine Dissoziation.

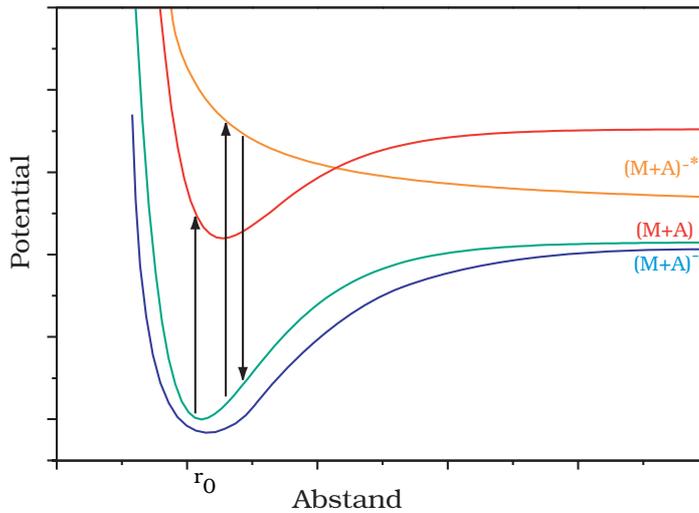


Abbildung 2.6. Schematische Darstellung des dissoziativen Elektronennattachments aus [36]. Aufgetragen sind hypothetische Potentialkurven gegen den Abstand des Adsorbats von der Oberfläche. Dargestellt sind die Grundzustände $(M+A)$ und $(M+A)^-$ nach dem Einfang eines Elektrons. Für den ionischen Zwischenzustand sind zwei angeregte Zustände $(M+A)^{*-}$ dargestellt, von denen einer repulsiv ist

Nachdem nur bestimmte Anregungen des Zwischenzustands zur Emission eines freien Anions führen, ist die Anregungsenergie des Systems zunächst scharf bestimmt. Das bedeutet, daß der Wirkungsquerschnitt für DEA-Prozesse in Abhängigkeit der Anregungsenergie eine scharfe Resonanz zeigt [37]. Diese Resonanz verbreitert sich, wenn sich im Franck-Condon-Bereich mehrere, repulsive Zustände überlappen. Wie oben dargestellt, kann die Oberfläche als Quelle sekundärer Elektronen wirken. Daher sind an einer Oberfläche auch bei hoher Einschußenergie noch DEA-Prozesse möglich, wobei die Anregung dann indirekt durch kalte Sekundärelektronen erfolgt.

Energetisch wird die Desorption negativer Ionen immer dann möglich, wenn die Bindungsenergie des Adsorbats durch die Einschußenergie E_i , die Elektronenaffinität des Kristalls χ und die Elektronenaffinität des negatives Ions E_{H^-} aufgebracht werden kann:

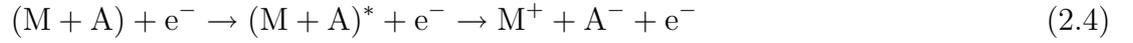
$$E_b \leq E_{H^-} + \chi + E_\pi + E_i \quad (2.3)$$

Auf Diamantoberflächen wird nach der Desorption eines Wasserstoffatoms zusätzlich durch die Bildung einer π -Bindung noch ein Energiebetrag E_π von 0.91 eV frei. Da beim Einfang des Elektrons zusätzlich dessen Bindungsenergie frei wird, kann die Einsetzschwelle für DEA-Prozesse niedriger sein als die Dissoziationsenergie.

2.3.3 Das Modell der dipolaren Dissoziation

Den Zerfall eines angeregten Moleküls in ein negatives und ein positives Ion bezeichnet man als dipolare Dissoziation (DD). Findet der Prozess an einer Oberfläche statt, so kann entweder ein positives oder ein negatives Ion emittiert werden. Da die Oberfläche wiederum als Quelle bzw. Senke von Ladungen wirkt, wird die Ladung des an der Oberfläche verbleibenden Bindungspartners ausgeglichen. Die Anregung erfolgt durch

die inelastische Streuung eines Elektrons der Einschußenergie E_i ; nach der Streuung verbleibt dem Elektron die Energie E_f [5]:



Der repulsive Zwischenzustand ist im Gegensatz zum dissoziativen Attachment neutral. Innerhalb der Bindung kommt es zur Ladungstrennung, so daß der angeregte Zustand ein größeres Dipolmoment als der Grundzustand aufweist. Die Energieerhaltung für diesen Prozess schreibt sich dann wie folgt:

$$E_b \leq E_{H^-} + E_\pi + E_i - E_f \quad (2.5)$$

Hierbei bezeichnet $E_i - E_f$ den Energieverlust des Elektrons. Es wird also nur ein Teil der kinetischen Energie des Elektrons zur Anregung verwendet. Die Desorption durch diesen Prozess beginnt folglich erst oberhalb einer Energieschwelle, welche größer ist als die Dissoziationsenergie.

3. Konzeption der Experimente

Im Rahmen dieser Arbeit soll erstmalig untersucht werden, ob die elektronisch stimulierte Desorption negativer Wasserstoffionen von Diamantoberflächen als Primärprozess einer Ionenquelle verwendet werden kann. Auf dem Weg zu einer solchen Quelle steht an erster Stelle die Suche nach idealen Bedingungen zur Erzeugung negativer Ionen an ausgewählten Oberflächen. Die Erzeugung idealer Bedingungen setzt voraus, daß zunächst die Mechanismen der Ionenbildung für ein spezielles Materialsystem verstanden werden. Die hier durchgeführten Experimente dienen daher zur Untersuchung der Ionenentstehung sowie der Messung ihrer Energie- und Winkelverteilungen. Damit können die zu erwartenden Eigenschaften einer Quelle abgeschätzt werden: Dazu wird aus der Messung des Wirkungsquerschnittes für die Ionenproduktion zusammen mit dem einfallenden Elektronenstrom ein Ionenstrom ermittelt. Die Messung von kinetischer Energie- und Winkelverteilung der desorbierten Ionen dient der Bestimmung der Emittanz. Aus Ionenstrom und Emittanz kann dann die beste erreichbare Brillanz aus Gl. 5.4 errechnet werden.

Der zweite Schritt auf dem Weg zu einer funktionsfähigen Ionenquelle, die Ionenextraktion und Strahlformung, ist dann nur noch ein kleiner Schritt. Die Ionenoptik wird dabei mit geeigneter Software optimiert, um die gewünschten Strahleigenschaften zu erhalten [38]. Dieser Teil wird hier nicht weiter behandelt.

Nachfolgend werden zwei Experimente zur stimulierten Desorption negativer Wasserstoffionen dargestellt. Beim ersten Aufbau handelt es sich um ein bestehendes Instrument zur Photoelektronenspektroskopie, das im Rahmen dieser Arbeit um eine gepulste Elektronenkanone erweitert wurde. Dabei wurde ein elektrostatischer Halbkugelanalysator zur Messung der kinetischen Energie der Ionen eingesetzt. Die Massentrennung, insbesondere die Diskriminierung der Elektronen, erfolgt durch Flugzeitmessung (Abschn. 3.1). Der Vorteil dieser Methode liegt in der Verfügbarkeit eines entsprechenden Aufbaus und der hohen Energieauflösung. Nachteilig ist die geringe Akzeptanz des Analysators, so daß kleine Wirkungsquerschnitte nicht nachgewiesen werden können, da die Oberfläche zu schnell degeneriert.

Im nachfolgenden Experiment wurde daher eine lineare Flugzeitstrecke mit großer Winkelakzeptanz ($\pm 25^\circ$) verwendet, um alle emittierten Teilchen nachzuweisen (Abschn. 3.2). Die gesamte Akzeptanz konnte um einen Faktor 10^4 gesteigert wer-

den. Nachteilig ist dabei, daß keine unabhängige Bestimmung von Energie und Geschwindigkeit mehr möglich ist und so eventuell Mehrdeutigkeiten im Flugzeitspektrum entstehen. Die erreichbare Energieauflösung ist durch die Länge des Anregungspulses gegeben und ist typischerweise um einen Faktor 100 schlechter als bei Verwendung des dispersiven Analysators.

3.1 Nachweis negativer Ionen mit einem dispersiven Analysator und Flugzeitmessung

Im ersten Ansatz wurde ein elektrostatischer Analysator zur Messung der kinetischen Energieverteilung negativer Ionen verwendet (Abb. 3.1). Dabei handelt es sich um einen Halbkugelanalysator mit 180°-Ablenkung. Transmittierte Teilchen werden in Abhängigkeit vom angelegten elektrischen Feld mit einem Channeltron nachgewiesen. Die notwendige Feldstärke E zwischen den Halbkugeln ergibt sich aus der Forderung, daß die Zentripetalkraft, welche das geladene Teilchen auf der Kreisbahn führt, durch die Coulombkraft aufgebracht werden muß:

$$E = \frac{2 \cdot E_{\text{kin}}}{r \cdot q} \quad (3.1)$$

wobei mit r der Bahnradius, mit q die Ladung und mit E_{kin} die kinetische Energie des Teilchens bezeichnet ist. Wie man sieht, ist die Ablenkung im elektrostatischen Feld energiedispersiv aber unabhängig von der Masse.

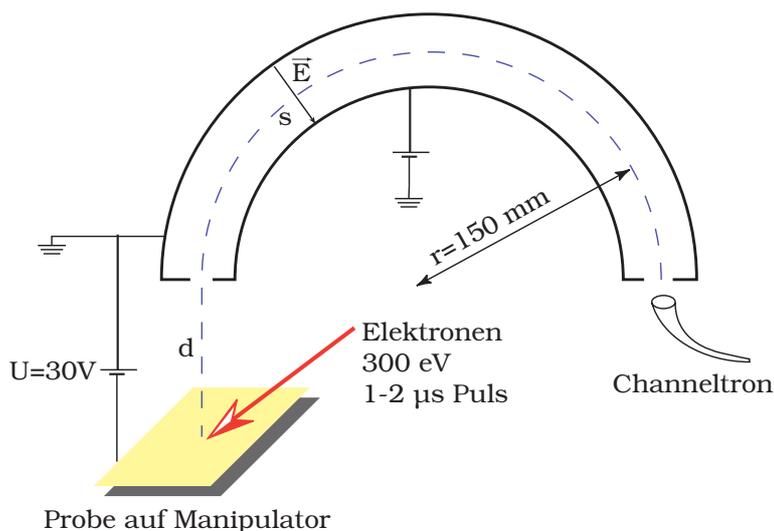


Abbildung 3.1. Die kinetische Energie der Ionen wird mit einem handelsüblichen, sphärischen Analysator gemessen. Um die Massen von Elektronen und Ionen zu trennen, wurde zusätzlich die Flugzeit gemessen

Durch zusätzliche Flugzeitmessung können Elektronen und negative Ionen gleicher Energie getrennt werden. Dazu werden emittierte Teilchen durch eine Potentialdiffe-

renz U von 30 V zwischen Probenoberfläche und Eintrittspalt beschleunigt. Durch die Nachbeschleunigung wird ferner die Winkeldivergenz der emittierten Teilchen kleiner und der Anteil, welcher in die Akzeptanz des Analysators fällt erhöht. Die Flugzeit t , welche Teilchen der Masse m für die Strecke $(s + d)$ benötigen ist durch folgende Gleichung gegeben:

$$t = \frac{\sqrt{v_0^2 + \frac{2 \cdot e}{m} \cdot U} - v_0}{\frac{e \cdot U}{m \cdot d}} + \frac{s}{\sqrt{v_0^2 + \frac{2 \cdot e}{m} \cdot U}} \quad (3.2)$$

Dabei ist d die Beschleunigungsstrecke von der Probenoberfläche zum Eintrittspalt des Analysators und s die Länge der Kreisbahn innerhalb des Analysators, auf welcher der Geschwindigkeitsbetrag konstant bleibt. Für das hier beschriebene Experiment beträgt die Flugzeit nach Gl. 3.2 für Elektronen mit einer Anfangsenergie von 5 eV $0.17 \mu\text{s}$ und für negative Wasserstoffionen derselben Energie $7.3 \mu\text{s}$. Das Verhältnis der Flugzeiten für Elektronen t_e und negative Wasserstoffionen t_H liegt demnach für Anfangsenergien von 1-15 eV etwa einen Faktor 43 auseinander:

$$\frac{t_H}{t_e} = 42.9 \quad (3.3)$$

Eine geringe Zeitauflösung von einigen μs ist also zur Massentrennung ausreichend.

Der Elektronenstrahl aus einer kommerziellen Elektronenkanone trifft unter einem Winkel von 25° auf die Probe auf. Zur Flugzeitmessung wird die Elektronenkanone durch Verwendung eines einfachen, selbstgebauten Serienzerhackers gepulst. Der Aufbau des Schalters ist im Anhang A.1 dargestellt. Zur Diskriminierung der Elektronen wird bei Auslösung des Primärstrahls die Generierung eines Gatepulses mit einstellbarer Breite und Verzögerung getriggert (Abb. 3.2). Zählimpulse des Channeltrons, welche nicht koinzident mit dem Gatepuls eintreffen, werden verworfen. Bei richtiger Wahl der Verzögerung werden so alle Ereignisse, die nicht von negativen Wasserstoffionen ausgelöst wurden, diskriminiert. Das Tastverhältnis des Elektronenstrahls und damit die Zeitauflösung beträgt in diesem Fall typischerweise $1 \mu\text{s}$ Einschaltdauer alle $100 \mu\text{s}$. Der Elektronenstrom erreicht unter diesen Bedingungen ca. 100 nA . Die kleinste verwendbare Einschußenergie liegt auf Grund des elektrischen Feldes zwischen Targeoberfläche und Analysator bei etwa 50 eV.

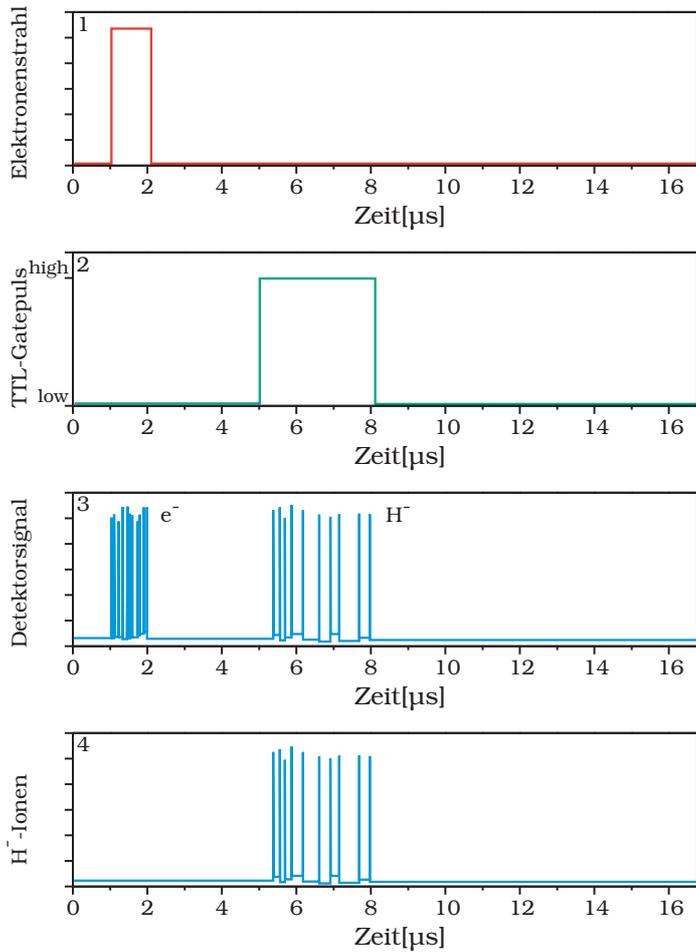


Abbildung 3.2. Schematische Darstellung der Zeitstruktur des Experiments. Verzögert zur Auslösung der Elektronenkanone (1) wird ein Rechteckpuls (2) generiert. Das Detektorsignal (3) besteht aus Elektronen- und Ionenpulsen. Eine logische AND-Verknüpfung unterdrückt das Elektronensignal (4)

Der zu untersuchende Diamant wurde mittels Tantaldrähten und Blechen an einem Vierachsenmanipulator (drei transversale Bewegungen und ein Winkel) befestigt. Die Art der Befestigung erlaubt eine Widerstandsheizung des Halters und damit des Targets. Zur Temperaturmessung steht ein WRe5/WRe26-Thermoelement (Typ C) zur Verfügung.

Zur Bedeckung des Diamantkristalls war eine atomare Wasserstoffquelle eingebaut. Diese besteht aus einer Tantal-Kapillare mit 1.02 mm Durchmesser und 0.08 mm Wandstärke. Die Kapillare kann durch Widerstandsheizung auf 2000 K erwärmt werden. An ihrer Oberfläche dissoziieren Wasserstoffmoleküle in atomaren Wasserstoff durch heterogene Katalyse. Die Effizienz erreicht bei Drücken im Bereich von 2×10^{-6} mbar Werte von nahezu 100 % [12, 39].

Die Vorteile des beschriebenen Aufbaus liegen in der guten Energieauflösung von $\frac{\Delta E}{E} = 10^{-4}$. Da das Experiment fast ausschliesslich aus Standardkomponenten besteht, ist es entsprechend schnell in Betrieb zu nehmen. Durch die eingeschränkte Akzeptanz des Analysators kann durch Drehen der Probe eine Winkelverteilung gemessen werden. Nachteilig ist, daß die Verwendung niederenergetischer Primärstrahlen

unter 50 eV nicht möglich ist, ohne die Nachweiswahrscheinlichkeit zu verschlechtern. Ionen verschiedener kinetischer Energie werden nur nacheinander beim Variieren des Analysatorfeldes nachgewiesen. Dadurch, sowie durch die kleine Winkelakzeptanz des Analysators, kann nicht ausgeschlossen werden, daß die Oberfläche unter dem Elektronenbeschuß degeneriert. Unter Umständen ist die Messung nicht abgeschlossen, bevor die Probe zerstört ist. Neben diesen prinzipiellen Nachteilen stand der beschriebene Aufbau nur eingeschränkt zur Verfügung.

3.2 Das Flugzeitexperiment zum Ionennachweis

3.2.1 Einführung

Die Nachteile des in Abschn. 3.1 beschriebenen Experiments führten zur Entwicklung eines neuen linearen Flugzeitinstruments mit hoher Nachweiswahrscheinlichkeit für desorbierte Ionen und einem feldfreien Raum vor dem Target, welcher die Verwendung von Elektronenstrahlen bis in den sub-eV-Bereich erlaubt [40].

Eine Übersicht über den Aufbau des Experiments ist in Abb. 3.3 dargestellt. Das Vakuumsystem besteht aus einer mittelgroßen Kryopumpe (1500 l/s). Nach Ausheizen bei 200°C über 20 Stunden wird ein Enddruck von $1 \cdot 10^{-10}$ mbar erreicht. Die Desorption wird von einer sehr kompakten Elektronenkanone stimuliert. Dadurch wird der Strahl durch das magnetische Restfeld wenig beeinflusst. Der nutzbare Energiebereich reicht von 0.5 eV bis über 300 eV. Durch eine geeignete Elektronik werden Pulslängen bis hinab zu 30 ns erreicht. Das Target wird auf einem 3-Achsen-Manipulator befestigt. Damit kann es relativ zum Elektronenstrahl justiert werden, ohne daß ein elektrostatischer oder magnetischer Ablenker erforderlich ist. Dies ist vorteilhaft, weil ein solches Element bei wechselnder Elektronenenergie nachjustiert werden müßte. Der Elektronenstrahl trifft unter 15° auf die Oberfläche auf.

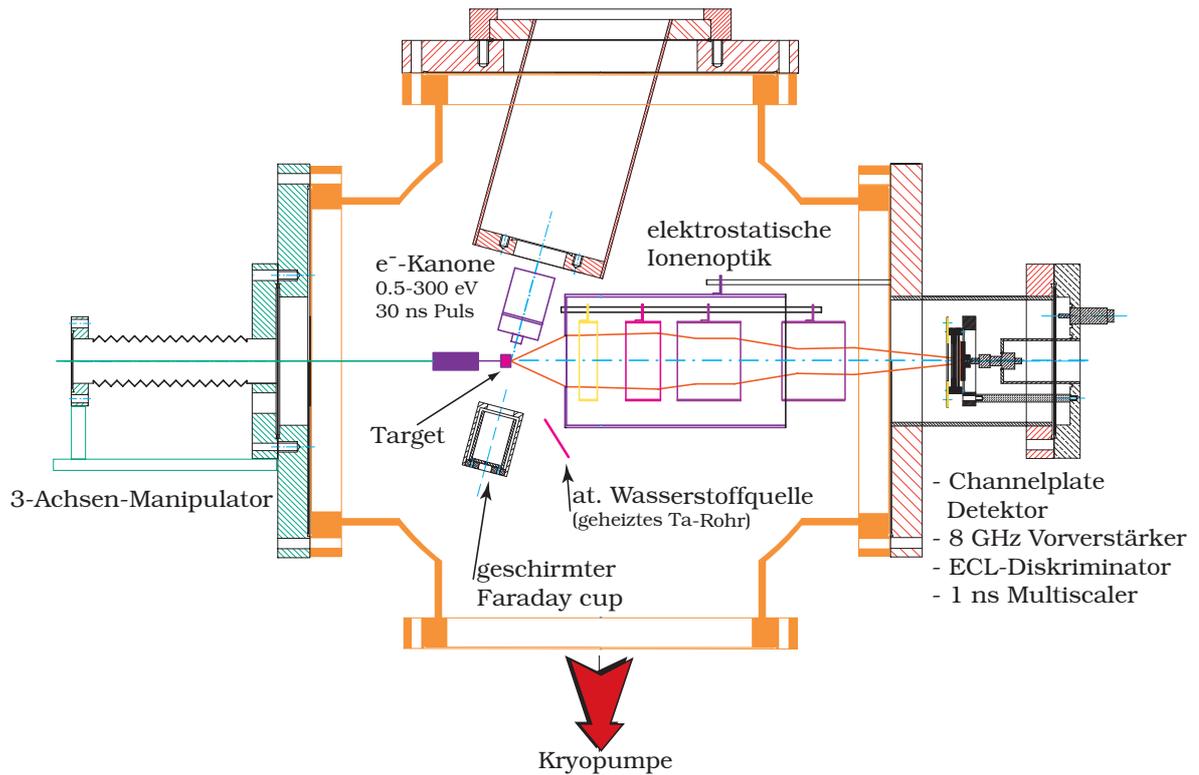


Abbildung 3.3. Querschnitt durch die Vakuumkammer des Experiments. Das Target wird von links eingeführt, wobei die Position durch einen Manipulator justiert wird. Die Elektronenkanone ist an der Oberseite montiert und lenkt den Strahl unter einem Winkel von 15° auf die Oberfläche. Sekundärelektronen und desorbierte Ionen driften nach rechts und werden auf eine Mikrokanalplatte beschleunigt

Desorbierte, negative Ionen und Sekundärelektronen driften durch einen feldfreien Raum nach rechts (Abb. 3.3) und gelangen durch ein feines Kupfergitter in eine elektro-statische Ionenoptik welche die Teilchen fokussiert und auf 300 eV nachbeschleunigt. Am Ende der Flugzeitstrecke werden die Teilchen durch einen dreistufigen Mikrokanalplattendetektor nachgewiesen. Die Flugzeit wird durch einen schnellen Vielkanalzähler gemessen. Auch dieses Experiment verwendet die vorstehend beschriebene Wasserstoffquelle zur Oberflächenpräparation. In Abb. 3.4 ist ein Blick in die Targetkammer dargestellt. Von oben wird die Elektronenkanone eingeführt. Unterhalb des Targets ist der geschirmte Faraday-Cup erkennbar. Am linken Bildrand ist der Targethalter mit montiertem Diamantkristall erkennbar. Desorbierte Teilchen driften nach rechts und treten in die Ionenoptik ein, deren Abschirmung den rechten Bildrand ausfüllt.

Im folgenden sollen die einzelnen Komponenten des Aufbaus und ihre Funktionsweise genauer beschrieben werden.



Abbildung 3.4. Blick in die Targetkammer. Links ist der Diamant auf dem Manipulator zu erkennen. Von oben wird die Elektronenkanone mit ihrer Abschirmung eingeführt. Gegenüber sitzt der abgeschirmte Faradaycup. Am rechten Bildrand ist die Abschirmung der Ionenoptik erkennbar

3.2.2 Die Elektronenkanone

Die verwendete Elektronenkanone ist in Abb. 3.5 dargestellt. Sie entspricht weitgehend dem Design aus [41]. Ursprünglich wurde sie für Strahlenergien von 5-50 eV entworfen; im vorliegenden Fall wurde sie jedoch von 0.5-300 eV verwendet.

Das ursprüngliche Konzept sieht vor, daß der Elektronenstrahl von der geerdeten Kathode mit einer konstanten Spannung von 50 V auf eine Lochblende (Anode) beschleunigt wird. Dahinter wird der kollimierte Strahl durch drei elektrostatische Linsen fokussiert. Die erste Linse weist das selbe Potential auf wie die Anode. Die letzte Linse hat ein variables Potential und definiert durch ihre Potentialdifferenz zur Kathode die Strahlenergie. Die mittlere Elektrode dient der Strahlfokussierung und weist ein Potential auf, welches von der letzten Linse abhängt. Zur Änderung der Strahlenergie müssen so nur zwei Spannungen angepasst werden.

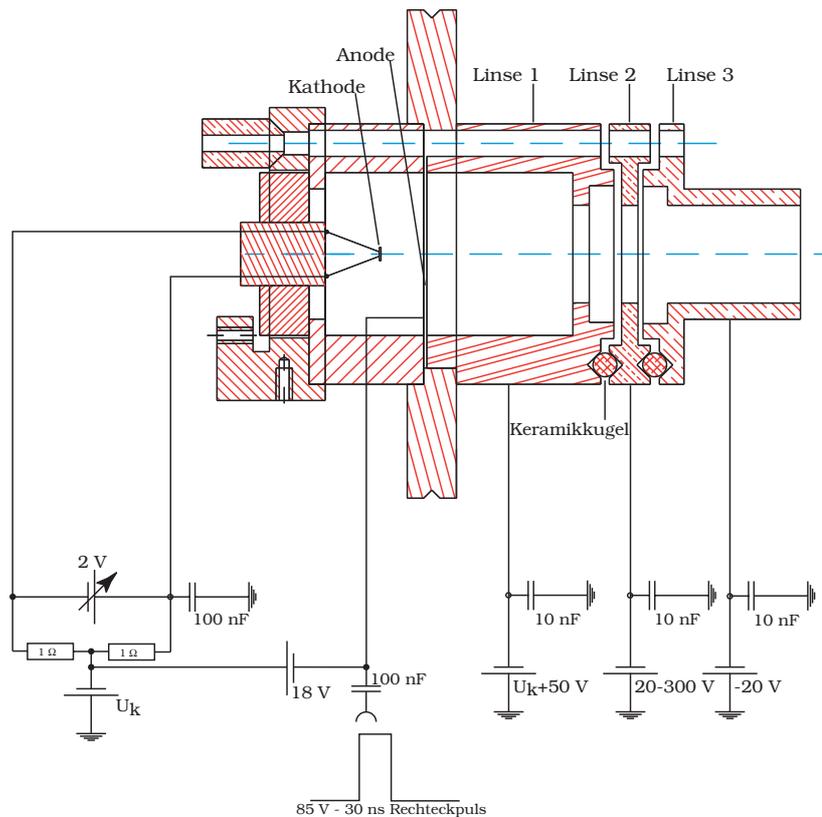


Abbildung 3.5. Geometrie und Beschaltung der Elektronenkanone. Die Anode wird auf negative Vorspannung gelegt um Elektronen am Austritt aus der Kanone zu hindern. Wenn ein positiver Rechteckpuls durch einen Kondensator an das Anodenblech gelegt wird, werden Elektronen extrahiert und durch eine dreistufige Optik fokussiert. Alle weiteren Teile weisen eine niederohmige Masseverbindung für Hochfrequenzsignale auf

An diesem Design wurden einige Änderungen vorgenommen. Die Einzelteile wurden aus Messing statt der original verwendeten Nickelbronze gefertigt. Der Vorteil besteht darin, daß der Elektronenstrahl nicht durch Magnetfelder beeinflusst wird, die durch Nickelcluster in der Legierung verursacht werden können. Um Austrittsarbeitdifferenzen zwischen den Einzelteilen durch Oxidation zu vermeiden und das Ausgasen von Zink im Ultrahochvakuum zu unterbinden wurden alle Messingteile elektrolytisch versilbert und anschließend vergoldet. Im Gegensatz zu der publizierten Version verwendet die Elektronenquelle im vorliegenden Fall eine Tantal-Metallkathode statt einer Bariumoxydkathode. Durch die größere Austrittsarbeit des Kathodenmaterials wird die Energieverteilung des Elektronenstrahls etwas breiter, aber die Kathode ist unempfindlich gegen wiederholtes Belüften der Vakuumkammer. Wie später noch beschrieben wird, ist die letzte Linse der Kanone Bestandteil des feldfreien Raums um das Target. Daraus folgt die Konsequenz, daß dieses Potential festgehalten wird und alle anderen Potentiale bei der Veränderung der Strahlenergie variabel sind. Im Gegensatz zum ursprünglichen Konzept müssen also vier Spannungen richtig eingestellt werden, wenn die Strahlenergie verändert werden soll. Dieses Problem wird dadurch gelöst, daß die Spannungen aller Linsen für eine vorgegebene Strahlenergie durch einen PC berechnet und über eine D/A-Karte innerhalb einiger Mikrosekunden eingestellt werden. Zur ersten Bestimmung der Fokusspannung (Linse 2 in Abb. 3.5) wurde ein Phosphorschirm als

Target verwendet. Es wurden für einige Strahlenergien experimentell die Fokusspannung ermittelt, bei welcher sich der kleinste Strahldurchmesser ergibt. Die Spannung an Linse 2 wurde dann in Abhängigkeit der Strahlenergie durch ein Polynom modelliert.

Die Steuerung der Elektronenkanone ist mit dem Vielkanal-Flugzeitzähler synchronisiert, so daß Flugzeitspektren in Abhängigkeit der Einschußenergie automatisiert aufgenommen werden können.

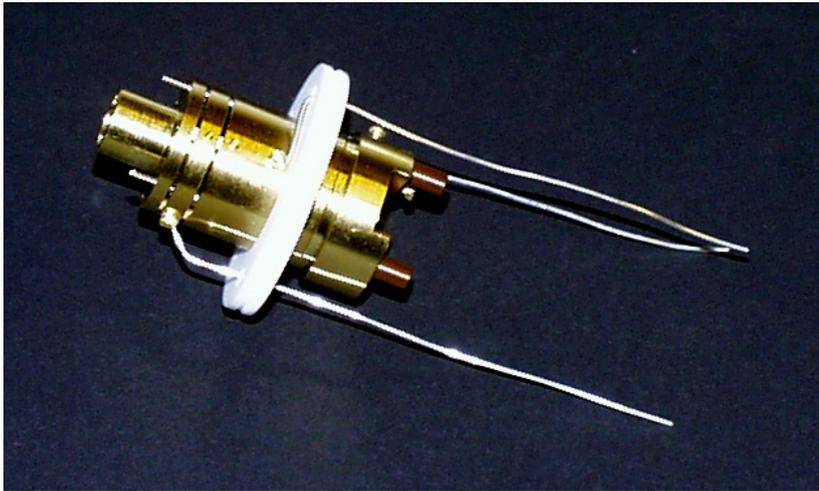


Abbildung 3.6. Abbildung der Elektronenkanone ohne äußere Abschirmung und Halterung. Diese Teile sind in Abb. 3.4 erkennbar. Das abgebildete Linsensystem ist von der Kathodenhalterung bis zum Strahlaustritt 57 mm lang und hat einen Durchmesser von 16 mm

Ursprünglich wurde die Kanone nur für Gleichstrombetrieb entwickelt. Zur Pulsung wird die Anode auf einer negativen Vorspannung von -18 V gehalten. Dadurch können keine Elektronen die Kanone verlassen. Durch einen schnellen MOSFET-Schalter (Anhang A.2) wird durch einen Kondensator ein Rechteckimpuls von 85 V auf die Anode aufgeprägt. In diesem Moment werden Elektronen extrahiert. Um die Potentiale der übrigen Linsen während der Extraktion konstant zu halten, weisen alle weiteren Elemente für hochfrequente Signale einen Kurzschluß nach Masse auf. Die Beschaltung ist in Abb. 3.5 dargestellt.

Um den emittierten Elektronenstrom zu messen, ist gegenüber der Elektronenkanone ein Faradaycup angebracht. Er wird zugänglich, wenn das Target um 15 mm zurückgezogen wird. Der eigentliche Faradaycup sitzt hinter einer Abschirmung aus Aluminium, die strahlseitig ein Eintrittsgitter aus Kupfer [42] aufweist. Diese Abschirmung ist Teil des feldfreien Raumes und liegt auf der selben Spannung wie Target, Elektronenkanone und Ionenoptik. Die Elektronenkanone erreicht Strahlströme bis 6 nA *.

* Bei einer Einschaltdauer von 30 ns und einer Repetitionsrate von 20 kHz

3.2.3 Targethalter

Das Target wird auf einem kommerziellen 3-Achsen-Manipulator gehalten. Üblicherweise werden die Proben auf ein Tantalblech geklemmt, welches durch Punktschweißung an einigen Tantaldrähten befestigt ist. Diese können durch Widerstandsheizung geheizt werden. Die Heizung des Targets dient zum einen der Präparation adsorbatfreier Oberflächen für Vergleichsmessungen. Weiterhin ist die Leitfähigkeit von Diamantproben aufgrund der großen Bandlücke von 5.5 eV bei Raumtemperatur zu gering, um eine Aufladung des Kristalls während der Messung zu verhindern. Der Widerstand eines Halbleiters sinkt, wenn eine größere Zahl freier Ladungsträger im Kristall zur Verfügung steht. Diese Ladungsträger können thermisch über die Bandlücke angeregt werden. Bei den verwendeten Elektronenströmen konnte die Aufladung der Diamantproben verhindert werden, indem alle Messung bei ca. 500°C durchgeführt wurden. Das Magnetfeld des DC-Heizstroms würde einen niederenergetischen Primärstrahl ablenken. Diese Einschränkung wird dadurch umgangen, daß die Heizung während der Messung für einige Mikrosekunden abgeschaltet wird. Dazu wird wiederum der Schalter aus Anhang A.1 verwendet. Um das Target auf 500°C zu halten, werden 15 A bei 20 kHz Repetitionsrate und 40 % Einschaltdauer benötigt. Bei höherem Strom sind Temperaturen über 1700 K möglich. Die Temperaturmessung erfolgt mit einem Pt/PtRh-Thermoelement nach DIN 43710 (Typ S).

3.2.4 Ionenoptik

Um den niederenergetischen Primärstrahl nicht abzulenken, wurde vor dem Target ein weitgehend feldfreier Raum realisiert. Dadurch erreicht die Einhüllende der Teilchenbahnen der desorbierten Ionen bei großer Winkelakzeptanz ($\pm 25^\circ$) nach 45 mm Driftstrecke bereits einen Durchmesser von 42 mm. Die Teilchenbahnen werden daher durch eine vierstufige Ionenoptik um einen Faktor 5 verkleinert und dabei auf 300 eV nachbeschleunigt um ausreichende Pulshöhen im Detektor zu erreichen (Abb. 3.7). Die Linsen 1 und 2 wirken als beschleunigende Elemente. Sie weisen Potentiale von 300 bzw. 3000 V auf. In Linse 3 erfolgt eine Abbremsung auf 1200 eV. Die letzte Linse weist das identische Potential auf und wirkt auf Grund des Felddurchgriffs der äußeren Abschirmung fokussierend. Auf dem letzten Teilstück von Linse 4 zum Detektor werden die Ionen dann auf 300 eV abgebremst und anschließend nachgewiesen.

Um einen Felddurchgriff der hochspannungsführenden Linsen in den Raum vor dem Target zu vermeiden, sind diese hinter einer Abschirmung verborgen. Targetseitig ist ein Kupfergitter [42] mit 88.6 % Transmission angebracht. Die Ionenoptik wurde mit einer Raytracingrechnung [43] optimiert.

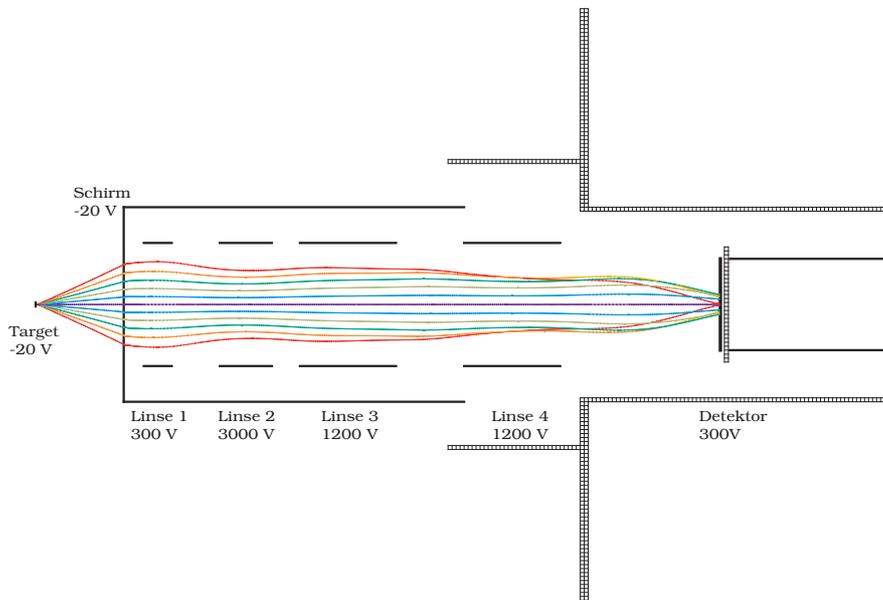


Abbildung 3.7. Einige Trajektorien wie sie mit dem Raytracing-Programm SIMION berechnet wurden. Mit den dargestellten Potentialen erreicht die Winkelakzeptanz $\pm 25^\circ$. Der Durchmesser der Einhüllenden der Teilchenbahnen wird um einen Faktor 5 verkleinert. Dabei werden die Ionen auf 300 eV nachbeschleunigt

Aufgrund von Austrittsarbeitdifferenzen ist der Raum zwischen Target, Elektronenkanone und Eintrittsgitter nicht restlos feldfrei. Die Größe des Restfeldes kann aus Literaturangaben wie folgt abgeschätzt werden: Die Austrittsarbeit der wasserstoffbedeckten Diamantoberfläche beträgt je nach Dotierung des Kristalls 2.85 eV für den bordotierten Diamant und 3.1 eV für die stickstoffhaltige Oberfläche [22]. Der Tabellenwert der Austrittsarbeit von Kupfer beträgt 4.5 eV. Die Austrittsarbeitdifferenz zwischen Diamant und Analysator beträgt also rund 1.4–1.6 eV. Allerdings ändert sich die Austrittsarbeit von Diamant mit dem Wasserstoffgehalt. Bei vollständiger Desorption des Wasserstoffs weist der bordotierte Diamant eine um 2.8 eV erhöhte Austrittsarbeit auf [22]. Zusätzlich kann sich die Austrittsarbeit der umgebenden Metallteile durch Adsorbate, insbesondere Kohlenstoff, geringfügig ändern. Da die exakten Werte nicht bekannt sind, kann die kinetische Energie der Ionen und die Einschußenergie des Primärstrahls nur mit einem systematischen Fehler in der genannten Größenordnung angegeben werden. Daher beziehen sich alle in Kap. 4 angegebenen Energien auf die angelegte Potentialdifferenz bezüglich der Fermi-Energie.

Um den niederenergetischen Primärstrahl auf das Target zu lenken sind nicht nur elektrische, sondern auch magnetische Felder im entsprechenden Volumen zu eliminieren. Zur Kompensation des Erdmagnetfeldes sind 3 Paare Helmholtzspulen für jede Raumrichtung vorgesehen. Die quadratischen Spulen haben 2 m Kantenlänge und 64 Windungen. Um das Erdmagnetfeld um einen Faktor 100 zu reduzieren werden in zwei Spulenpaaren (N–S und senkrecht) jeweils 2.5 A benötigt, in der dritten Spule (E–W) ca. 1.0 A. Insgesamt wird damit eine Leistung von 500 W dissipiert. Das Magnetfeld am Probenort wird mit einer Hallsonde gemessen bevor die Kammer evakuiert und ausgeheizt wird. Das Restfeld am Probenort ist ≤ 100 nT, was die Nachweisgrenze der

verwendeten Hallsonde darstellt. Bei diesem Feld erreichen Elektronen bis 0.2 eV die Probenoberfläche ohne abgelenkt zu werden.

Die Masse der nachgewiesenen Ionen wird wie beim Experiment aus Abschn. 3.1 aus der Flugzeitmessung bestimmt. Wenn die Auflösung gut genug ist, kann die kinetische Energie der Ionen ebenfalls gemessen werden. Abbildung 3.8 zeigt die Flugzeit der negativen Wasserstoffionen in Abhängigkeit der kinetischen Energie bei ihrer Erzeugung. Im dargestellten Fall desorbieren die Ionen unter einem Winkel von 18° zur Flächennormalen. Dieser Winkel wurde für die Simulation verwendet, da dies der erwartete Emissionswinkel auf der Diamant(100)-Oberfläche ist.

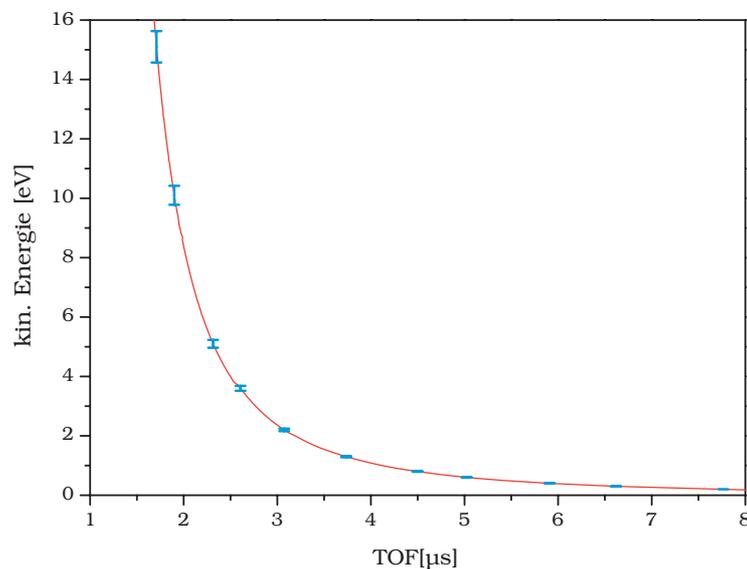


Abbildung 3.8. Berechnung der Flugzeit für vorgegebene kinetische Anfangsenergie der H^- -Ionen. Die Fehlerbalken zeigen die sich verändernde Energieauflösung auf Grund der festen Flugzeitauflösung von 30 ns

Die Energieauflösung ist direkt durch die Zeitauflösung gegeben. Diese ist im vorliegenden Fall durch die Breite des Anregungspulses (30 ns) limitiert, da die Flugzeit mit 1 ns digitalisiert wird (Abschn. 3.2.5). Die so erreichbare Auflösung ist in Abb. 3.8 durch blaue Fehlerbalken angegeben. Sie reicht von ca. 3.5% bei 15 eV kinetischer Energie bis 0.9% bei 0.3 eV. Durch die große Winkelakzeptanz variiert die Flugstrecke mit dem Emissionswinkel der Ionen. Für die volle Akzeptanz von $0-25^\circ$ ändert sich die Flugzeit eines Ions mit 8 eV um 125 ns. Das bedeutet, daß die Energieauflösung bei unbekannter Winkelverteilung nochmals ca. einen Faktor 4 schlechter ist als in Abb. 3.8 dargestellt. Um diesen Effekt zu umgehen, kann in Zukunft ein sphärisches Eintrittsgitter eingesetzt werden. Winkelverteilung können nach einer Erweiterung entweder durch einen ortsauflösenden Detektor oder durch Ringblenden verschiedener Größe gemessen werden. In folgenden werden jedoch nur Messungen bei voller Winkelakzeptanz beschrieben.

Verglichen mit dem in Abschn. 3.1 dargestellten Halbkugelanalysator weist die Flugzeitstrecke eine Winkelakzeptanz auf, welche in jeder transversalen Richtung mindestens einen Faktor 10 größer ist. Die Targetfläche, von welcher desorbierte Ionen nachgewiesen werden können, wächst ebenfalls um ca. einen Faktor 10 an. Da alle auftretenden kinetischen Energien gleichzeitig detektiert werden können, erzielt der Aufbau eine weitere Steigerung der Effizienz um ca. einen Faktor 10^{\dagger} . Insgesamt ist damit die Akzeptanz des Flugzeitexperiments um einen Faktor 10^4 größer als diejenige des dispersiven Analysators. Der minimale detektierbare Wirkungsquerschnitt, welcher durch das Signal- zu Rauschverhältnis des Detektors, seine Akzeptanz und den einfallenden Elektronenstrom gegeben ist, liegt derzeit bei $1 \times 10^{-25} \text{ cm}^2$. Bei einem Verhältnis von $\sigma_{\text{ion}}/\sigma_{\text{tot}} = 10^{-8}$ können somit noch 100 Messungen durchgeführt werden, ehe die Oberfläche durch die induzierte Schädigung degeneriert.

3.2.5 Detektor und Elektronik

Die Anforderungen an den verwendeten Teilchendetektor liegen bei einem hohen dynamischen Bereich und kurzen Pulslängen zur Flugzeitmessung. Es wird ein dreistufiger Stapel aus Mikrokanalplatten verwendet. Dieser besteht aus Platten mit erweitertem Dynamikbereich. Wie noch gezeigt wird, können damit Zählratenverhältnisse von 10^6 leicht gemessen werden. Die Beschaltung ist in Abb. 3.9 dargestellt.

Da die Anode auf einer positiven Hochspannung liegt, muß das Signal durch einen Kondensator auf Erdpotential transformiert werden. Um kurze Pulslängen und scharfe Signalfanken ohne Reflexionen zu erhalten, muß eine Durchführung mit angepasster Impedanz von 50Ω verwendet werden. Da solche Durchführungen mit Durchbruchspannungen von 4 kV nicht kommerziell erhältlich sind, muß der Kondensator innerhalb der Vakuumkammer angeordnet werden. Ausheizbare Kondensatoren für die Anwendung im Ultrahochvakuum werden ebenfalls nicht kommerziell vertrieben. Deshalb wurden die benötigten Kondensatoren aus einer goldbeschichteten Kaptonfolie selbst angefertigt [44]. In einer Vakuumapparatur wird auf einer Kaptonfolie von $150 \mu\text{m}$ zuerst eine dünne Schicht ($5 \frac{\mu\text{g}}{\text{cm}^2}$) Titan aufgedampft. Diese Vorbehandlung verbessert die Haftung der nachfolgenden Goldschicht ($500 \frac{\mu\text{g}}{\text{cm}^2}$). Diese Folie wird zwischen die Anode und einen Aluminiumteller geklemmt, welcher mit dem Innenleiter einer koaxialen SMA-Durchführung mit definierter Impedanz verbunden ist. Auf diese Weise wird die Länge der Signalleitung im Vakuum minimiert. Ein weiterer Kondensator gleicher Bauart wird verwendet, um hochfrequente Reflexionen am Ausgang des Plattenstapels zur Masse kurzzuschließen. Zusätzlich werden alle Versorgungsleitungen nahe am Detektor mit ausheizbaren, ultrahochvakuumtauglichen Widerständen ($3 \text{ k}\Omega$) geblockt. Wie

[†] Wenn man davon ausgeht, daß der sphärische Analysator einen Bereich von 0–10 eV mit 1 eV Akzeptanz abdeckt

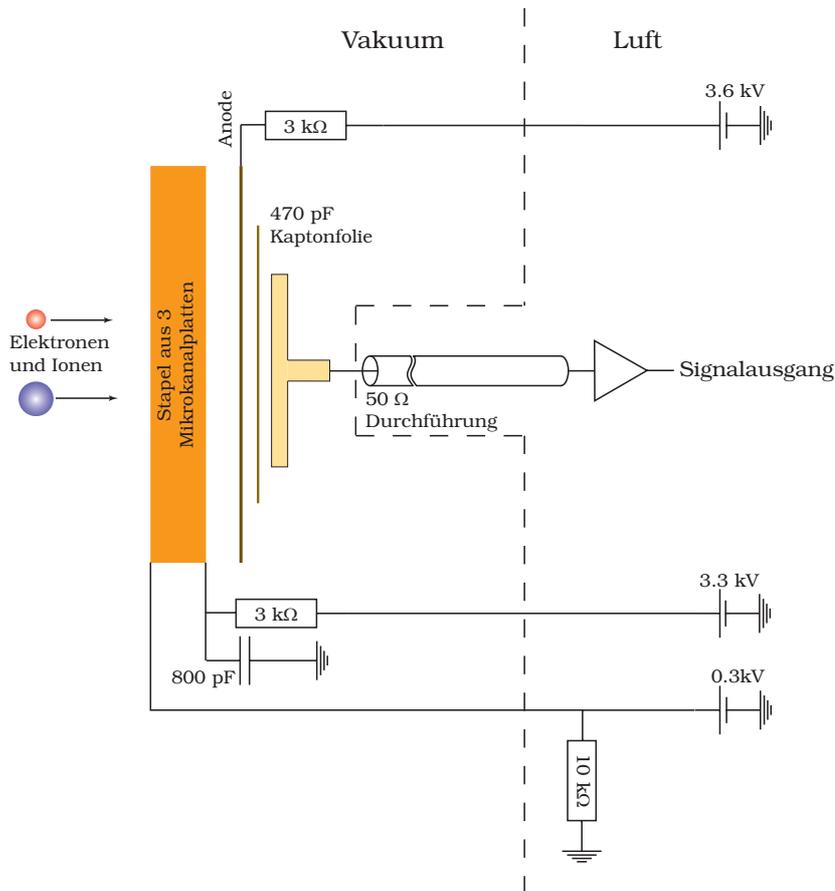


Abbildung 3.9. Schaltbild des Detektors. Das Signal wird durch einen Kondensator aus der Anode ausgekoppelt. Die impedanzangepasste SMA-Durchführung ist nahe am Detektor angeordnet. Die Widerstände in den Versorgungsleitungen verhindern, daß Hochfrequenzsignale an den Spannungsversorgungen oder den Vakuumdurchführungen reflektiert werden. Am Ausgang des Plattenstapels werden hochfrequente Reflexionen durch einen Kondensator zur Masse kurzgeschlossen

in Abb. 3.9 dargestellt ist, liegt die Eingangseite des Detektors auf +300 V. Um eine Beschleunigungsspannung von 3000 V über den Plattenstapel zu erzielen, müssen am Ausgang des Detektors 3300 V anliegen. Die Anode weist ein nochmals 300 V erhöhtes Potential auf. Oftmals wird zur Bereitstellung der drei Detektorspannungen ein Widerstandsnetzwerk parallel zum Detektor als Spannungsteiler verwendet. Dies hat den Nachteil, daß sich mit wechselndem Stromfluß über den Detektor die Spannungen verschieben. Daher wurden im vorliegenden Fall drei unabhängige Spannungsquellen verwendet.

Zur Verarbeitung des Signals des Mikrokanalplattendetektors ist ein Vorverstärker notwendig. Die typischen Pulslängen des Detektors liegen im Bereich von 1 ns. Die steigende Flanke der Pulse beträgt dabei etwa 300 ps. Um die gute Zeitauflösung nicht zu verschlechtern, ist daher ein Verstärker mit großer Bandbreite und hoher Grenzfrequenz erforderlich. Bedingt durch die Hochspannung an der Anode ist das Risiko von Durchschlägen, welche den Verstärker schädigen, inhärent vorhanden. Deshalb sollte eine preiswerte Lösung verwendet werden, die einen schnellen Wechsel der Verstärkerchips erlaubt. Diese Anforderungen führten zur Entwicklung einer dreistufigen Kaskade aus monolithischen GaAs Verstärkern (Anhang A.3). Zur Diskriminierung der Pulse

wurde ein Schwellendiskriminator vorgesehen. Aufgrund der schnellen Anstiegszeit ist constant-fraction-triggering nicht mehr ohne weiteres möglich. Der zusätzliche Fehler der Flugzeitmessung ist allerdings im vorliegenden Fall nicht sehr groß: Die negativen Ionen erreichen den Detektor nach dem Durchlaufen einer Potentialdifferenz von 300 V. Da diese Spannung groß ist im Vergleich zur kinetischen Energie der emittierten Ionen, treffen die Teilchen näherungsweise alle mit der gleichen Energie auf dem Detektor auf. Daraus folgt, daß die Anzahl der erzeugten Sekundärelektronen und damit auch die Signalhöhe des Detektors nur eine geringe Schwankung aufweist. Damit ist auch die Zeit bis zum Erreichen der Triggerschwelle nur geringen Schwankungen (walk) unterworfen. Zur Pulshöhendiskriminierung wird ein schnelles ECL-Gatter verwendet (Anhang A.4). Zwei schnell aufeinanderfolgende Pulse können bis zu einem zeitlichen Abstand von 500 ps getrennt werden. Die ECL-Signale werden mit einem kommerziellen Vielkanal-Flugzeitzähler mit 1 ns Kanalbreite, ohne Totzeiten und 1 GHz Ratenfestigkeit gezählt[45].

3.2.6 Durchführung und Auswertung der Messungen

In Abb. 3.10 ist eine exemplarische Messung an einer bordotierten, deuterierten Diamantoberfläche gezeigt. Dargestellt ist die Zählrate in Abhängigkeit der Flugzeit nach dem Beschuß mit 2.5 nA mittlerem Elektronenstrom bei 35 eV Einschußenergie. Das Tastverhältnis beträgt 30 ns Einschaltzeit und 50 μ s Pause. Für das in Abb. 3.10 gezeigte Ergebnis wurde das Signal von 2^{20} (bzw. 1048576) Elektronenpulsen addiert. Bei einer Repetitionsrate von 20 kHz dauert die Messung somit 52.4 s. Das erste Maximum im Spektrum (210–460 ns FWHM) wird durch Sekundärelektronen gebildet. Negative Deuteriumionen folgen, deutlich verzögert, im Bereich von 2–7 μ s. Die Flugzeit der Elektronen liegt bei ca. 40 ns. Durch die ersten gezählten Elektronen kann also der Nullpunkt der Flugzeitachse zuverlässig mit 1–2 % Fehler festgelegt werden.

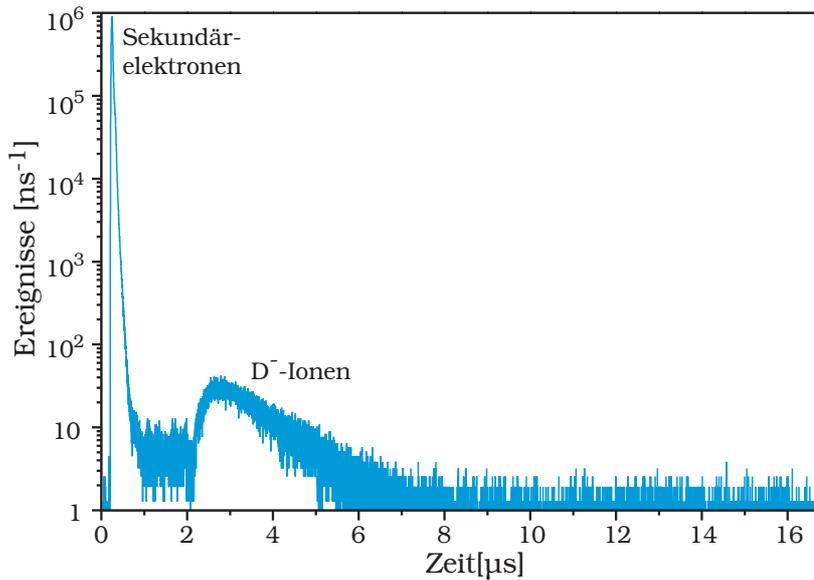


Abbildung 3.10. Flugzeitspektrum negativer Teilchen von (100)-orientierten, deuterierten Diamant unter 35 eV Elektronenbeschuss bei 30 ns Pulslänge. Sekundärelektronen dominieren das Spektrum von 210-460 ns. Mit $1.5 \mu\text{s}$ Verzögerung folgen negative Deuteriumionen

Der integrierte Elektronenstrom pro Puls beträgt $1.5 \cdot 10^{-13}$ As. Wasserstoffbedeckte Diamantoberflächen weisen Sekundärelektronenausbeuten von 1–10 auf [46]. Daraus folgt, daß pro Puls $1 \cdot 10^5$ Sekundärelektronen im Detektor ankommen. Diese Ladung fließt in 240 ns vom Detektor ab. Die Trennung von Elektronen- und Ionensignal erfolgt zuverlässig mit einem Abstand von mehr als $1 \mu\text{s}$. Die Strombelastbarkeit der verwendeten Mikrokanalplatten liegt bei $20 \mu\text{A}$ und ist damit ca. eine Größenordnung höher als bei Standardausführungen. Wäre dieser Wert deutlich kleiner, hätte sich der Detektor bis zum Eintreffen der Deuteriumionen noch nicht regeneriert und die Messung wäre in der gezeigten Art nicht möglich. Dann müsste die Hochspannung am Detektor mit geeigneter Elektronik abgeschaltet und nach Eintreffen der Sekundärelektronen in weniger als $1 \mu\text{s}$ wieder angelegt werden. Neben dem nicht unbeträchtlichen experimentellen Aufwand ginge bei einer solchen Messung auch die Information über die Elektronenausbeute verloren.

Die Identifizierung des Deuteriumsignals erfolgte einmal über den Vergleich mit der SIMION-Rechnung (Abb. 3.8). Weiterhin wurde nachgewiesen, daß das Signal verschwindet, wenn der Diamant für 15 min. auf 1280 K geheizt wird. Diese Behandlung führt dazu, daß der Wasserstoff thermisch von der Oberfläche desorbiert [47]. Weiterhin konnte durch Adsorption von Wasserstoff nachgewiesen werden, daß sich das Signal wie aus Gl. 3.3 erwartet um $\sqrt{2}$ zu früheren Zeiten verschiebt.

Ausgehend von einer Messung wie in Abb. 3.10 kann die totale Ausbeute Y_{D^-} an negativen Wasserstoffionen dadurch ermittelt werden, daß der Inhalt der entsprechenden Flugzeitkanäle aufsummiert wird. Den Wirkungsquerschnitt für die D^- -Desorption errechnet man dann durch Normierung auf den einfallenden Elektronenstrom I_e und die Deuteriumbedeckung $\frac{N}{A}$:

$$\sigma_{D^-} = \frac{Y_{D^-}}{I_e \cdot \frac{N}{A}} \quad (3.4)$$

Durch die unbekannte Quanteneffizienz des Mikrokanalplattendetektors tritt dabei ein systematischer Fehler auf.

Bildet man die Summe nicht über den gesamten Flugzeitbereich der Ionen sondern nur über einen Unterabschnitt, so erhält man den differentiellen Wirkungsquerschnitt $\frac{d\sigma}{dE}$. Die kinetische Energie der Ionen ist charakteristisch für den angeregten Zustand im Festkörper, der zur Desorption führt. Somit kommen Ionen unterschiedlicher Energie aus unterschiedlichen angeregten Zuständen. Bestimmt man den differentiellen Wirkungsquerschnitt in Abhängigkeit der Elektronenenergie, so erhält man die Information, bei welcher Einschußenergie diese Zustände besetzt werden. Solche Spektren werden auch als fixed ion energy spectra (FIE) bezeichnet.

Dazu ist es erforderlich, Flugzeitspektren von der in Abb. 3.10 gezeigten Art mehrfach hintereinander bei jeweils zunehmender Einschußenergie aufzunehmen. Da die Strahlenergie der Elektronenkanone, wie in Abschn. 3.2.2 ausgeführt, über ein PC-Interface schnell zu steuern ist, können durch Synchronisation mit dem Flugzeitzähler viele Messungen automatisiert hintereinander durchgeführt werden. Die Daten von 120 Flugzeitspektren der in Abb. 3.10 gezeigten Art sind in Abb. 3.11 dreidimensional aufgetragen.

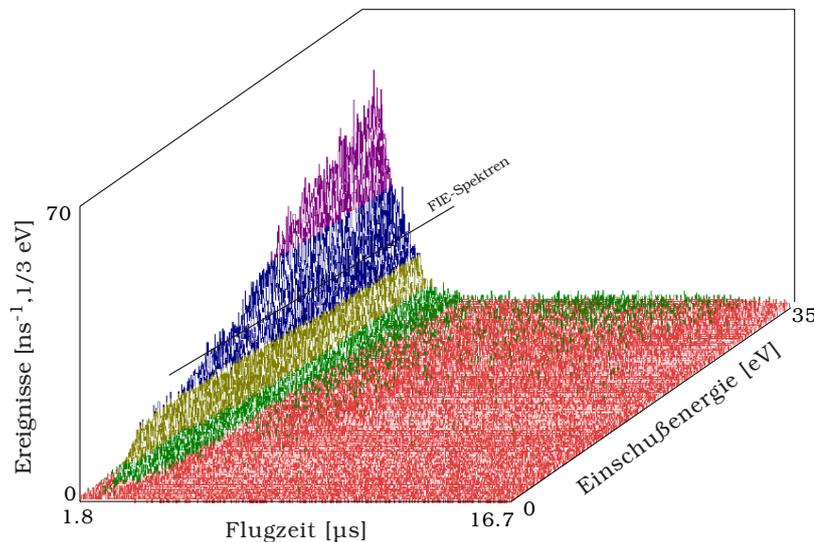


Abbildung 3.11. Flugzeitspektren eines (100)-orientierten, deuterierten Diamant in dreidimensionaler Darstellung. Die z-Achse zeigt die Ionenzählrate in Abhängigkeit der Flugzeit (x-Achse). Auf der y-Achse ist die Einschußenergie des Elektronenstrahls aufgetragen, von 0–35 eV. Man erkennt, daß die Ausbeute negativer Ionen mit zunehmender Anregungsenergie eine Struktur aufweist

Die z-Achse zeigt die Ionenzählrate in Abhängigkeit der Flugzeit, welche auf der x-Achse aufgetragen ist. Im Gegensatz zu Abb. 3.10 geht der Bereich der Flugzeitachse hier von 1.8–16.7 μs, so daß die Sekundärelektronen nicht dargestellt sind. Auf der y-Achse ist die zunehmende Anregungsenergie von 0–35 eV aufgetragen. Man erkennt

eine Struktur in der Ausbeute der D^- -Ionen. Bei längeren Flugzeiten (9–14 μs) können ab ca. 30 eV Elektronenenergie wenig Sauerstoffionen (O^-) nachgewiesen werden.

Der Verlauf des differentiellen Wirkungsquerschnitts $\frac{d\sigma}{dE}$ für verschiedene Energien kann aus dieser dreidimensionalen Darstellung durch Schnitte entlang der Elektronenenergieachse bestimmt werden. Da mit der Flugzeitmethode alle kinetischen Ionenenergien simultan gemessen werden, können aus den Rohdaten schnell FIE-Spektren für jede Energie und mit beliebiger Breite extrahiert werden. Da in der dreidimensionalen Darstellung aus Abb. 3.11 viele Details nicht zu sehen sind, werden im folgenden nur noch FIE-Spektren gezeigt.

Alternativ zur einfachen Aufsummierung der Kanäle kann auch eine Koordinatentransformation des gesamten Spektrums von der Flugzeit- zu einer Energiedarstellung vorgenommen werden. Dazu berechnet man zu den diskreten Flugzeiten die kinetische Anfangsenergie für jeden Kanal. Aus der Forderung nach der Konstanz des Phasenraumvolumens muß der Inhalt des entsprechenden Kanals dann noch mit dem Wert der Jacobi-Determinante gewichtet werden [44]:

$$\begin{aligned} N(t) dt &= N(E) dE \\ N(E) &= N(t) \cdot \frac{dt}{dE} \end{aligned} \tag{3.5}$$

Zur Berechnung der Jacobi-Determinante und der Anfangsenergien wurden die Daten der SIMION-Rechnung aus Abb. 3.8 verwendet.

4. Experimente: Ergebnisse und Diskussion

Die im folgenden dargestellten Ergebnisse stellen die ersten Messungen dieser Art an Diamantoberflächen dar.

Untersucht wurden zum einen die differentiellen Wirkungsquerschnitte $\frac{d\sigma}{dE_{\text{kin}}}$ für positive und negative Ionen sowie der totale Wirkungsquerschnitt für verschiedene Einschubenergien. Es wird ein Modell entwickelt, welches die Ergebnisse beschreibt.

Weitere Abschnitte befassen sich mit der Winkelverteilung der negativen Ionen von der Diamant-(100)-Oberfläche und einer Abschätzung der Haftwahrscheinlichkeit von atomarem Wasserstoff in Abhängigkeit der Dotierung. Im letzten Teil dieses Kapitels wird die Energieverteilung thermisch generierter, negativer Teilchen behandelt, die bei der Präparation der Oberfläche beobachtet wurde.

4.1 Probenvorbereitung

Die stimulierte Desorption wurde an (100)-orientierten Diamant-Einkristallen unterschiedlicher Dotierung untersucht. Dabei handelt es sich um gesägte und polierte Platten aus natürlich vorkommendem Material, da dieses derzeit die beste Kristallqualität aufweist. Zwar lassen sich großflächige Diamantschichten kostengünstig in der Niederdrucksynthese auf Silizium abscheiden. Solche heteroepitaktische Diamantschichten bestehen aber aus einer großen Anzahl kleiner Kristallite mit 1–10 μm Kantenlänge und weisen entsprechend viele Korngrenzen und Defekte auf. Bei einer der verwendeten Proben handelt es sich um einen seltenen, p-dotierten Diamant mit einem Borgehalt von $5 \times 10^{16} \text{ at./cm}^3$ (Typ IIb). Der zweite untersuchte Kristall ist ein Naturdiamant des häufigsten Typs Ia, welcher typischerweise einen Stickstoffgehalt von $2 \times 10^{20} \text{ at./cm}^3$ aufweist.

Messungen mit dem sphärischen Analysator wurden an der stickstoffdotierten Oberfläche durchgeführt. Der Kristall wurde mechanisch mit einer Suspension aus Olivenöl und Diamantstaub poliert. Die Politur bewirkt eine wasserstoffterminierte Oberfläche [48].

Für die Messungen mit dem Flugzeitexperiment wurden beide Kristalle bei 870°C in einem Mikrowellenplasma 2 Stunden deuteriert. Der Gasdruck betrug 40 mbar, der

Durchfluß $200 \text{ mbar} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1}$ und die Mikrowellenleistung 1.1 kW . Aus dieser Behandlung resultiert eine atomar glatte Oberfläche, deren freie Bindungen mit einer Monolage ($1.5 \times 10^{15} \text{ at./cm}^2$) Deuterium abgesättigt sind [48]. Deuterium wurde verwendet, um eventuelle Kontaminationen mit Kohlenwasserstoffen oder Wasser während der Messung erkennen zu können.

Die Proben wurden nach der Vorbehandlung bei Atmosphärendruck transportiert und in eine der in Kap. 3 beschriebenen Vakuumkammern eingebaut.

Wasserstoffbedeckte Diamantoberflächen sind bei Raumtemperatur an Luft stabil [49]. Die stimulierte Desorption von neu eingebauten Diamanten zeigt bei $1 \times 10^{-10} \text{ mbar}$ Hintergrunddruck keine Kontaminationen mit Fremdatomen. Erst nach längerem Elektronenbeschuß bei einem Totaldruck von $8 \times 10^{-10} \text{ mbar}$ (entsprechend einem Partialdruck von $1 \times 10^{-10} \text{ mbar}$ Wasser) ist ein Signal negativer Sauerstoffionen sichtbar.

4.2 Wirkungsquerschnitte negativer Ionen

4.2.1 bordotierte Diamantoberfläche

Abbildung 4.1 zeigt die Wirkungsquerschnitte für D^- -Desorption in Abhängigkeit der Einschußenergie an der Oberfläche eines bordotierten Diamanten. Die Desorption wurde mit der Flugzeitmethode mit Elektronen von $0\text{--}35 \text{ eV}$ ausgeführt. Die Meßdaten wurden entsprechend Gl. 3.4 in Wirkungsquerschnitte umgerechnet. Dargestellt sind Kurven gleicher Ionenenergie in Abhängigkeit der Einschußenergie der Elektronen (FIE-Spektren). Jede Kurve repräsentiert einen Bereich der kinetischen Ionenenergie von 1 eV Breite. Die maximale Energie ist in der Legende der Abb. 4.1 gegeben. Somit sind in der schwarzen Kurve Ionen von $1\text{--}2 \text{ eV}$ kinetischer Energie zusammengefasst, in der roten Kurve Ionen von $3\text{--}4 \text{ eV}$ kinetischer Energie usw.

Der größte Wirkungsquerschnitt wird bei Anregungsenergien ab 3 eV für die kleinste Ionenenergie (schwarze Punkte) erreicht. Unterhalb von 3 eV ist kein signifikantes Signal erkennbar. Zu beachten ist, daß aufgrund der unterschiedlich breiten Flugzeitintervalle das Untergrundniveau nicht für alle Energiebereiche gleich hoch ist. Erst oberhalb dieser Schwelle werden negative Ionen niedriger kinetischer Energie ($1\text{--}2 \text{ eV}$) mit einem kleinen Wirkungsquerschnitt von 0.1 barn nachgewiesen. Der Querschnitt wächst oberhalb von 6 eV bis 11 eV Anregungsenergie steil mit 40 mbarn/eV an. Oberhalb von 11 eV verlangsamt sich der Anstieg. Der Querschnitt wächst weiter linear mit 17 mbarn/eV bis zu einer Einschußenergie von 35 eV . Der Wirkungsquerschnitt von Ionen höherer kinetischer Energie ($3\text{--}4 \text{ eV}$, rote Punkte in Abb. 4.1) zeigt bereits einen kleinen Abfall für Einschußenergien größer als 11 eV , welcher dann ab 14 eV wieder in einen linearen Anstieg mündet. Für Ionen mit mehr als 5 eV Energie wird diese Re-

sonanz noch ausgeprägter. Die Lage des Resonanzmaximums liegt bei 9 eV, die Breite (FWHM) beträgt 5 eV. Auch hier zeigt sich nach dem Minimum ein linearer Anstieg für Elektronenenergien ab 14 eV.

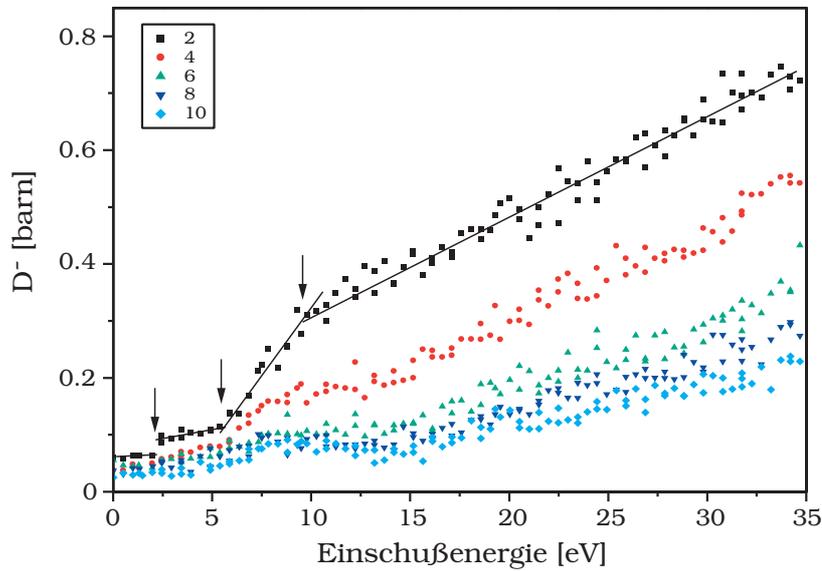


Abbildung 4.1. Differentielle Wirkungsquerschnitte negativer Deuteriumionen in Abhängigkeit der Anregungsenergie. Die Messung erfolgte auf dem p-leitfähigen Kristall. Niederenergetische Ionen zeigen den grössten Wirkungsquerschnitt

Betrachtet man die Desorption für höhere Elektronenenergien (50–300 eV), so ergibt sich der in Abb. 4.2 gezeigte Verlauf des Wirkungsquerschnitts. Gezeigt ist der Gesamtwirkungsquerschnitt, welcher die negativen Wasserstoffionen aller kinetischen Energien umfasst. Der Anregungsenergiebereich ist so gewählt, daß die höchste Einschussenergie größer ist als die Bindungsenergie des tiefsten Rumpfniveaus (C_{1s} mit 286 eV). Der Wirkungsquerschnitt steigt im gesamten gemessenen Energiebereich

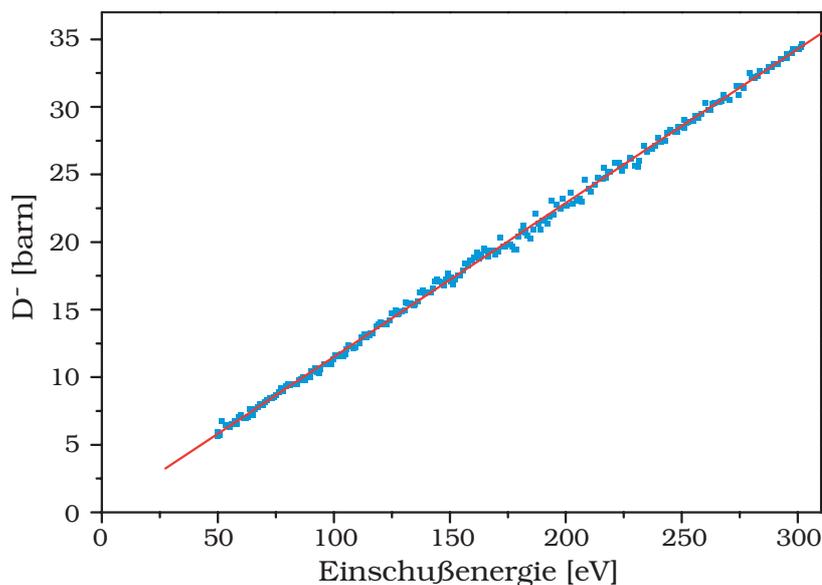


Abbildung 4.2. Wirkungsquerschnitt negativer Deuteriumionen für Einschussenergien zwischen 50 und 300 eV. Der Querschnitt steigt linear mit 100 mbarn/eV. Somit ist die Anzahl der Elektronen im Leitungsband der entscheidende Parameter für den Wirkungsquerschnitt

linear mit der Einschußenergie an. Der Anstieg beträgt 100 mbarn/eV . Tiefe elektronische Zustände, welche einen Zerfallskanal aufweisen, der zur Desorption eines Anions führt, sollten eine Stufe im Verlauf des Wirkungsquerschnitts bilden: Für Anregungen mit kleinerer Energie ist die Desorption durch diesen Kanal nicht möglich, beim Überschreiten der Energieschwelle liefert dieser Mechanismus einen zusätzlichen Beitrag. Solche Stufen treten in der in Abb. 4.2 gezeigten Messung allerdings nicht auf. Die Desorption negativer Ionen erfolgt demnach auch im Energiebereich von $50\text{--}300 \text{ eV}$ nach Valenzanregungen. Der Zugang erfolgt dabei überwiegend indirekt durch Sekundärelektronen aus dem Leitungsband.

Die kinetische Energie des nachgewiesenen Ions ist für den angeregten Zustand, welcher zur Desorption führt, charakteristisch. Es kann also erwartet werden, daß bei Abwesenheit weiterer repulsiver Zustände die Energieverteilung mit der Einschußenergie unverändert bleibt. Dies wird mit der in Abb. 4.3 dargestellten Messung bestätigt: Gezeigt sind Ionenenergieverteilungen für 10 verschiedene Einschußenergien von $50\text{--}100 \text{ eV}$. Jede Kurve zeigt eine wahrscheinlichste kinetische Energie von 1.8 eV und eine maximale kinetische Energie von 6 eV . Die Halbwertsbreite beträgt in jedem Fall 1.9 eV . Lediglich die Intensität skaliert linear mit der Einschußenergie. Die Energieverteilung bleibt unverändert.

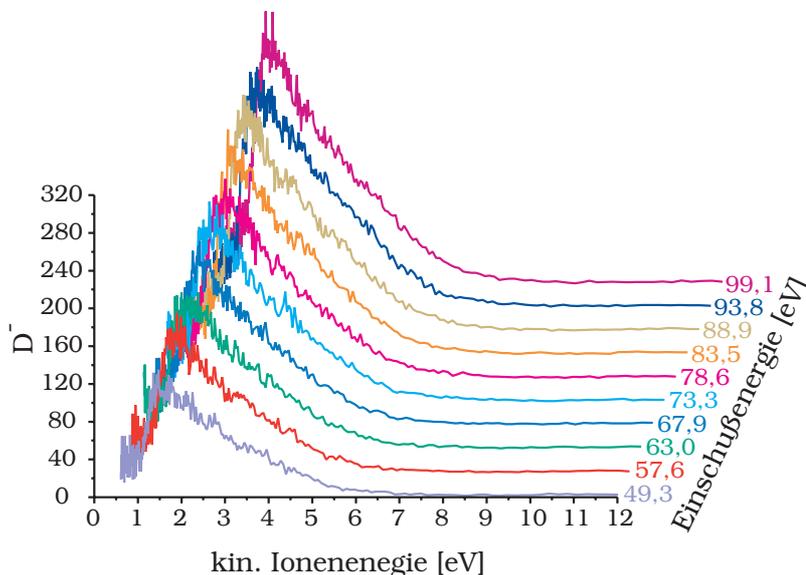


Abbildung 4.3. Energieverteilungen negativer Deuteriumionen für verschiedene Anregungsenergien von $50\text{--}100 \text{ eV}$. Die wahrscheinlichste Energie beträgt 1.8 eV , die maximale Energie 6.0 eV . Die Verteilung ändert sich mit der Elektronenenergie nicht

4.2.2 stickstoffhaltiger Diamant

In Abb. 4.4 sind die Ergebnisse der identischen Messung wie in Abb. 4.1 für einen stickstoffdotierten Kristall aufgetragen. Das Spektrum wird von hochenergetischen Ionen dominiert. Die niederenergetischen Ionen von $1\text{--}2 \text{ eV}$, welche bei der Desorption

vom bordotierten Kristall die höchste Ausbeute zeigen, sind auf dieser Oberfläche bei allen Einschußenergien stark unterdrückt. Der Verlauf des Wirkungsquerschnitts mit der Einschußenergie zeigt für alle Ionenenergien völlig andere Strukturen: Für Elektronenstrahlen unter 7 eV kann keine Desorption nachgewiesen werden. Ab ca. 7 eV steigt der Wirkungsquerschnitt linear mit 24 mbarn/eV an. Oberhalb einer weiteren Schwelle von 16 eV wird der Anstieg der hochenergetischen Ionen steiler und beträgt 59 mbarn/eV. Ionen mit 1–2 eV kinetischer Energie zeigen ab 16 eV lediglich einen Anstieg mit 15 mbarn/eV. Eine Resonanz bei 9 eV ist also auf dieser Oberfläche in keinem Fall meßbar.

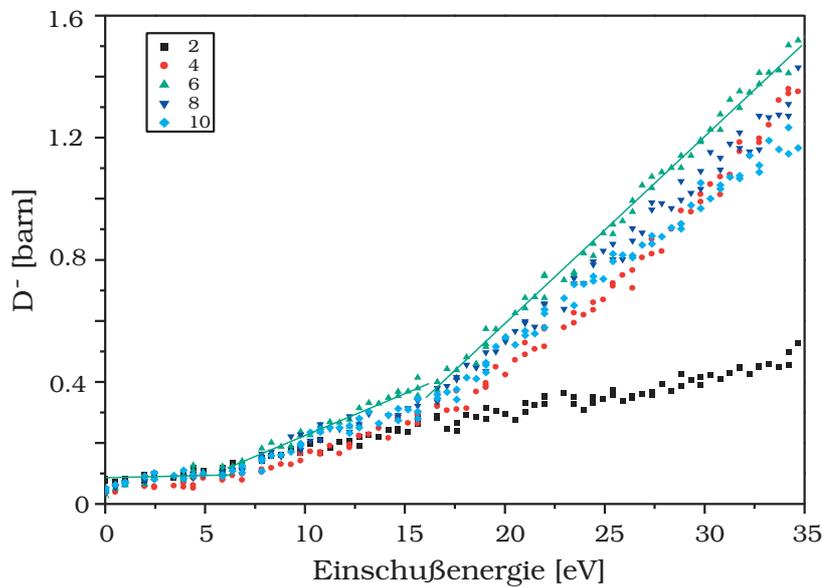


Abbildung 4.4. Die identische Messung wie in Abb. 4.1, allerdings auf einem Kristall mit n-Charakteristik. Niedereenergetische Ionen sind hier stark unterdrückt. Der Kurvenverlauf wird von zwei linearen Anstiegen dominiert

Anders als bei der Messung in Abb. 4.1 treten beim Experiment aus Abb. 4.4 auch scheinbar sehr hohe Ionenenergien bis über 30 eV auf. In Abb. 4.5 ist die Energieverteilung der negativen Ionen von der stickstoffdotierten Oberfläche gezeigt, wie sie durch Koordinatentransformation aus der Flugzeitdarstellung (Einsatz in Abb. 4.5) gewonnen werden kann. Dargestellt sind die Verteilungen für zwei Elektronenenergien: 32 eV (blau) und 4 eV (grün). Die Verteilung für die höhere Einschußenergie zeigt eine Doppelpeakstruktur. Neben einem relativ niedereenergetischen Anteil (wahrscheinlichste Energie 5.2 eV) erkennt man noch einen Anteil sehr hochenergetischer Teilchen (wahrscheinlichste Energie 15 eV). Diese Verteilung ist sehr breit und reicht bis 35 eV. Die maximale kinetische Energie liegt also bereits hier deutlich über der Anregungsenergie, was nur bei einem Zweielektronenprozess möglich wäre. Betrachtet man die grüne Kurve (Einschußenergie 4 eV) fällt auf, das auch in diesem Fall ein signifikantes Signal bei Flugzeiten von 2.2–2.7 μ s nachgewiesen wird. Transformiert man dieses Signal in die Energiedarstellung, wobei angenommen wird, daß es sich um Deuterium

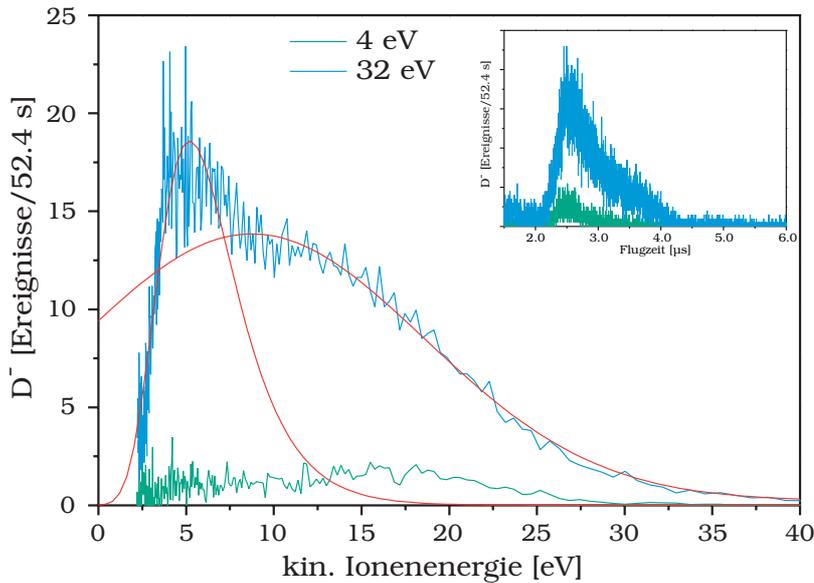


Abbildung 4.5. Energieverteilung der negativen Deuteriumionen von einer stickstoffdotierten Oberfläche für zwei Einschußenergien. Bereits bei 4 eV Anregungsenergie wird ein signifikantes Signal bei 2.2–2.7 μs Flugzeit gemessen. Da dies einer Ionenenergie von 10–22 eV entspricht, kann es sich nicht um Deuteriumionen handeln

(Masse 2) handelt, dann erhält man auch hier eine breite Verteilung mit Ionenenergien von 10–22 eV. Dieser Wert ist demnach 2.5–5.5 mal größer als die Anregungsenergie. Der niederenergetische Anteil der Verteilung verschwindet hingegen vollständig.

Dieses Ergebnis wird dahingehend interpretiert, daß es sich bei dem Signal im Flugzeitbereich von von 2.2–2.7 μs nicht um negative Deuteriumionen handelt. Im folgenden sollen zwei mögliche Ursachen des Signals kurz bewertet werden: Aufladungseffekte der Oberfläche können aufgrund der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse ausgeschlossen werden. Die Aufladung des Kristalls würde zu einer Verschiebung der Potentialverhältnisse und damit zu einer Nachbeschleunigung der Ionen führen. Da diese Felder mit der akkumulierten Ladungsmenge zeitlich fluktuieren, wären die gemessenen Ausbeuten und kinetischen Energien nicht konstant. Nimmt man an, daß sich eine Verunreinigung aus Wasserstoff auf der Oberfläche befindet, würde sich die kinetische Energie im fraglichen Bereich auf 3.2–6 eV reduzieren. Dieser Wert übersteigt weiterhin die Einschußenergie von 4 eV. In Verbindung mit einem Zwei-Elektronenprozess oder einem systematischen Fehler aufgrund von Austrittsenergieunterschieden von 1–2 eV ist die Wasserstoffdesorption jedoch denkbar. In diesem Fall würde die Ausbeute der Wasserstoffionen nicht in der gleichen Weise mit der Elektronenenergie skalieren wie die der Deuteriumionen, was auf eine geänderte chemische Umgebung hindeutet. Am wahrscheinlichsten ist hier eine Verunreinigung mit Kohlenwasserstoffen oder Wasser. Jedoch konnte die Desorption von Sauerstoff- und Kohlenstoffionen von dem verwendeten Kristall nicht nachgewiesen werden. Wie in Abschn. 4.3 noch gezeigt wird, zeigt die Flugzeit- und Energieverteilung positiver Deuteriumionen von der selben Oberfläche den fraglichen Anteil im Spektrum nicht. Da im Experiment keine Massen- bzw.

Impulsanalyse implementiert ist, kann derzeit keine abschließende Aussage über die Ereignisse im Flugzeitbereich von 2.2 bis 2.7 μs gemacht werden.

Abbildung 4.6 zeigt die Energieverteilung, wie sie vom gleichen Kristall mit dem dispersiven Analysator gemessen wurde. Das Adsorbat ist in diesem Fall Wasserstoff. Die Messung erfolgte bei 300 eV Einschubenergie. Auf der x-Achse ist die kinetische Energie der nachgewiesenen Teilchen aufgetragen wie sie aus der Feldstärke des Analysators bestimmt wurde. Auf der y-Achse sind verschiedene Flugzeitintervalle von jeweils 1.2 μs Breite gezeigt. Negative Wasserstoffionen verteilen sich auf zwei Intervalle, von

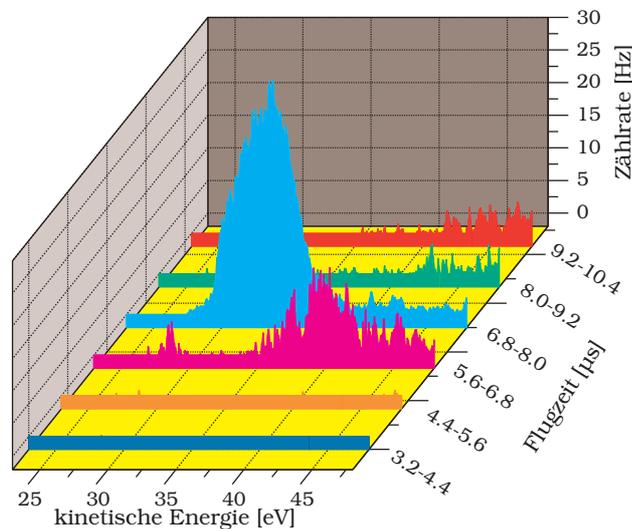


Abbildung 4.6. Kinetische Energie negativer Teilchen für unterschiedliche Flugzeitintervalle. Negative Wasserstoffionen werden von 5.6–6.8 μs und von 6.8–8.0 μs nachgewiesen

5.6–6.8 μs und von 6.8–8.0 μs . Die Ionen mit der höheren Energie zeigen dabei die kürzere Flugzeit. Die gemessene Zeit entspricht der aus Masse und Beschleunigungsspannung aus Gl. 3.2 errechneten Flugzeit der Ionen. Ferner wurde wiederum nachgewiesen, daß die Zählrate verschwindet, wenn der Diamant über 1280 K geheizt wird. Für Flugzeiten über 8.0 μs wird etwas Untergrundzählrate nachgewiesen da die Pulsformung der Elektronenkanone leichte Mängel zeigte. In Abb. 4.7 ist nochmals die gesamte Verteilungsfunktion negativer Wasserstoffionen aus obiger Messung gezeigt, d.h. die Zählrate mit einem Flugzeitfenster von 5.6–8.0 μs . Die Verteilung weist ein Maximum (wahrscheinlichste Energie) bei 7.6 eV und eine maximale kinetische Energie von 16 eV auf. Die Halbwertsbreite beträgt 7.3 eV.

Die Messung mit dem dispersiven Analysator bestätigt also qualitativ die hohe Energie der negativen Ionen nach Desorption vom stickstoffdotierten Diamant. Quantitativ besteht allerdings eine Abweichung der wahrscheinlichsten Energie der Deuteriumionen von 5.5 eV bei Messung mit der Flugzeitmethode und der Energie der

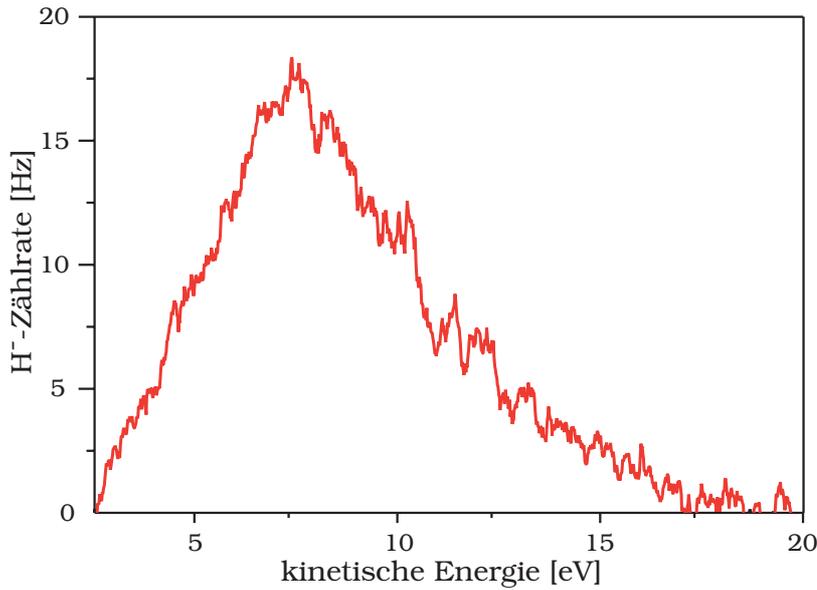


Abbildung 4.7. Energieverteilung der negativen Wasserstoffionen von stickstoffdotiertem Diamant. Gezeigt sind alle Teilchen aus Abb. 4.6, welche eine Flugzeit von 5.6–8.0 μ s aufweisen

Wasserstoffionen von 7.6 eV bei Messung mit dem Analysator. Die Diskrepanz zwischen den beiden Messungen kann derzeit nicht exakt erklärt werden. Auszuschließen ist ein Isotopeneffekt zwischen Wasserstoff und Deuterium. Die Ionenenergie E_{kin} , wie sie in Gl. 4.5 und [53] gegeben ist, skaliert mit der Masse der beteiligten Atome mit

$$E_{\text{kin}} = (1 - \alpha) \cdot (E_i - E_b + E_{\text{H}^-} + \chi + E_\pi) \quad (4.1)$$

Dabei bezeichnet α das Massenverhältnis zwischen dem desorbierten Teilchen und dem verbleibenden Atom:

$$\alpha_{\text{D,H}} = \frac{m_{\text{D,H}}}{m_{\text{C}}} \quad (4.2)$$

Dabei wird vom ungünstigsten Fall ausgegangen, daß der Rückstoßimpuls nur vom Bindungsatom aufgenommen wird und nicht vom gesamten Kristall. Im Falle von Deuterium bzw. Wasserstoff, welcher an einem Kohlenstoffatom gebunden ist, beträgt der Vorfaktor demnach 0.83 bzw. 0.92. Der Isotopeneffekt beträgt also höchstens 10 %.

An systematischen Fehlern existiert für die Flugzeitmethode möglicherweise eine Diskrepanz zwischen dem berechneten und dem tatsächlichen Zusammenhang zwischen Flugzeit und Energie. Denkbar sind auch Austrittsarbeitdifferenzen zwischen der Diamantprobe und den jeweiligen Detektoren der beiden Experimente. Dies kann auch durch eine veränderte Austrittsarbeit durch unterschiedliche Wasserstoffbedeckung des Kristalls verursacht sein.

4.2.3 Diskussion

Modellbildung der stimulierten Desorption Auf allen untersuchten Oberflächen sind die Wirkungsquerschnitte für die Desorption negativer Wasserstoffionen auffallend klein. Geht man davon aus, daß typische elektronische Anregungsquerschnitte in der Größenordnung von 10^{-17} cm^2 liegen, dann bedeutet dies, daß nur $10^{-6} - 10^{-7}$ aller primären elektronischen Anregungen zur Desorption eines negativen Ions führen.

Eine mögliches Modell, welches die kleinen Wirkungsquerschnitte erklären kann, besteht in der Annahme, daß die stimulierte Desorption der Ionen vorrangig aus Defektzuständen der Oberfläche erfolgt. Häufig weisen Defekte einen erhöhten Wirkungsquerschnitt für die Desorption auf, da die Propagation der Elektronenwelle aus dem Defekt in das Volumen behindert ist. Somit bleibt die Anregung an Defekten länger lokalisiert.

Aber auch der umgekehrte Zusammenhang ist denkbar: Defektzustände in Halbleitern führen häufig zu tiefen Störstellen in der Bandlücke. Solche Störstellen bilden Zentren für den Einfang und die Rekombination von Nichtgleichgewichts-Ladungsträgern. Damit wird die Lebensdauer der Anregung verkürzt.

In der Vergangenheit wurden durch Photoelektronenspektroskopie mit Photonenenergien von 2.8–6.0 eV auf Diamant graphitische Bereiche mit einer Größenausdehnung von wenigen Nanometern nachgewiesen. Diese Bereiche nehmen weniger als 1 % der Diamantoberfläche ein [51]. Der Nachweis dieser Defektzustände gelang auf einer Einkristalloberfläche, welche der hier verwendeten in der Qualität entspricht und die in gleicher Weise im Wasserstoffplasma präpariert wurde. Sollte die stimulierte Desorption an reinen Diamantoberflächen unterdrückt sein und ausschließlich aus diesen Defekten erfolgen, würde die gemessene Defektdichte bei weitem ausreichen um die beobachteten Wirkungsquerschnitte zu erklären. Zum Test dieser Hypothese müßten Vergleichsmessungen auf einem Diamant mit größerer Defektdichte durchgeführt werden um die Abhängigkeit des Wirkungsquerschnitts von der Defektdichte zu bestimmen.

Auch wenn die vorgestellten Messungen nicht durch den Einfluß von Defekten dominiert werden, kann die Größe der gemessenen Wirkungsquerschnitte gut erklärt werden.

Der Wirkungsquerschnitt σ_{ion} für die Ionendesorption ist im MGR-Modell (Abschn. 2.3.1) durch das Produkt des elektronischen Anregungsquerschnitts σ^* und der Entkommwahrscheinlichkeit P des Ions gegeben:

$$\sigma_{\text{ion}} = \sigma^* \cdot P \quad (4.3)$$

Ein kleiner Wirkungsquerschnitt kann sich demnach aus einer kleinen Entkommwahrscheinlichkeit ergeben, welche durch die schnelle Delokalisierung der Anregung verur-

sacht wird oder durch einen kleinen Ionisierungsquerschnitt derjenigen Anregungen, welche in ein negatives Ion zerfallen. Im ersten Fall kann das gebundene Teilchen auf dem repulsiven Potential nicht genug Energie gewinnen, ehe sich erneut ein bindendes Potential einstellt und das Atom wieder eingefangen wird (Abb. 2.5). Ist dieser Mechanismus wirksam, dann sollte sich ein starker Isotopeneffekt einstellen: Ein leichteres Adsorbatteilchen wird auf dem repulsiven Potential stärker beschleunigt und hat während der Lebensdauer der Anregung bereits einen größeren Energiegewinn erzielt. Damit wird es möglich, die neu entstandene Energiebarriere zu überwinden und die Entkommwahrscheinlichkeit steigt stark an. Es wurde gezeigt, daß das Verhältnis der Entkommwahrscheinlichkeiten für zwei verschiedene Massen der folgenden Beziehung unterliegt [33]:

$$P_{m1} = P_{m2} \sqrt{m_1/m_2} \quad (4.4)$$

Aus der in Abb. 4.7 dargestellten Messung kann ein Wirkungsquerschnitt der H^- -Desorption von 70 barn abgeschätzt werden. Bei der selben Elektronenenergie von 300 eV wurde mit der Flugzeitmethode ein Wirkungsquerschnitt von 35 barn für die Desorption negativer Deuteriumionen gemessen (Abb. 4.2). Unter dem Vorbehalt eines größeren Fehlers würde der Isotopeneffekt demnach nur einen Faktor zwei betragen. Mit Gl. 4.4 und 4.3 errechnen sich die Entkommwahrscheinlichkeiten dann zu

$$P_{m1} = \frac{1}{2}$$

$$P_{m2} = \frac{1}{4}$$

Der Ionisierungsquerschnitt σ^* der Anregung liegt demnach bei $1.4 \times 10^{-22} \text{ cm}^2$. Dies bedeutet, daß der schnelle Zerfall eines repulsiven Zustands der Diamant-Wasserstoffbindung nicht der primär begrenzende Faktor des Wirkungsquerschnitts ist.

Zur Erklärung des kleinen elektronischen Anregungsquerschnitts wird das folgende Modell herangezogen: In Abb. 4.8 ist auf der linken Seite das Bänderschema des bordotierten Diamanten dargestellt. An der Oberfläche (rechte Seite in Abb. 4.8) sind besetzte und unbesetzte Oberflächenzustände schematisiert, so wie sie bereits in Abschn. 2.2 diskutiert wurden. Elektronen aus dem Vakuum treffen auf den Diamant auf und werden in hochliegende Leitungsbandzustände eingefangen. Von dort können sie entweder in das Bandminimum thermalisieren (Pfad 1 in Abb. 4.8) oder direkt in den antibindenden, lokalisierten Oberflächenzustand eingefangen werden (2). Die Besetzung dieses Zustands kann somit den ersten Schritt eines dissoziativen Elektronenattachments darstellen (Abschn. 2.3.2). Ein thermalisiertes Elektron kann auf Grund der

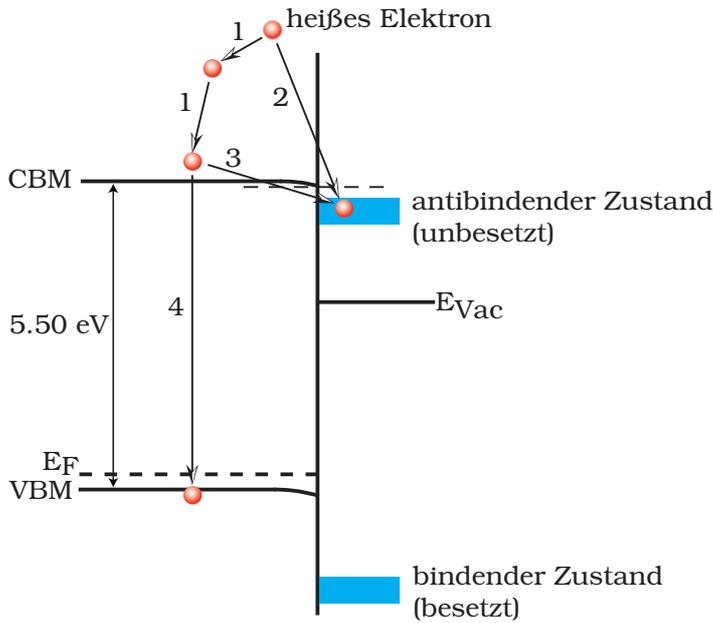


Abbildung 4.8. Ein mögliches Modell zur Desorption niederenergetischer Ionen. Elektronen aus dem Leitungsband besetzen antibindende Oberflächenzustände (2 und 3). Dabei übertragen sie unterschiedlich viel Energie auf das Ion. Nur der Einfang heißer Elektronen führt zur Desorption von Anionen

Überschneidung des Oberflächenzustands mit dem Band ebenfalls aus dem Bandminimum in den lokalisierten Zustand transferiert werden (3). Dabei ist der Energieübertrag auf den Oberflächenkomplex jedoch geringer. Betrachtet man nur die Endzustände der Desorption, so sieht die Energieerhaltung für diesen Prozess nach Gl. 2.3 folgendermaßen aus: Zur Desorption muß die Bindungsenergie $E_b = 4.3 \text{ eV}$ des Wasserstoffatoms auf der Diamantoberfläche aufgebracht werden. Dazu steht die Elektronenaffinität χ des Diamant und des negativen Ions E_{H^-} zur Verfügung. Weiterhin wird bei der Desorption eine π -Bindung an der Oberfläche gebildet. Dieser Prozess ist ebenfalls exotherm [24]. Also lautet die notwendige Bedingung für Energieerhaltung:

$$E_b \leq E_{H^-} + \chi + E_\pi + E_i \quad (4.5)$$

$$E_b \leq 0.75 \text{ eV} + 1.2 \text{ eV} + 0.91 \text{ eV} + E_i \quad (4.6)$$

Wie man leicht erkennt, liegt der fehlende Energiebetrag E_i je nach Elektronenaffinität des Kristalls zwischen 1.5–3.0 eV. Der niedrigere Wert gilt dabei für einen bordotierten Diamant mit vollständiger Wasserstoffbedeckung. Diese Schwelle zeigt, daß nur mit heißen Elektronen (Pfad 2) die Desorption eines negativen Ions möglich ist. Nachdem die Elektronen in das Bandminimum thermalisiert sind, können evtl. noch neutrale Wasserstoffatome desorbieren (Abschn. 4.4). Da die Elektronen aber schnell von angeregten Zuständen in das Bandminimum fallen, ist der Wirkungsquerschnitt für die Desorption negativer Ionen vergleichsweise klein.

Anwendung auf die Ergebnisse Im folgenden werden die in den vorhergehenden Abschnitten vorgestellten Messungen mithilfe des soeben entwickelten Modells interpretiert. Einige der dargestellten Ergebnisse bieten dabei Raum für weitere Experimente und Modellierung.

Nach Gl. 4.6 wird auf bordotiertem Diamant unter Berücksichtigung der Austrittsenergie von ca. 1.5 eV (Abschn. 3.2.4) bei vollständiger Absättigung der freien Bindungen die Einsatzschwelle der H^- -Desorption bei einer Kathodenspannung von ca. 3 eV erwartet. Dieser Wert stimmt hervorragend mit der Messung aus Abb. 4.1 überein: Bei einer angelegten Potentialdifferenz von 3 V zwischen Elektronenkanone und Diamantoberfläche werden negative Wasserstoffionen mit 1–2 eV kinetischer Energie nachgewiesen. Ionen in diesem Energiebereich zeigen zwei lineare Anstiege des Wirkungsquerschnitts: Bei zunehmender Einschubenergie (3–5 eV) ist der beschriebene Desorptionsprozess auch dann noch möglich, wenn das angeregte Elektron vorher einen Energieverlust im Leitungsband erlitten hat. Die Besetzung der Zustände in ausreichendem energetischen Abstand nimmt dadurch zu. Ab 5.5 eV steigt der Wirkungsquerschnitt steil an; eventuell werden in diesem Energiebereich zusätzliche Zustände energetisch zugänglich. Im Kontrast dazu stehen die differentiellen Wirkungsquerschnitte der Ionen mit größeren kinetischen Energien. Die Kurvenverläufe aus Abb. 4.1 zeigen für Ionenenergien von 4–10 eV eine Resonanz bei Einschubenergien um 9 eV. Eine solche Resonanz ist aus ESD-Experimenten an gasförmigen und kondensierten Kohlenwasserstoffen bekannt [52, 53] und wurde kürzlich auch bei der stimulierten Desorption negativer Wasserstoffionen von polykristallinen Diamantschichten beschrieben [54]. Demnach kann die Emission eines negativen Wasserstoffions in diesem Fall einem dissoziativen Elektronenattachement zugeschrieben werden. Da keine Unterstruktur der Resonanz zwischen 6.5 und 11.5 eV aufgelöst werden kann, tragen mehrere, sich überlappende Zustände im Franck-Condon-Bereich zur Desorption bei. Diese Annahme wird bei der Desorption positiver Ionen in Abschn. 4.3 bestätigt.

Alle differentiellen Wirkungsquerschnitte in Abb. 4.1 zeigen einen linearen Anstieg für Einschubenergien größer als 14 eV. Die mittlere Ionisierungsenergie zur Bildung eines Elektron-Lochpaares in einem Halbleiter liegt um ca. einen Faktor 2.7 über der minimalen Energie (gegeben durch die Bandlücke). Die Anregung eines Elektrons aus dem Valenzbandmaximum in das Leitungsbandminimum ist phasenraumunterdrückt; für höhere Energien werden weitere Zustände zugänglich (Abb. 2.4). Für einen Diamantkristall liegt die mittlere Ionisierungsenergie demnach bei ca. 14.5 eV. Der lineare Anstieg des Wirkungsquerschnitts ab einer Einschubenergie von 14 eV kann also mit dem Einfluß von Sekundärelektronen im Leitungsband in Einklang gebracht werden. Durch die nach unten gerichtete Bandverbiegung (0.4 eV) können diese Elektronen leicht an die Oberfläche transferiert werden und mit dem Adsorbat in Wechselwirkung

treten. Da dieser Anstieg für alle Ionenenergien beobachtet wird, sind alle in diesem Energiebereich relevanten repulsiven Zustände der Anregung mit Sekundärelektronen zugänglich. Im Fall der Stickstoffdotierung wird der lineare Anstieg erst bei Einschußenergien ab 16 eV beobachtet. Diese Erhöhung steht mit der aufwärtsgerichteten Bandverbiegung (1.7 eV) des Diamant in Einklang. Möglicherweise entsteht so eine zusätzliche Barriere für den Elektronentransfer vom Volumen zur Oberfläche.

Auffällig ist die unterschiedliche Energieverteilung der Ionen, die stark von der Dotierung des Substrats abhängt.

Aus der Messung an der bordotierten Diamantoberfläche wurde eine wahrscheinlichste Energie von 1.8 eV und eine maximale Energie von 6 eV bestimmt (Abb. 4.3).

Mit dem gleichen Aufbau wurde bei Stickstoffdotierung des Diamant eine deutlich höhere kinetische Energie gemessen: Die Verteilungsfunktion zeigt eine wahrscheinlichste Energie von 5.2 eV (Abb. 4.5). Die Breite wird mit 8–9 eV abgeschätzt. Die maximale kinetische Energie kann aus dieser Messung auf Grund des großen Untergrundes allerdings nicht bestimmt werden (Abb. 4.5). Diese hohe kinetische Energie wurde bei Experimenten mit dem dispersiven Analysator prinzipiell bestätigt.

Mit einer Untergrenze von 5.2 eV liegt die wahrscheinlichste Energie negativer Deuteriumionen nach der Desorption von der n-leitenden Oberfläche demnach mindestens um einen Faktor drei höher, verglichen mit der Desorption von p-leitendem Diamant. Dieser Effekt kann nicht allein durch Austrittsarbeitdifferenzen bewirkt werden, da die Austrittsarbeit des bordotierten Diamant 2.85 eV und die des stickstoffdotierten Diamant 3.1 eV beträgt (Abschn. 2.1).

Aus der wahrscheinlichsten Energie kann entnommen werden, daß der Bereich größter Dichte der repulsiven Zustände im Falle der n-Dotierung einen größeren energetischen Abstand zum Fermi-niveau aufweist. Damit wird auch die erhöhte Schwellenenergie (Abb. 4.4) erklärbar, ab der die Ionendesorption einsetzt. Die Verbreiterung der gemessenen Verteilungsfunktion zeigt an, daß auf stickstoffdotierten Oberflächen eine größere Anzahl sich überlappender Zustände im Franck-Condon-Bereich zur Desorption beiträgt als auf p-dotierten Kristallen. Die letztgültige Erklärung dieses Verhaltens ist noch nicht gefunden und bedarf weitergehender Experimente, welche eine präzise Bestimmung des angeregten Zustands erlauben (Kap. 6).

Vergleich der Ergebnisse mit der Literatur Kürzlich wurden Experimente zur stimulierten Desorption negativer Wasserstoffionen von CVD-Diamantschichten bei Anregungsenergien von 5–50 eV veröffentlicht [54]. Der Nachweis der desorbierten Teilchen erfolgte mit einem Quadrupolmassenspektrometer und einem sphärischen Analysator. Durch die kleine Akzeptanz ist die Zählratenstatistik, wie bereits in Kap. 3.2 dargestellt, um einige Größenordnungen niedriger. Es konnte keine Desorption nieder-

energetischer, negativer Wasserstoffionen unterhalb einer Einschußenergie von 7 eV beobachtet werden. Es kann davon ausgegangen werden, daß solch kleine Wirkungsquerschnitte, wie sie in Abb. 4.1 gezeigt sind, unterhalb der Nachweisgrenze des verwendeten Aufbaus liegen. Weiterhin wird eine Resonanz bei 22 eV beschrieben, welche ebenfalls nicht reproduziert werden konnte. Die Autoren legen dar, daß diese Resonanz auf den identischen Anregungen beruht, welche auch bei 9 eV Einschußenergie ein Maximum im Wirkungsquerschnitt hervorrufen. Allerdings erfolgt die Anregung, nachdem der einfallende Primärstrahl einen Energieverlust von 13 eV im Volumen erlitten hat. Das dieser Effekt auf keiner der verwendeten Einkristalloberflächen beobachtet werden konnte, kann mehrere Ursachen haben. Die in [54] untersuchten, heteroepitaktischen Diamantschichten weisen eine große Zahl von Korngrenzen auf. Man kann davon ausgehen, daß Wasserstoff, welcher an solchen Zuständen adsorbiert ist, ein anderes Verhalten bei der Desorption zeigt. Die hier verwendeten Einkristalle sind hingegen frei von solchen Defekten. Darüber hinaus wird die Dotierung der verwendeten Diamantschichten von den Autoren nicht angegeben. Die oben dargestellten Ergebnisse zeigen jedoch deutlich, daß die Dotierung einen erheblichen Einfluß auf die Desorption ausübt. In beiden Experimenten wurde ein linearer Anstieg des Wirkungsquerschnitts für Anregungsenergien ab 14 eV beobachtet. In [54] wird dieser Anstieg ohne weitere Begründung einer dipolaren Dissoziation (Abschn. 2.3.3) zugeordnet. Es ist aber nicht auszuschließen, daß die Emission negativer Wasserstoffionen nur auf dissoziativem Attachment beruht, wobei die zugehörigen elektronischen Anregungen bei hohen Einschußenergien durch Sekundärelektronen besetzt werden. Eine entgeltliche Klärung wird erst möglich, wenn der angeregte Zustand exakt definiert werden kann, z.B. durch die Verwendung von Synchrotronstrahlung.

4.3 Wirkungsquerschnitte positiver Ionen

4.3.1 stickstoffhaltiger Diamant

Die Desorption positiver Wasserstoffionen nach Valenzanregung wurde am stickstoffdotierten Diamant mit dem Flugzeitexperiment untersucht. In Abb. 4.10 sind die differentiellen Wirkungsquerschnitte für dieselben kinetischen Energien dargestellt wie bereits in Abschn. 4.2. Wie auch die Energieverteilung in Abb. 4.11 zeigt, weisen die niederenergetischen Ionen mit 1–2 eV den größten Wirkungsquerschnitt auf. Der Kurvenverlauf des differentiellen Wirkungsquerschnitts zeigt kein signifikantes Ionensignal bis zu einer Anregungsenergie von 16.4 eV. Oberhalb der Einsatzschwelle steigt der Querschnitt linear mit 16.5 mbarn/eV an. Für Ionen im Energiebereich von 3–4 eV ändert sich am qualitativen Verlauf nichts. Die Desorption startet jedoch erst bei ei-

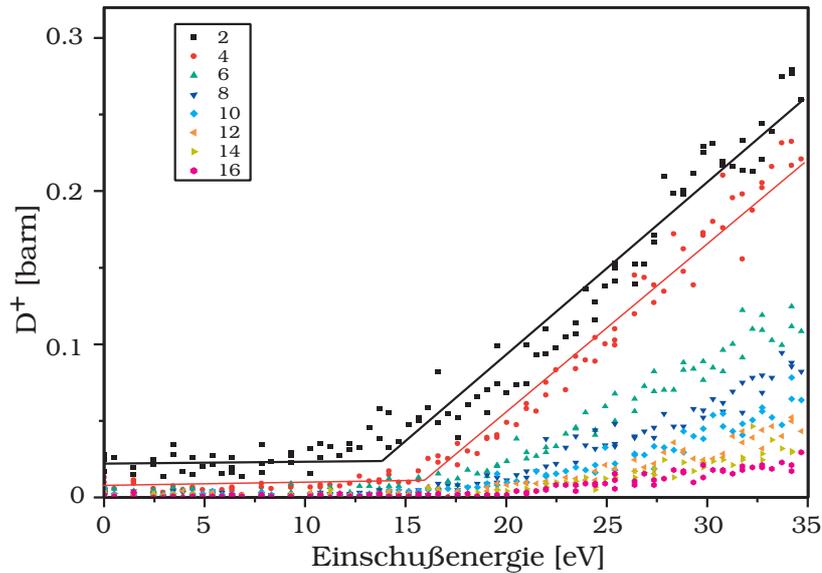


Abbildung 4.9. Differentialer Wirkungsquerschnitt positiver Deuteriumionen in Abhängigkeit der Anregungsenergie. Die Messung erfolgte auf dem n-leitfähigen Kristall. Niederenergetische Ionen zeigen den grössten Wirkungsquerschnitt.

ner höheren Anregungsenergie (16,8 eV) und die Steigung, mit welcher der Wirkungsquerschnitt oberhalb der Schwelle ansteigt wird flacher (15,4 mbarn/eV). Diese beiden Effekte setzen sich mindestens bis zu einer kinetischen Ionenenergie von 14 eV fort.

Der lineare Anstieg der differentiellen Wirkungsquerschnitte bleibt auch bei weiter steigender Einschussenergie bis mindestens 97 eV erhalten. (Abb. 4.10). Daraus folgt wiederum, wie bereits bei der Desorption negativer Ionen, daß die Anregung der repulsiven Zustände in diesem Energiebereich durch Sekundärelektronen aus dem Leitungsband erfolgt.

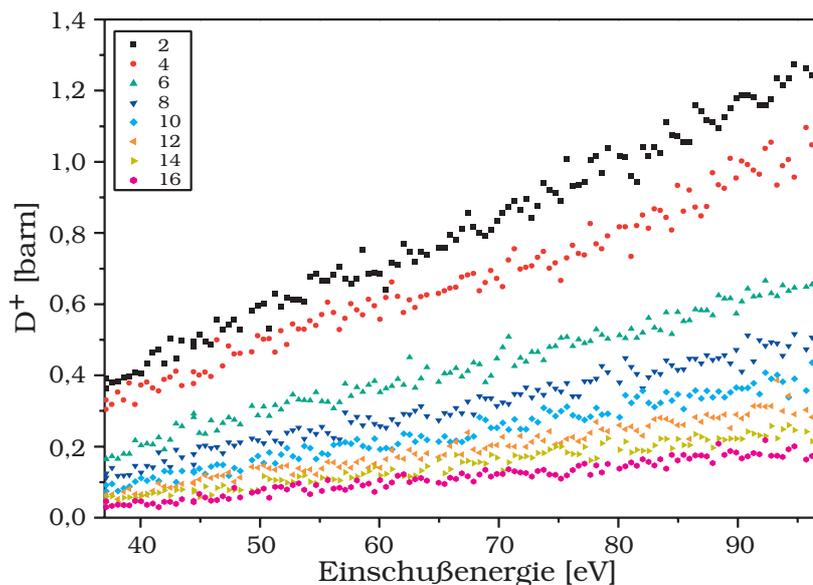


Abbildung 4.10. Kurven gleicher kinetischer Energie positiver Deuteriumionen in Abhängigkeit der Anregungsenergie. Die Messung erfolgte wie in Abb. 4.9 auf dem n-leitfähigen Kristall. Der Energiebereich reicht von 37–97 eV. Die Wirkungsquerschnitte steigen linear an

In Abb. 4.11 ist die Energieverteilung der positiven Ionen dargestellt. Die Anregung erfolgte in diesem Fall mit 50 eV Elektronen. Die wahrscheinlichste kinetische Energie beträgt 1.2 eV. Die Halbwertsbreite der Kurve liegt bei 1.4 eV. Damit ist die kinetische Energie der positiven Ionen einen Faktor 5 niedriger als die der negativ desorbierten Teilchen unter den gleichen Bedingungen. Die maximale kinetische Energie beträgt 8–9 eV. Die Messung zeigt demnach keinen Untergrund bei Flugzeiten zwischen 2.2–2.7 μs , wie er beim Nachweis negativer Deuteriumionen beobachtet wurde.

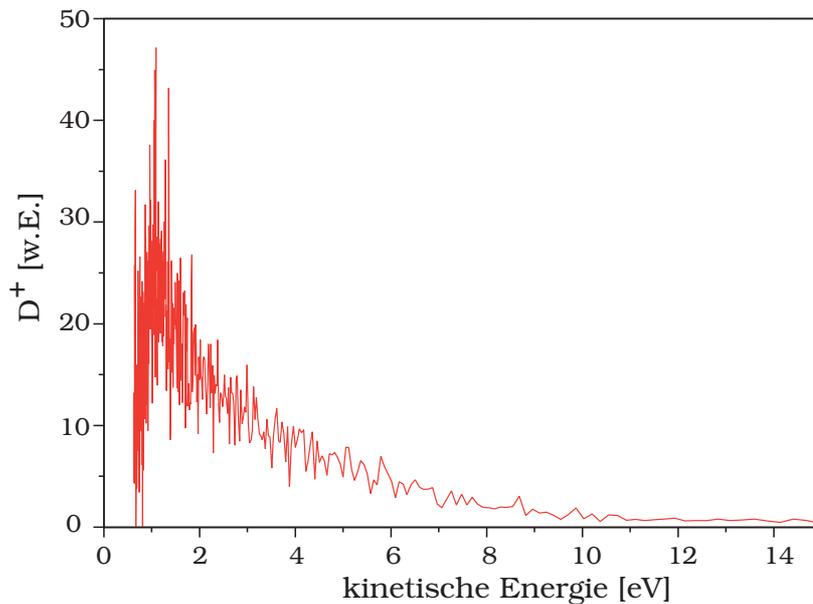


Abbildung 4.11. Energieverteilung der positiven Wasserstoffionen von stickstoffdotiertem Diamant. Im Gegensatz zur Desorption negativer Ionen von dieser Oberfläche tritt kein hochenergetischer Untergrund auf. Die wahrscheinlichste Energie liegt bei 1.2 eV

Aus den Messungen in Abb. 4.9 wurden durch lineare Regression der Meßdaten oberhalb und unterhalb der Einsatzschwelle die Schwellenenergie aus dem Schnittpunkt der beiden Geraden bestimmt. Trägt man die Schwellenenergie gegen die kinetische Energie der Ionen auf, so erhält man den in Abb. 4.12 dargestellten Verlauf. Die Kurve verläuft linear mit einer Steigung von 0.3 für Ionenenergien von 1–14 eV. Darüber ist ein flacherer Verlauf zu erkennen. Allerdings ist zu beachten, daß bei hohen Ionenenergien der Anstieg des Wirkungsquerschnitts mit der Elektronenenergie bereits sehr flach verläuft und deshalb die Einsatzschwelle nur mit größerem Fehler bestimmt werden kann.

Die Steigung der einzelnen Kurven in Abb. 4.9 nimmt mit zunehmender Ionenenergie rasch ab. In Abb. 4.13 ist die Steigung, mit welcher der differentielle Wirkungsquerschnitt $d\sigma/dE$ bei zunehmender Elektronenenergie ansteigt, gegen die kinetische Energie der Ionen aufgetragen. Die Daten lassen sich mit guter Übereinstimmung mit einem exponentiellen Abfall modellieren.

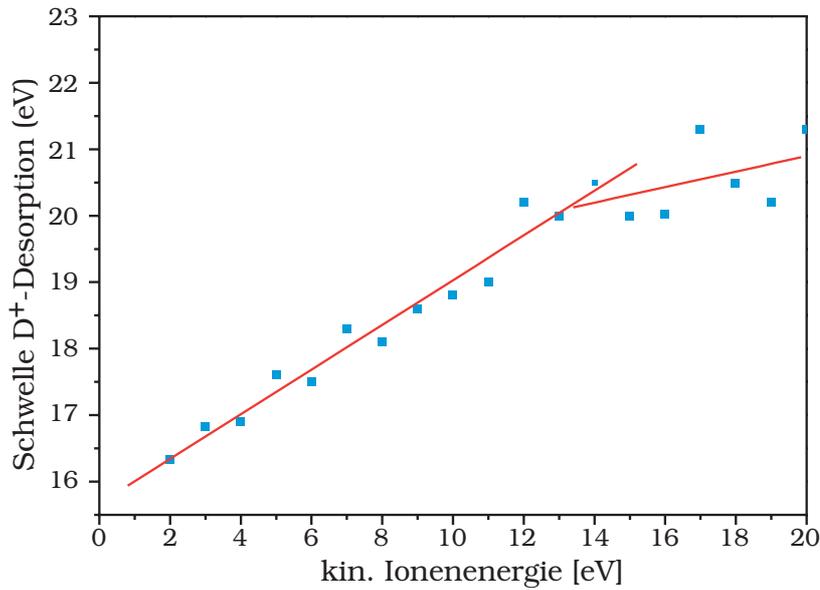


Abbildung 4.12. Einsatzschwelle der Desorption positiver Ionen. Die ansteigende Einsatzschwelle ist mit der endlichen Breite des Grundzustandswellenpakets erklärbar

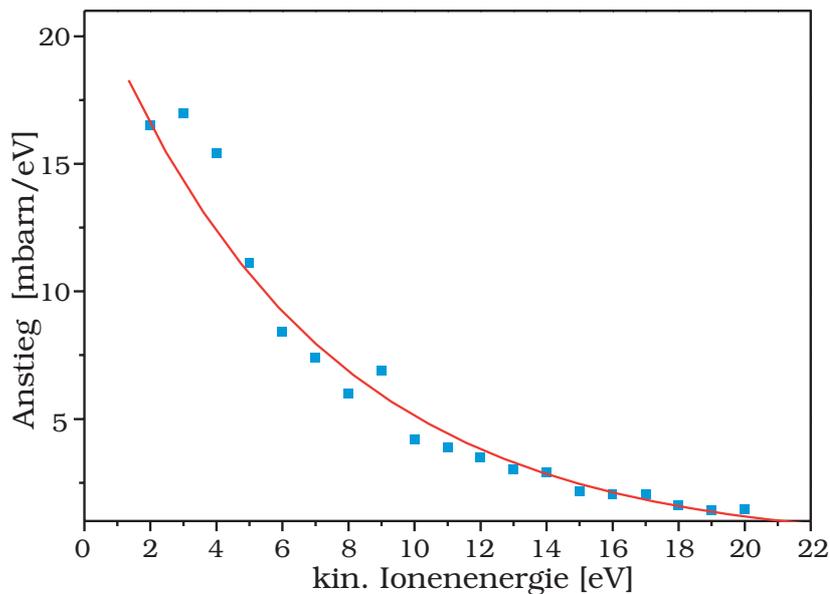


Abbildung 4.13. Steigung der differentiellen Wirkungsquerschnitte positiver Ionen aus Abb. 4.9 oberhalb der Einsatzschwelle. Mit zunehmender Ionenenergie nimmt die Steigung rasch ab

4.3.2 Diskussion

Ein an einer Oberfläche gebundenes Atom kann nur dann emittiert werden, wenn es vorher eine elektronische Anregung in einen repulsiven Endzustand erfahren hat. Durch die energetische Lage dieses Endzustands ist die kinetische Energie, welche das Teilchen bei der Emission ins Vakuum gewinnen kann, eindeutig festgelegt. Abbildung 4.11 zeigt eine kontinuierliche Verteilung auftretender kinetischer Energien. Somit muß auch ein Kontinuum repulsiver Endzustände mit stetig steigender Energie vorhanden sein. Zur Anregung eines energetisch höher gelegen Endzustands ist nach der Messung aus Abb. 4.12 eine höhere Elektronenenergie notwendig. Die kontinuierliche Verteilung der

auf tretenden kinetischen Energien scheint zunächst im Widerspruch mit den geforderten diskreten Energieniveaus auf atomarer Skala zu stehen.

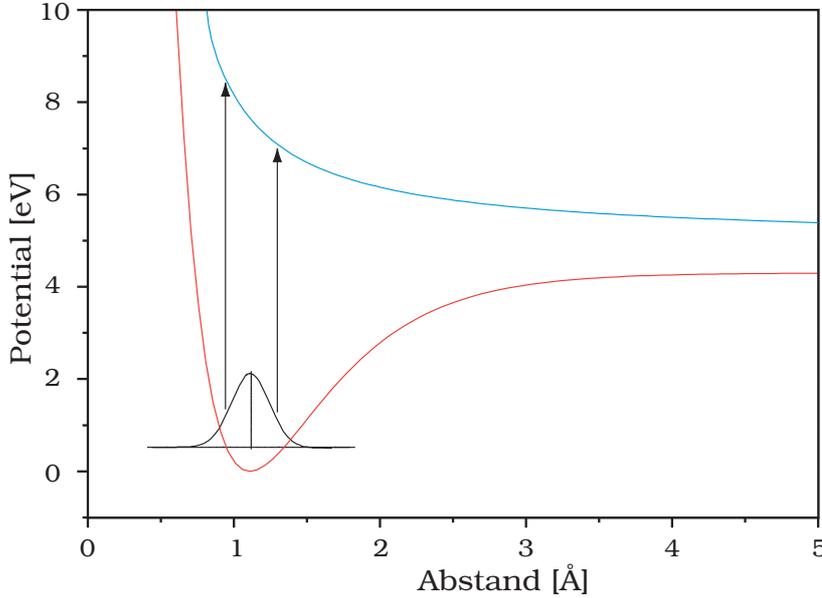


Abbildung 4.14. Denkbare Potential zur Erklärung der Meßwerte aus Abb. 4.12. Der Grundzustand der C-H-Bindung ist durch ein Morsepotential parametrisiert. Franck-Condon-Übergänge führen auf den repulsiven Endzustand. Durch die Breite des Grundzustands gibt es ein Kontinuum möglicher Übergänge mit steigender Energie

Eine Erklärung ergibt sich, indem die Breite des Grundzustands der C-H-Bindung berücksichtigt wird. Abbildung 4.14 zeigt das Potential des Grundzustands der C-H-Bindung, welches durch ein Morsepotential approximiert ist (rote Kurve). Die dargestellte Dissoziationsenergie entspricht 4.3 eV [24] und der Gleichgewichtsabstand 1.1 Å. Zur Bestimmung der Breite des Wellenpakets fehlt noch die Grundzustandsenergie E der C-H-Streckschwingung, welche mit High-Resolution-Electron-Energy-Loss-Spectroscopy (HREELS) gemessen werden kann. Der entsprechende Literaturwert ist $E = 359$ meV [24]. Zur Berechnung des Grundzustandswellenpaketes der Bindung ist der harmonische Oszillator eine üblicherweise angewandte Näherung mit ausreichender Genauigkeit. Die entsprechende Lösung Ψ_0 lautet dann:

$$\Psi_0 = \sqrt{\frac{2mE}{\pi\hbar^2}} \cdot e^{\frac{1}{2} \cdot x^2 \cdot \frac{2mE}{\hbar^2}} \quad (4.7)$$

wobei m die reduzierte Masse des Oszillators ist. Die Halbwertsbreite dieses Wellenpaketes ist somit 0.5 Å. Franck-Condon-Übergänge sind nun nicht nur aus einem scharf definierten Grundzustand möglich sondern an vielen Stellen innerhalb der gegebenen Breite. Setzt man für die beiden extremen Übergänge (maximale und minimale Entfernung) die größte bzw. kleinste kinetische Ionenenergie ein, so erhält man eine Steigung des angeregten Zustands von 30 eV/Å. Dieser Wert erscheint realistisch, muß jedoch noch durch Berechnung der angeregten Zustände der Wasserstoff-/Diamantbindung

bestätigt werden. Solche Rechnungen mittels Dichtefunktionaltheorie werden derzeit durchgeführt [55].

Der Anstieg der differentiellen Wirkungsquerschnitte mit der Anregungsenergie in Abb. 4.9 und 4.10 nimmt mit zunehmender kinetischer Energie ab. Das bedeutet, dass nach Anregung des Systems mit einem hochenergetischen Elektron die Emission eines niederenergetischen Ions wahrscheinlicher ist als die Desorption eines hochenergetischen Ions. Die Besetzung der zugehörigen, hochenergetischen Zustände an der Oberfläche ist demnach entsprechend klein. Dafür ist folgende Ursache denkbar: Die Anregung erfolgt durch Sekundärelektronen, welche im Festkörper thermalisiert sind. Nur ein kleiner Teil der Elektronen weist also eine ausreichende Energie auf, um die hochangeregten Zustände zu besetzen.

Der Gesamtwirkungsquerschnitt für die Desorption positiver Ionen liegt für Anregungsenergien oberhalb von 20 eV ca. einen Faktor 5 unter dem Wirkungsquerschnitt für die Desorption negativer Ionen. Dieses Verhältnis der Wirkungsquerschnitte zeichnet den Diamant gegenüber den meisten anderen Targetmaterialien, insbesondere Metallen, aus. Aufgrund der großen unbesetzten Zustandsdichte im Substrat kann ein am Adsorbat lokalisiertes Elektron sehr schnell in das Metall dissipieren. Bei einer Diamantoberfläche mit negativer Elektronenaffinität liegen dagegen die unbesetzten Zustände oberhalb des Vakuumniveaus und damit auch höher als die lokalisierten Zustände am Adsorbat. Der Transfer zurück in das Adsorbat ist also energetisch unterdrückt.

4.4 Totaler Wirkungsquerschnitt der Wasserstoffdesorption

Der direkte Nachweis der Neutralteilchendesorption ist mit den vorgestellten Experimenten nicht möglich. Allerdings kann über die zeitliche Abnahme der Ionen-desorptionsrate unter konstantem Elektronenbeschuss die Gesamtdesorption bestimmt werden. Wird der bekannte Anteil der Ionen von der Gesamtdesorption abgezogen, so erhält man die Anzahl der neutral desorbierten Teilchen.

In Abb. 4.15 ist die Zählrate negativer Ionen gegen die Zeit aufgetragen. Die Messung erfolgte mit 3.5 nA mittlerem Elektronenstrom bei 37 eV Anregungsenergie. Der Ionenstrom nimmt unter diesen Bedingungen exponentiell ab. Die Beschreibung dieser Abnahme ist äquivalent zu einem Streuprozess: Die Übergangsrate der gebundenen Wasserstoffatome dN/dt entspricht dem Produkt aus der vorhandenen Flächenbelegung N/A , dem totalen Wirkungsquerschnitt σ_{tot} und dem einfallenden Elektronenstrom I_e :

$$\frac{dN}{dt} = \frac{N}{A} \cdot I_e \cdot \sigma_{\text{tot}} \quad (4.8)$$

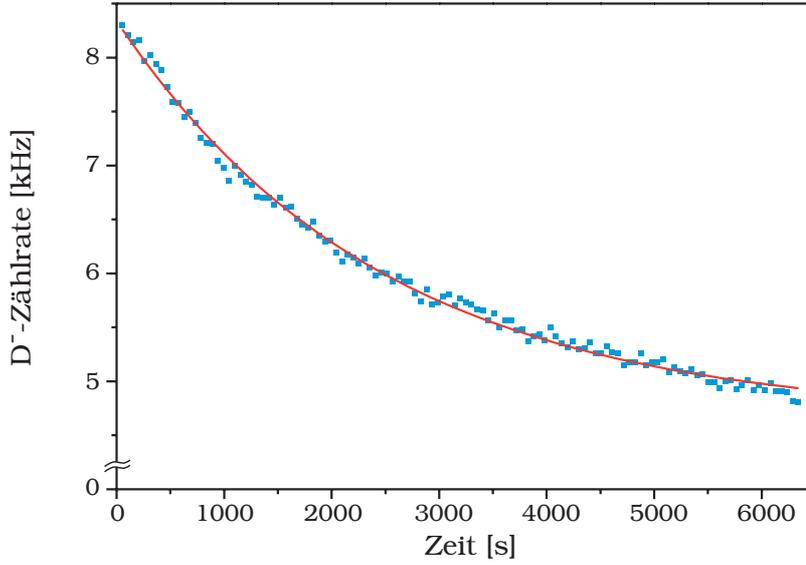


Abbildung 4.15. Zählrate negativer Ionen unter konstantem Elektronenbeschuss. Die Desorption wurde mit 3,5 nA Elektronenstrom bei 37 eV Anregungsenergie durchgeführt. Der Ionenstrom nimmt exponentiell mit der Zeit ab

Unter der Voraussetzung, daß der Wirkungsquerschnitt von der Bedeckung unabhängig ist, folgt aus Gl. 4.8 durch Integration ein exponentieller Verlauf:

$$I_{H^-}(t) = I_0 \cdot e^{-\frac{I_e \cdot \sigma_{\text{tot}}}{A \cdot e} \cdot t} := I_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (4.9)$$

wobei I_{H^-} den zeitliche Verlauf des Ionenstroms bzw. der Zählrate darstellt und e die Elementarladung. Falls Wiederbedeckung aus dem Restgas auftritt, wird die Asymptote der Funktion 4.9 nicht mit der Zeitachse zusammenfallen, sondern ein höheres Niveau erreichen [2]. Der totale Wirkungsquerschnitt σ_{tot} kann in jedem Fall aus der Zeitkonstante des exponentiellen Abfalls errechnet werden [2]:

$$\sigma_{\text{tot}} = \frac{e \cdot A}{I_e \cdot \tau} \quad (4.10)$$

Das so bestimmte σ_{tot} umfasst alle Prozesse, welche die Wasserstoffbedeckung entvölkern, also positive und negative Ionendesorption sowie Neutralteilchendesorption. Der Wirkungsquerschnitt für die Desorption negativer Ionen errechnet sich demgegenüber aus der Normierung nur eines Punktes der Kurve aus Abb. 4.15 gem. Gl. 3.4. Bei einem vergleichbaren Experiment mit deutlich höheren Elektronenströmen von 20 μA bei 20 keV Einschubenergie wurde beobachtet, daß sich der totale Wirkungsquerschnitt mit der Bedeckung ändert [56]. Bei den im folgenden vorgestellten Messungen wurde dagegen mit kleinen Elektronenströmen nur ein Bruchteil der vorhandenen Wasserstoffbedeckung entfernt, so daß der Effekt hier nicht beobachtet werden konnte.

Die Bestimmung des totalen Wirkungsquerschnitts wurde auf dem bordotierten Diamanten für zwei verschiedene Einschubenergien (5 eV und 37 eV) in der beschriebenen Weise durchgeführt. Auf der stickstoffhaltigen Oberfläche wurde eine Messung mit 37 eV Elektronenenergie durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.1 zusam-

men mit den Querschnitten für die Ionendesorption aufgeführt. Zur Berechnung wurde der Durchmesser des Elektronenstrahls auf einem Leuchtschirm mit 0.4 ± 0.1 mm abgeschätzt. Daraus errechnet sich eine Fläche A von (0.13 ± 0.07) mm². Der Elektronenstrom wurde mit dem Faraday-Cup und einem Elektrometer auf 10 % genau bestimmt. Die Unsicherheit der Zeitkonstanten τ beträgt je nach Messung zwischen 3 % und 20 %.

Tabelle 4.1. Wirkungsquerschnitte für alle Ladungszustände von beiden Kristallen und zwei Einschubenergien. Alle Werte sind in barn angegeben

	Bordotierung		Stickstoffdotierung	
	37 eV	5 eV	37 eV	5 eV
D ⁻	4.5	1.5	8.0	0.7
D _{ges}	$(34 \pm 18) \times 10^6$	$(5 \pm 2.6) \times 10^6$	$(2.4 \pm 1.2) \times 10^6$	–
D ⁺	–	–	3.1	≤ 0.08

Der Gesamtwirkungsquerschnitt σ_{tot} ist für alle Einschubenergien um mehr als sechs Größenordnungen höher als die Querschnitte für die Ionendesorption. Insbesondere ist auch bei einer sehr kleinen Einschubenergie von 5 eV auf der bordotierten Oberfläche eine signifikante Desorption mit 5 Mbarn meßbar. Bei einer Anregungsenergie von 37 eV ist die Gesamtdesorption auf der bordotierten Oberfläche um einen Faktor 14 größer als auf dem stickstoffdotierten Diamant.

Die Daten aus Tab. 4.1 zeigen, daß der Großteil des desorbierten Deuteriums als Neutralteilchen emittiert wird. Die Wirkungsquerschnitte für diesen Prozess entsprechen annähernd den elektronischen Anregungsquerschnitten. Das bedeutet, die Entkommwahrscheinlichkeit eines Neutralteilchens liegt bei nahezu eins.

Eine mögliche Erklärung dazu ist bereits im Desorptionsmodell aus Abb. 4.8 in Abschn. 4.2 enthalten: Nur heiße Elektronen, welche aus einem Leitungsbandzustand mindestens 1.5 eV oberhalb des Bandminimums in den antibindenden Oberflächenzustand eingefangen werden, können zur Desorption eines negativen Ions führen. Elektronen, welche zuvor in das Bandminimum thermalisieren, stellen für diesen Prozess keine ausreichende Energie mehr zur Verfügung. Allerdings können solche Elektronen auf Grund der Überschneidung des Leitungsbandes mit dem antibindenden Oberflächenzustand immer noch mit großer Wahrscheinlichkeit in diesen lokalisierten Zustand eingefangen werden (Abb. 4.16). Beim Zerfall dieses Oberflächenkomplexes kann das Elektron dann mit vergleichsweise großem Energiegewinn in das Valenzband transferiert werden. Kann diese Energie auf das Bindungselektron der C–H-Bindung übertragen werden, so reicht der Energiegewinn aus, um die Bindungsenergie E_b des Wasserstoffatoms aufzubringen:

$$E_b \leq \Phi + E_{\text{eb}} + \chi + E_\pi + E_i \quad (4.11)$$

E_{eb} bezeichnet dabei die Bindungsenergie des Elektrons und Φ die Austrittsarbeit. $\Phi + E_{\text{eb}} + \chi$ ist folglich ein Energiebetrag, welcher mindestens so groß ist wie die Bandlücke von Diamant. Da dieser Energiebetrag größer ist als die Bindungsenergie E_{b} des Wasserstoffatoms von 4.3 eV, ist der Prozess, wie er in Abb. 4.16 dargestellt ist, in jedem Fall exotherm. Der Wirkungsquerschnitt konnte auf der stickstoffdotierten

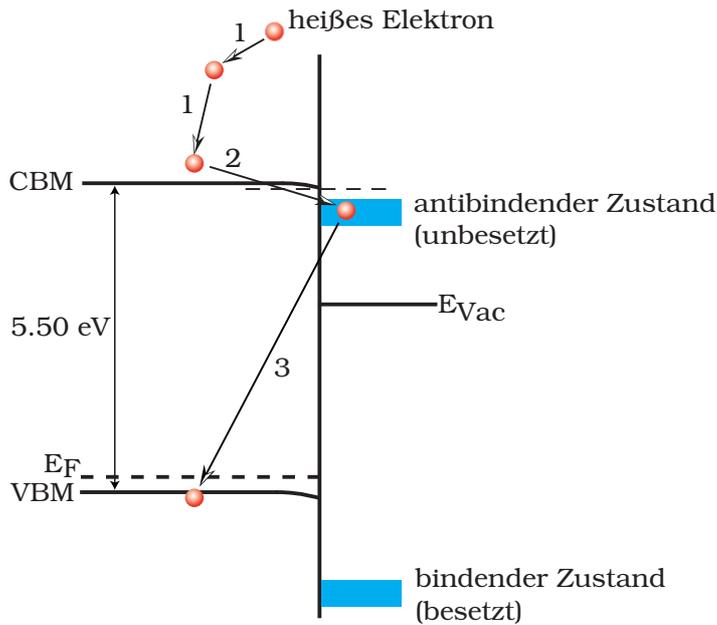


Abbildung 4.16. Ein mögliches Modell zur Desorption neutraler Wasserstoff- und Deuteriumatome. Elektronen aus dem Leitungsband besetzen den antibindenden Oberflächenzustand aus dem Bandminimum. Beim Zerfall in das Substrat wird ausreichend Energie frei, um die Bindungsenergie des Adsorbates aufzubringen. Die Emission eines negativen Ions ist jedoch nicht mehr möglich

Oberfläche nur für eine Elektronenenergie von 37 eV gemessen werden. In diesem Fall ist der Wirkungsquerschnitt ca. einen Faktor 15 kleiner. Eine mögliche Erklärung liefert die Bandverbiegung, die im Falle des stickstoffdotierten Diamant den Elektronentransfer zu den Oberflächenzuständen behindert.

4.5 Winkelverteilung negativer Wasserstoffionen

Nach Literaturangaben werden physisorbierte Adsorbate bevorzugt in Richtung der Bindung emittiert [17]. Im Fall des Diamant erwartet man daher, daß Ionen von der (100)-orientierten Oberfläche unter 18° desorbieren. Auf der hier nicht untersuchten (111)-Oberfläche sollten Ionen dementsprechend in senkrechter Richtung die Oberfläche verlassen.

Da das Flugzeitexperiment aus Abschn. 3.2 eine große Winkelakzeptanz besitzt, werden immer alle emittierten Ionen unabhängig vom Winkel nachgewiesen. Die Messung der Winkelverteilung ist demnach mit diesem Aufbau erst nach einer Erweiterung um einen ortsauflösenden Detektor oder dem Einbau einer Irisblende möglich.

Eine Messung des Desorptionswinkels kann aber mit dem dispersiven Analysator, welcher in Abschn. 3.1 vorgestellt wurde, vorgenommen werden. Auf Grund der kleineren Akzeptanz des Analysators kann durch Verdrehen der Probe die Winkelverteilung der emittierten Teilchen in einer Richtung bestimmt werden. Diese Messung ist in Abb. 4.17 mit stickstoffdotierten Diamant ausgeführt. Die Einschußenergie betrug

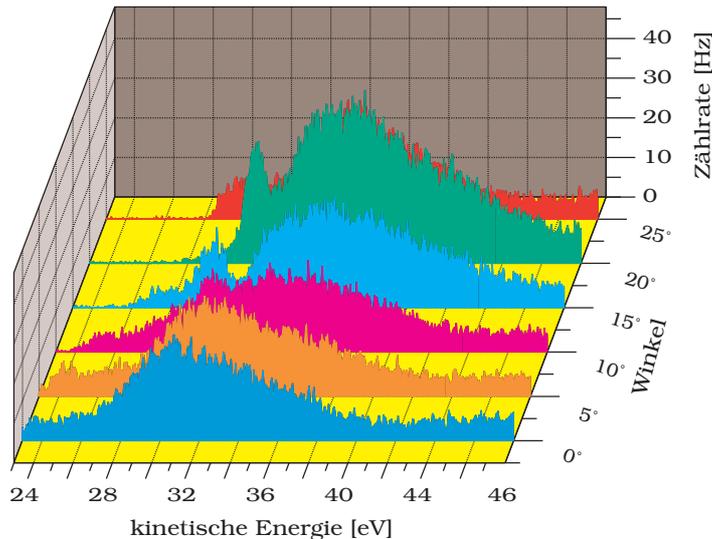


Abbildung 4.17. Bestimmung der Winkelabhängigkeit der stimulierten Desorption negativer Wasserstoffionen von Diamant. Aufgetragen ist die Energieverteilung für Teilchen mit einer Flugzeit von $5.6\text{--}8\ \mu\text{s}$. Für jede Messung wurde der Kristall um 5° weitergedreht. Das Maximum der Emission zeigt sich bei 20°

300 eV. Aufgenommen sind jeweils komplette Energiespektren für Teilchen mit einer Flugzeit von $5.6\text{--}8\ \mu\text{s}$. In Abschn. 4.2 wurde gezeigt, daß diese Flugzeit für Wasserstoffionen charakteristisch ist. Zwischen den Messungen wurde die Probe um jeweils 5° weitergedreht. Auch bei diesem Experiment war eine Beschleunigungsspannung von 30 V zwischen Probenoberfläche und Analysator angelegt. Dies ist zur Trennung von Elektronen und Ionen erforderlich. Dadurch wird die Akzeptanz des Analysators erhöht, was bei der Messung der Winkelverteilung einen Nachteil darstellt. Deshalb wird auch für Emissionswinkel von $0\text{--}10^\circ$ und 25° eine integrierte Zählrate von $120\ \text{Hz} \cdot 18\ \text{eV}$ nachgewiesen und die Überhöhung bei einem Emissionswinkel von 20° beträgt lediglich einen Faktor 2.

Zur genaueren Analyse wurden die Kurvenverläufe in Abb. 4.17 über einen Bereich von $0\text{--}18\ \text{eV}$ der kinetischen Energie integriert und die integrierte Zählrate für jeden Emissionswinkel in Abb. 4.18 aufgetragen. Die Meßwerte in Abb. 4.18 zeigen ein Maximum zwischen 15° und 20° . Die Messung ist demnach mit dem erwarteten Emissionwinkel von 18° vereinbar. Allerdings ist der Abstand der Datenpunkte mit 5° vergleichsweise groß. Die Aussagekraft der Messung ist daher zur Zeit noch eingeschränkt bis durch die Aufnahme weiterer Datenpunkte im Bereich der maximalen Emission eine Bestätigung erfolgt.

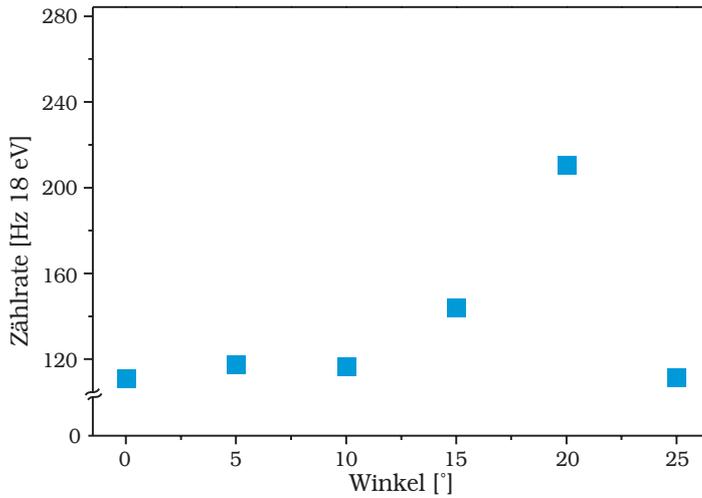


Abbildung 4.18. Winkelverteilung negativer Wasserstoffionen von der (100)-Oberfläche. Aufgetragen ist die Zählrate nach Integration des differentiellen Wirkungsquerschnitts über die kinetische Ionenenergie. Die Messwerte zeigen ein Maximum bei 20°

4.6 Haftkoeffizient für atomaren Wasserstoff

Das Adsorptionsverhalten von atomarem Wasserstoff auf Diamant wurde untersucht. Die Adsorption von molekularem Wasserstoff ist auf Diamant nicht möglich [57]. Deshalb wurde die Bedeckung mit atomarem Wasserstoff durchgeführt. Dazu steht, wie in Kap. 3 beschrieben, ein beheiztes Tantalrohr zur Verfügung, welches bei 2000°C molekularen Wasserstoff in atomaren Wasserstoff dissoziiert. Die Adsorption wurde vorzugsweise bei einer Oberflächentemperatur von 500°C ausgeführt, da Diamantoberflächen in Wasserstoffatmosphäre bei niedrigerer Temperatur aufrauen [48]. Der Druck wurde mit einem Nadelventil auf typischerweise 2×10^{-6} mbar eingestellt. Der zeitliche Druckverlauf während der Bedeckung konnte mit einer Bayard-Alpert-Meßröhre mit Analogausgang und einem PC mit A/D-Interface gemessen werden. Das Saugvermögen $\frac{dV}{dt}$ der eingesetzten Kryopumpe beträgt für Wasserstoff 2700 l/s. Damit kann die Anzahl der Wasserstoffatome durch Differenzieren des idealen Gasgesetzes bestimmt werden:

$$\frac{dN}{dt} \cdot k_B T = \frac{dp}{dt} \cdot V + \frac{dV}{dt} \cdot p \quad (4.12)$$

Nimmt man für die Winkelverteilung der aus der Kapillare austretenden Atome eine Cosinus-Verteilung an, so trifft bei der gewählten Geometrie etwa ein Viertel der Atome auf die Diamantoberfläche. Die Stoßrate liegt somit bei etwa 2.3×10^{15} at./cm²s

Die Bedeckung der Diamantoberfläche nach der Adsorption wurde mit stimulierter Desorption negativer Ionen gemessen. Die Desorption wurde bei 35 eV Einschußenergie ausgeführt. Wie gezeigt wurde, sind bei dieser Energie alle relevanten Zerfallskanäle der Desorption zugänglich. Literaturwerte für die erreichbare Wasserstoffbedeckung unter den beschriebenen Bedingungen liegen bei 80 % einer Monolage [24]. Deshalb wurde von dieser Bedeckung ausgegangen, wenn keine Zunahme mehr auftrat. Die Nachweisgrenze wurde bei einer Bedeckung von 10 % angenommen.

Im Falle der bordotierten Oberfläche wurde bereits nach einer Dosierung von 6.3×10^{18} at./cm² keine Zunahme des Ionensignals mehr meßbar. Die nachgewiesenen Ionenströme erreichten dabei ähnliche Werte wie sie von plasmabehandelten Oberflächen gemessen wurden. Daher wird von der maximal möglichen Bedeckung von 1.2×10^{15} at./cm² ausgegangen. Daraus folgt, daß die Haftwahrscheinlichkeit mindestens 1.9×10^{-4} erreicht. Nach mehreren Zyklen (Wasserstoffadsorption und Desorption unter Elektronenbeschuß) war allerdings die Desorption negativer Wasserstoffionen nicht mehr nachweisbar. Positive Ionen konnten nach wie vor unter Elektronenbeschuß nachgewiesen werden. Beim Heizen des Diamant auf Temperaturen über 1100°C wurde ein signifikanter Druckanstieg beobachtet, der nach einigen 10 Sekunden wieder zurückging. Daraus wird gefolgert, daß die elektronische Struktur der Oberfläche durch das Angebot des atomaren Wasserstoffs geschädigt wird. Die Adsorption von Wasserstoff ist zwar nach wie vor möglich, das Desorptionsverhalten ändert sich aber deutlich. Durch Ätzen der Oberfläche im Mikrowellenplasma, wie zu Beginn des Kap. 4 dargestellt, ließen sich die ursprünglichen Eigenschaften des Kristalls wieder herstellen.

Im Kontrast dazu steht das Verhalten des stickstoffdotierten Kristalls. Ein Angebot von atomarem Wasserstoff durch das Tantal-Röhrchen führte auch nach 200 min. zu keiner nachweisbaren Adsorption. Die Bedeckung ist also kleiner als 1.5×10^{14} at./cm² nach einer Dosierung von 1.9×10^{20} at./cm². Damit ergibt sich für den Haftkoeffizient eine Obergrenze von 8×10^{-7} , also mindestens einen Faktor 240 weniger als im Fall des bordotierten Diamant. Obwohl nach Literaturangaben bei den verwendeten Temperaturen keine thermische Desorption des Wasserstoffs auftreten sollte [47], wurde dieser Effekt in Betracht gezogen. Jedoch gelang auch bei Raumtemperatur keine Adsorption von Wasserstoff bei den genannten Drücken. Auch der Nachweis positiver Ionen gelang nicht. Beim Heizen der Oberfläche war kein signifikanter Druckanstieg meßbar. Es deutet somit alles darauf hin, daß auf der stickstoffdotierten Oberfläche unter den genannten Bedingungen keine Wasserstoffadsorption möglich ist.

Die Behandlung im Mikrowellenplasma restaurierte die Bedeckung jedoch vollständig. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte nicht geklärt werden, welcher Effekt dafür ausschlaggebend ist. In Frage kommt einmal die Erhöhung der Stoßrate im Plasma um ca. einen Faktor 1×10^4 verglichen mit der Bedeckung in der Vakuumkammer auf Grund des höheren Wasserstoffdrucks. Andererseits sind im Plasma möglicherweise angeregte Wasserstoffatome in ausreichender Zahl vorhanden, welche genügend Energie besitzen um eine Potentialbarriere an der Diamantoberfläche zu überwinden. Wenn diese Potentialbarriere von der Dotierung abhängt, entsteht die hier beschriebene und erstmalig beobachtete Abhängigkeit der Wasserstoffadsorption von der Dotierung.

Um diesen Effekt genauer quantifizieren zu können, ist es erforderlich die adsorbierte Wasserstoffmenge in Abhängigkeit der Wasserstoffdosierung mit einer quantita-

tiven Nachweismethode wie z.B. Elastic Recoil Detection (ERD) zu bestimmen [58]. Möglicherweise kommt auch Schwingungsspektroskopie dazu in Frage. Dies hätte den Vorteil, daß die Oberfläche durch die Messung nicht zerstört wird.

4.7 Thermisch generierte negative Teilchen

Während der Präparation des stickstoffdotierten Diamant bei erhöhter Temperatur wurde entdeckt, daß von der Oberfläche negative Teilchen emittiert werden. Die Energieverteilung dieser thermisch generierten Teilchen wurde erstmalig von Diamantoberflächen gemessen [59]. Die Verteilungsfunktion weicht erheblich von der Boltzmannverteilung ab und ändert sich in einer Wasserstoffatmosphäre deutlich.

Die Messungen wurden mit dem stickstoffdotierten Diamant und dem sphärischen Analysator durchgeführt. Da bei der thermischen Emission keine Flugzeitmessung zur Verfügung steht, ist keine Massentrennung der beobachteten Teilchen möglich. Auch in diesem Fall lag zwischen Diamant und Analysator eine Beschleunigungsspannung von 30 V. Der Diamant wurde für 10 min. auf 1200°C geheizt, um adsorbierten Wasserstoff zu entfernen. Wurde der Diamant danach auf Temperaturen über 820°C geheizt, so konnte ein thermisch generierter Elektronenstrom nachgewiesen werden (Abb. 4.19). Die Energieverteilung differiert erheblich von der Boltzmannverteilung, welche normalerweise auf Metalloberflächen beobachtet wird [60]. Da der Nachweis von Schwellenelektronen bisweilen durch Artefakte verfälscht wird, wurde die Probe um 180° gedreht und das Experiment am Targethalter aus Tantal wiederholt. Dabei wurde die Boltzmannverteilung verifiziert. Die erste erstaunliche Tatsache betrifft die Breite des

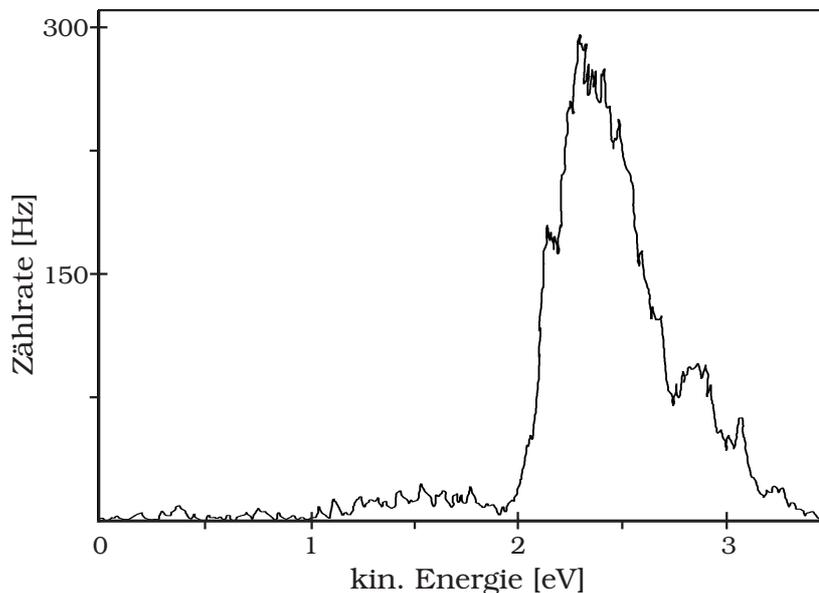


Abbildung 4.19. Messung der Energieverteilung des thermisch generierten Stromes von der wasserstofffreien Oberfläche. Es werden mehrere Spitzen aufgelöst und die absolute Breite übersteigt diejenige Breite, welche von einer thermischen Verteilung erwartet wird

Hauptpeaks der Verteilung. Die Halbwertsbreite einer Maxwell-Boltzmann-Verteilung bei der angegebenen Temperatur wurde mit 170 meV berechnet und im Experiment verifiziert. Die Verteilungsfunktion von der Diamantoberfläche erreicht im Gegensatz dazu eine Breite von 520 meV. Weiterhin zeigt das Emissionsspektrum mehr als ein Emissionsmaximum. Die Ursache dieser Maxima ist bisher noch unklar. Aufladungseffekte können ausgeschlossen werden, da auch bei den Experimenten zur stimulierten Desorption keine Aufladung bei dieser Temperatur auftrat. Es wird angenommen, daß elektronische Defektzustände oder Teile des Leitungsbandes, welche auf Grund der negativen Elektronenaffinität oberhalb des Vakuumniveaus liegen, für diese Struktur des Emissionsspektrums verantwortlich sind. Es wurde überprüft, daß die beobachteten Strukturen nicht durch das Ein- und Ausschalten von Druckmessgeräten oder anderen heißen Filamenten beeinflusst werden.

Wird bei unveränderter Temperatur 2×10^{-5} mbar atomarer Wasserstoff in die Kammer eingelassen, so verstärkt sich die Emission um mehr als eine Größenordnung (Abb. 4.20). Eine ähnliche Verstärkung der Sekundärelektronenausbeute wurde bereits früher bei anderen elektronenspektroskopischen Methoden wie Photoelektronenspektroskopie [30] oder Sekundärelektronenemission [46] beobachtet und wird dem Auftreten einer negativen Elektronenaffinität zugerechnet. Eine Zunahme im Falle von thermisch generierten Ladungsträgern war bisher jedoch unbekannt. Die gesamte Verteilungsfunktion verschiebt sich um 110 meV zu höheren Energien. Diese Verschiebung kann mit der sich verändernden Elektronenaffinität des Diamant erklärt werden. Die

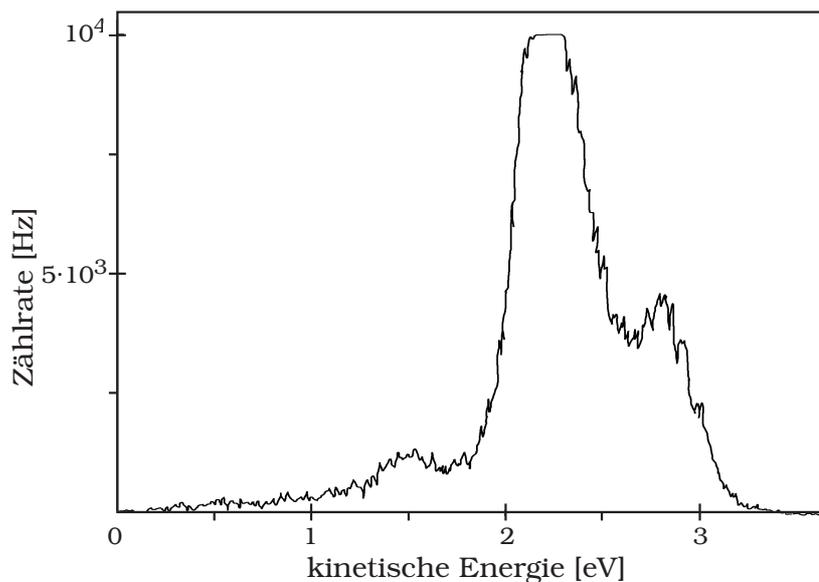


Abbildung 4.20. Messung der Energieverteilung in einer atomaren Wasserstoffatmosphäre von 2×10^{-5} mbar. Im Vergleich zu Abb. 4.19 ist die Intensität um mehr als einen Faktor 30 erhöht. Bei niedrigen Energien bei ca. 1.5 eV entwickelt sich nach wenigen Minuten eine weitere Struktur

Strukturen auf der hochenergetischen Seite oberhalb von 2 eV bleiben unverändert erhalten. Bei ungefähr 1.5 eV erscheint eine neue Struktur im Emissionsspektrum. Diese

Spitze benötigt mehrere Minuten, um sich voll zu entwickeln. Unter Umständen handelt es sich dabei um negative Wasserstoffionen. Die thermische Emission negativer Ionen wurde bisher jedoch noch nicht beschrieben. Im Abschn. 4.2 wurde ein Modell zur stimulierten Desorption negativer Ionen von Diamant vorgestellt, welches als initialen Prozess den Einfang von Elektronen aus dem Leitungsband vorsieht. Solche Elektronen können auch durch thermische Anregung in das Leitungsband gelangen. Allerdings ist zur Desorption eine im Vergleich zu thermischen Energien hohe Elektronenenergie notwendig. Vor diesem Hintergrund erscheint die thermische Desorption negativer Ionen vernachlässigbar. In der Vergangenheit wurde beschrieben, daß neutrale Atome aus der Gasphase, welche auf eine Diamantoberfläche mit negativer Elektronenaffinität auftreffen, bei der Streuung zu negativen Ionen umgeladen werden [61]. Ein solcher Prozess ist demnach auch bei dem hier beobachteten Emissionsmaximum denkbar. Die endgültige Klärung kann nur erbracht werden, wenn zukünftig ein Analysator mit Massentrennung verwendet wird.

In Abb. 4.21 ist die Abhängigkeit der Intensität bei 2.5 eV kinetischer Energie von der Temperatur dargestellt. Die Stromdichte j in Abhängigkeit der Temperatur T wird für die thermische Emission durch die Richardsgleichung beschrieben:

$$j = -\frac{e \cdot m}{2\pi^2 \hbar^3} \cdot (kT)^2 e^{-\frac{\Phi}{kT}} \quad (4.13)$$

Im betrachteten Temperaturbereich von 840 – 920°C lassen sich die Meßdaten damit nur unzureichend beschreiben. Die blaue Linie in Abb. 4.21 stellt die beste Anpassung einer Richardsgleichung an die Daten dar. Daraus ergibt sich die Austrittsarbeit Φ zu 0.96 eV. Der Literaturwert liegt, abhängig von der Wasserstoffbedeckung, bei 3.3–4 eV [30].

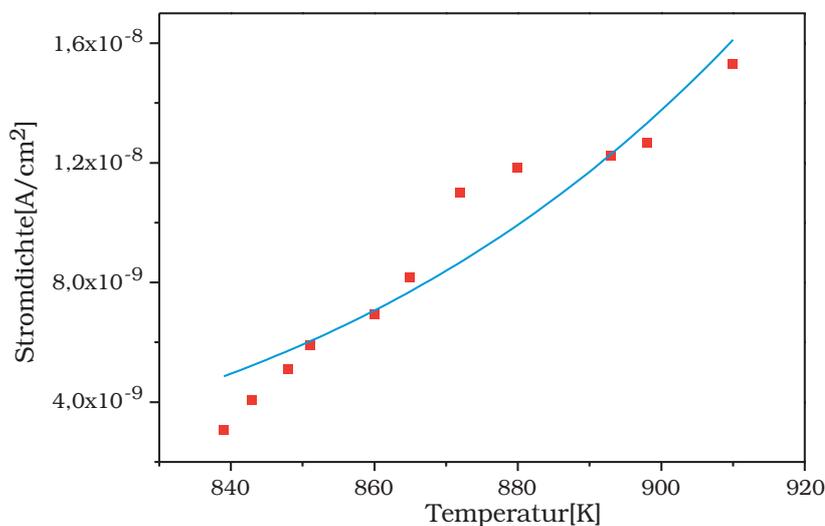


Abbildung 4.21. Intensität der Emission bei steigender Temperatur. Dargestellt ist die Intensität des Maximums um 2.5 eV. Der Diamant befindet sich wiederum in einer atomaren Wasserstoffatmosphäre bei 2×10^{-5} mbar

Im Bereich zwischen 870 und 880 K zeigen die Meßdaten ein Plateau, welches durch die Theorie nicht reproduziert wird. Für Temperaturen unterhalb von 850°C liegen die gemessenen Werte deutlich unterhalb der Richardson-Kurve. Die Gründe für diese Abweichungen kann eine Emission aus Defektzuständen sein [62]. Letztlich ist der betrachtete Temperaturbereich aber zu klein um eine Aussage darüber zu treffen.

Nachdem die räumliche Verteilung thermischer Ströme von stickstoffdotiertem Diamant bereits gemessen wurde [63], stellen die in diesem Abschnitt gezeigten Messungen die ersten Experimente zur Energieverteilung thermisch emittierter, negativer Teilchen von Diamantoberflächen dar. Die Messungen der Ortsverteilung auf verschiedenen dotierten Diamanten zeigen, daß nur von stickstoffdotierten Diamanten thermisch generierte Ströme nachgewiesen werden können [64]. Die Emission setzt dabei bei 600°C ein und ist isotrop über die gesamte Oberfläche.

5. Anwendungen der stimulierten Wasserstoffdesorption von Diamant

5.1 Negative Ionenquelle durch stimulierte Desorption

5.1.1 Einführung

Die prinzipielle Funktionsweise einer Ionenquelle ist in Abb. 5.1 dargestellt. In der Quelle entstehen Ionen an einer Festkörperoberfläche oder aus der Gasphase (Abb. 5.1 links). Am gebräuchlichsten sind Plasmaquellen, wobei das Plasma an seiner Randschicht die Extraktion positiver und negativer Ionen erlaubt. Alternativ können auch Sputterprozesse verwendet werden. Die so gebildeten Ionen haben anfänglich eine Energie- und Impulsverteilung, welche für ihren Entstehungsprozess charakteristisch ist. Im Fall einer Plasmaquelle sind die Verteilungen durch die Iontemperatur gegeben. Das bedeutet, daß die Richtungen der Impulse isotrop verteilt sind. Die Energie der Teilchen und damit der Betrag des Impulses ist durch eine Boltzmannverteilung definiert. Durch aufgestellte Blenden, an welchen eine Spannung von einigen kV angelegt ist, werden die Ionen aus der Quelle extrahiert. Das bedeutet, daß der Impuls in Strahlrichtung (hier als z-Richtung bezeichnet) vergrößert wird. Unter Verwendung einer idealen Extraktionsoptik bleibt der transversale Impuls der Ionen dem Betrag nach erhalten. Somit wird der so gebildete Ionenstrahl eine Winkeldivergenz α aufweisen. Diese Divergenz ist der Grund dafür, daß die Einhüllende der Teilchenbahnen beim Weitertransport zunehmend anwächst. Zwar ist es prinzipiell möglich, den Ionenstrahl durch elektrische oder magnetische Linsen zu fokussieren (Verkleinerung im Ort), nach dem Gesetz von Liouville vergrößert sich dabei jedoch auch der Divergenzwinkel. Um diesen Zusammenhang quantifizieren zu können, wird als Meßgröße für das besetzte Phasenraumvolumen die Emittanz eingeführt. In einer Dimension transversal zur Strahlrichtung erhält man die Emittanz ϵ_x im Fokuspunkt aus dem Produkt aller auftretenden transversalen Impulse Δp_x und der vorkommenden Orte Δx :

$$\epsilon_x = \Delta x \cdot \Delta p_x \quad (5.1)$$

Da der Transversalimpuls eine schwer zugängliche Größe ist, drückt man ihn zweckmäßig durch die Winkeldivergenz α aus:

$$\tan \alpha = \frac{p_x}{p_z} \quad (5.2)$$

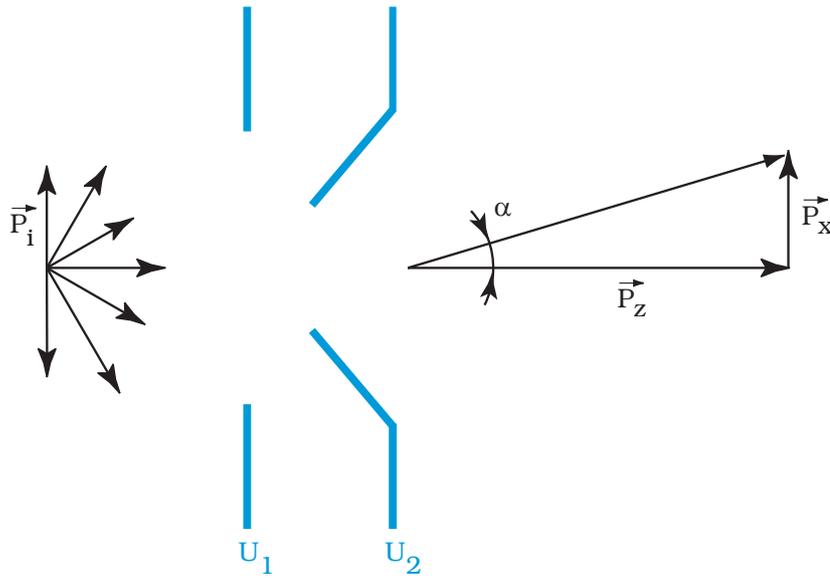


Abbildung 5.1. Funktionsweise einer Ionenquelle. Ionen entstehen auf der linken Seite mit einer anfänglichen Energie- und Impulsverteilung. Daraufhin werden sie durch ein üblicherweise mehrstufiges Linsensystem auf einige keV beschleunigt. Aus der Energiebreite bei der Erzeugung resultiert eine Winkeldivergenz des Strahls

Der Impuls p_z wiederum ist in guter Näherung durch die Strahlenergie bzw. durch die angelegte Beschleunigungsspannung gegeben. In Kleinwinkelnäherung ($\tan \alpha \approx \alpha$; $E_z \approx E$) gilt dann nichtrelativistisch:

$$\epsilon_x \propto \Delta x \cdot \Delta \alpha \cdot \sqrt{E} \quad (5.3)$$

Im Falle isotroper Emission ist die Emittanz in der zweiten transversalen Richtung ϵ_y identisch. Als Maß für die Strahlqualität definiert man schließlich die Brillanz als extrahierten Ionenstrom I , normiert auf die transversale Emittanz des Strahles:

$$B = \frac{I}{\epsilon_x \cdot \epsilon_y} = \frac{I}{\epsilon_x^2} \quad (5.4)$$

Das Gesetz von Liouville fordert, daß der Phasenraum und damit die Emittanz eines abgeschlossenen Systems konstant bleibt, sofern nur konservative Kräfte wirken. Aus Gl. 5.3 erkennt man daher sofort, daß bei der Fokussierung des Strahls (d.h. einer Verkleinerung im Ort) der Divergenzwinkel im gleichen Maß zunehmen muß. Demgegenüber führt eine Verkleinerung des Phasenraums durch Blenden, welche den Ionenstrahl beschneiden, gleichzeitig zum Verlust von Strahlstrom. Die Brillanz bleibt dabei konstant. Eine verlustfreie Verkleinerung des Phasenraums und damit eine Vergrößerung der Brillanz ist nach der Quelle nur dann zu erreichen, wenn das betrachtete System nicht abgeschlossen ist. So wird z.B. bei der Elektronenkühlung eines Ionenstrahls Transversalimpuls von den Ionen auf einen parallellaufenden Elektronenstrahl übertragen. Der Phasenraum des Gesamtsystems (Elektronen und Ionen) bleibt wiederum konstant. Allerdings ändert sich der Phasenraum der Teilsysteme: Die Emittanz der Ionen verkleinert sich, die der Elektronen wird größer.

Bei der weiteren Beschleunigung und beim Transport des Strahls kann der Phasenraum weiter vergrößert und die Brillanz verschlechtert werden. Wird ein Tandembeschleuniger verwendet, so kann die Kleinwinkelstreuung an der Stripperfolie im Hochspannungsterminal einen erheblichen Beitrag zur Emittanz beitragen. Dieser Anteil wächst linear mit der Kernladungszahl des Projektils und nimmt mit dem Kehrwert der Energie ab [65]. Bei leichten Projektilen und großer Beschleunigungsspannung ist die Aufstreuung also minimal. Für Protonen mit Energien größer 10 MeV wurde gezeigt, daß die Kleinwinkelstreuung beim Durchgang durch eine Kohlenstoffstripperfolie mit einer Dicke von $\rho \cdot d = 4.2 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ die Emittanz des Strahls nur unwesentlich vergrößert. Am Garching Tandembeschleuniger ist die Brillanz eines Protonenstrahls also nur durch die Ionenquelle limitiert [12].

5.1.2 Überblick über derzeitige Ionenquellen

Die am Garching Beschleuniger am häufigsten eingesetzte Ionenquelle ist eine Hochstrom-Sputterquelle. Zur Erzeugung negativer Wasserstoffionen wird ein durchbohrtes Titantarget verwendet. Durch die Bohrung wird molekularer Wasserstoff mit großer Stoßrate auf das Target geleitet. Beim Beschuß dieser Oberfläche mit Cäsiumionen von 2.5–4.0 keV werden dann negative Wasserstoffionen von der Titanoberfläche gesputtert. Dieser Zerstäubungsprozess läuft allerdings im thermischen Ungleichgewicht ab und führt zu negativen Ionen mit großer Energiebreite und isotroper Winkelverteilung.

Höhere Brillanzen können teilweise mit Plasmaquellen erreicht werden. Dabei muß unterschieden werden zwischen Gleichstromplasmen relativ hoher Dichte, wie z.B. die Duoplasmatronquelle sowie Hochfrequenzplasmen, die durch magnetischen Einschluß und Einkopplung elektromagnetischer Wellen mit einigen hundert MHz bis 2.45 GHz in ein Gasvolumen niedriger Dichte ein Plasma erzeugen *.

Die Hochfrequenzquellen bieten den entscheidenden Vorteil, daß das Elektronengas selektiv geheizt wird und die Ionen vergleichsweise kalt bleiben. Damit weisen diese Quellen derzeit die höchsten erreichbaren Brillanzen auf. Dies gilt allerdings nur, so lange die Dichte im Plasma klein genug bleibt, um häufige Stöße der Elektronen mit den Ionenrümpfen zu vermeiden. Bei diesen Bedingungen ist dann allerdings nur die Extraktion positiver Ionen möglich, da die Dichte zu gering und die Temperatur des Elektronengases zu hoch ist um mit großer Wahrscheinlichkeit durch Elektroneneinfang negative Ionen zu erzeugen. Der positive, niederenergetische Ionenstrahl kann beim Durchqueren eines Lithium- oder Cäsiumdampfes umgeladen werden. Dabei treten Streuprozesse auf, welche die anfänglich hohe Brillanz wieder zerstören. Am Garching Beschleunigerlabor steht eine solche ECR-Quelle zur Verfügung, die für die Erzeugung

* Abhängig von der Frequenz unterscheidet man z.B. radio-frequency-, microwave- oder Electron-Cyclotron-Resonance Quellen

von kernpolarisierten, negativen Wasserstoffstrahlen verwendet wird [66]. Die Brillanz dieser Quelle erreicht $3.1 \times 10^{-8} \frac{\text{A}}{\text{mm}^2 \cdot \text{mrad}^2 \cdot \text{MeV}}$. Im Vergleich dazu beträgt die Brillanz der Cs-Sputterquelle nur $2.9 \times 10^{-9} \frac{\text{A}}{\text{mm}^2 \cdot \text{mrad}^2 \cdot \text{MeV}}$.

Die Nachteile einer Umladungsstrecke können bei Verwendung einer Duoplasmatronquelle vermieden werden. In diesen Quellen ist die Elektronendichte so hoch, daß aus der kalten Plasmarandschicht negative Ionen direkt extrahiert werden können. Allerdings erreichen die Ionen in dieser Quelle durch den unspezifischen Energieeintrag hohe thermische Energien, da die Einschlußzeit und die Elektronendichte groß sind und viele Stöße zwischen Elektronen und Ionen auftreten. Dennoch sind kommerzielle, negative Ionenquellen hoher Brillanz von diesem Typ. Die Brillanz erreicht typischerweise $1.6 \times 10^{-6} \frac{\text{A}}{\text{mm}^2 \cdot \text{mrad}^2 \cdot \text{MeV}}$ bei einem Strom von $10 \mu\text{A}$ [67]. Typische Werte für die Energiebreite eines solchen Plasmas liegen bei 5 eV [16].

5.1.3 Bisher erzielte Verbesserung der Brillanz

Im Folgenden wird die erreichbare Strahlbrillanz eines Protonenstrahls von einer ESD-Ionenquelle abgeschätzt. In [12] wurde gezeigt, daß der Aufbau einer H^- -ESD-Quelle unter Verwendung eines fokussierten Elektronenstrahls von 10 mA bei 20 keV Einschlußenergie möglich ist. Da der Wirkungsquerschnitt linear mit der Einschlußenergie ansteigt (Abschn. 4.2), errechnet sich für die gegebene Energie ein Wirkungsquerschnitt für die Desorption negativer Ionen σ_{D^-} von

$$\sigma_{\text{D}^-} = 2.4 \times 10^{-21} \text{ cm}^2 \quad (5.5)$$

Bei dem genannten Elektronenstrom folgt daraus ein Ionenstrom von 36 nA .

Zur Abschätzung der Emittanz wird die kinetische Energie der Ionen, die Strahlfleckgröße und die Winkelverteilung benötigt. Es wurde für die Diamant(100)-Oberfläche gezeigt, daß die Emission negativer Ionen bevorzugt in Bindungsrichtung erfolgt (Abschn. 4.5). Es kann davon ausgegangen werden, daß dies auch für die (111)-orientierte Oberfläche gilt [17]. Die Verwendung von Diamant(111)-Oberflächen ist vorteilhaft, da die Bindung in diesem Fall senkrecht zur Oberfläche und damit in Strahlrichtung steht. Die Breite der Verteilung wird mit $\pm 5^\circ$ abgeschätzt. Die wahrscheinlichste Energie der negativen Ionen wurde auf der bordotierten Diamantoberfläche mit 1.8 eV bestimmt (Abb. 4.3). Damit ergibt sich für die transversale Emittanz des diskutierten Ionenstrahls der Wert:

$$\epsilon_x \cdot \epsilon_y = 1 \text{ mm}^2 \cdot 7.6 \times 10^{-3} \text{ mrad}^2 \cdot 1.8 \times 10^{-6} \text{ MeV} \quad (5.6)$$

Dieser Phasenraum wird von einem Ionenstrom von 36 nA besetzt. Damit erreicht die Brillanz dieser Quelle:

$$B = 2.6 \times 10^{-6} \frac{\text{A}}{\text{mm}^2 \text{mrad}^2 \text{MeV}} \quad (5.7)$$

Obwohl der extrahierte Ionenstrom von einer Diamantoberfläche rund 250 mal kleiner ist als der Ionenstrom einer Plasmaquelle, erreicht die Brillanz bereits die gleiche Größenordnung.

Problematisch ist derzeit noch die Lebensdauer einer solchen Quelle. Werden die identischen Überlegungen, welche für den Ionenstrom unter 20 keV Elektronenbeschuß angestellt wurden, auch auf die Gesamtdesorption angewendet, so beträgt der Wirkungsquerschnitt σ_{D^0} linear extrapoliert in diesem Fall:

$$\sigma_{D^0} = 1.9 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 \quad (5.8)$$

Damit desorbieren unter 10 μA Elektronenstrom anfangs 1.8×10^{18} at./s. Das bedeutet, das nach Gl. 4.9 bei einem Strahlfleck von 1 mm^2 die Bedeckung und damit der Strom in nur 5.8 μs auf die Hälfte abgenommen hat.

Wie in Abschn. 4.6 beschrieben, lässt sich bordotierter Diamant mit atomarem Wasserstoff wiederbedecken. Der Haftkoeffizient beträgt in diesem Fall 1.9×10^{-4} . Um die Bedeckung aufrecht zu erhalten, müssen also $\approx 1 \times 10^{24}$ at./(cm^2s) auf die Oberfläche treffen. Dazu wird nach Gl. 5.11 ein Partialdruck von 1.1 mbar atomarem Wasserstoff benötigt. Dieser Druck erscheint zu hoch, um die entstehenden negativen Ionen mit einigen Kilovolt zu extrahieren und die Elektronenkanone zu betreiben.

5.1.4 Ausblick

Nach dem bisherigen Stand erscheint die Ausnutzung der stimulierten Desorption durchaus erfolgversprechend, um eine Steigerung der Brillanz negativer Ionenquellen zu realisieren. Diamant als Substratmaterial ist aber auf Grund des schlechten Verhältnisses der Wirkungsquerschnitte für Ionen- und Neutralteilchendesorption dafür nicht geeignet. Angestrebt wird eine Verringerung der Ausbeute neutraler Atome bei gleichzeitiger Steigerung des Wirkungsquerschnitts für die Ionendesorption.

Analog zu Gl. 4.1 in Kap. 4 kann dies von einem Substratmaterial erwartet werden, an welchem der Wasserstoff eine deutlich reduzierte Bindungsenergie aufweist. Wird ein Elektron aus dem Vakuumniveau in einen lokalisierten Zustand am Atom eingefangen, liegt es energetisch um die Ionisierungsenergie des negativen Ions tiefer. Reicht dieser Energiegewinn aus, um die Bindungsenergie des Atoms aufzubringen, so ist auch mit sehr geringer Einschußenergie die Desorption möglich. Ein solcher Prozess wurde in der Vergangenheit bereits bei der Desorption von Cl^- -Ionen von Tetrachlormethan beobachtet [53]. Die Bindungsenergie liegt in diesem Fall bei 3.7 eV und ist ebenso groß wie die Elektronenaffinität des Cl^- -Ions. Daher wird eine Einsatzschwelle nahe

0 eV Elektronenenergie beobachtet. Da im Molekül keine Bänder vorhanden sind, in welchen heiße Elektronen thermalisieren können, fällt in diesem Fall der Wirkungsquerschnitt für Elektronenenergien außerhalb der Resonanz wieder stark ab. Übertragen auf den Fall der negativen Wasserstoffdesorption muß die Bindungsenergie bei 0.75 eV liegen, um die Elektronenaffinität des Anions nicht zu übersteigen. Um den Abfall des Wirkungsquerschnitts mit der Einschußenergie zu verhindern, muß der Prozess an einer Festkörperoberfläche durchgeführt werden, an welcher Elektronen hoher Energie thermalisieren können. Damit diese thermischen Elektronen und Sekundärelektronen den Kristall verlassen können und an der Oberfläche zur Verfügung stehen, ist eine negative Elektronenaffinität vorteilhaft.

Materialien, die diese Eigenschaften erwarten lassen sind Alkalihydride, z.B. Lithiumhydrid oder Natriumhydrid. Die Bindungsenergie des NaH-Moleküls beträgt 0.58 eV. Damit sind die oben dargestellten Voraussetzungen bezüglich des Verhältnisses von Bindungsenergie zu Elektronenaffinität des Anions gegeben. Bei der Dissoziation eines wasserstoffhaltigen Salzes ist man zudem nicht auf die Bedeckung aus der Gasphase bei vergleichsweise niedrigen Drücken angewiesen. Somit kann die Ionenausbeute auch dann noch hoch sein, wenn ein großer Anteil neutraler Teilchen desorbiert. Diese Materialien stehen aber nicht als Einkristall zur Verfügung und lassen deshalb keine gerichtete Emission erwarten. Die Verbesserung der Emittanz muß dann allein aus der Verringerung der kinetischen Energie erbracht werden. Mit einem einfachen experimentellen Aufbau [12] wurden in der Vergangenheit von gepreßten NaH-Tabletten unter 20 keV Elektronenbeschuß bereits Ionenströme um $0.1 \mu\text{A}$ desorbiert. Die Energieverteilung der nachgewiesenen Ionen konnte aber bisher nicht bestimmt werden.

Da die Elektronenaffinität der Alkaliatome mit zunehmender Kernladungszahl sinkt, kann Cäsiumhydrid nach obigen Überlegungen als Idealfall angesehen werden. Leider ist diese Verbindung nicht stabil und steht deshalb nicht als Salz zur Verfügung. Eine Alternative stellen cäsiumbedeckte Halbleiteroberflächen dar. Durch die Bedeckung mit Cäsium tritt auch an Silizium und Gallium eine negative Elektronenaffinität auf. Durch gleichzeitiges Begasen mit atomarem oder molekularem Wasserstoff könnte sich in situ eine CsH-Verbindung bilden, die durch Elektronenbeschuß sofort wieder in ein negatives Wasserstoffion und einen cäsiumhaltigen Rest dissoziiert wird. Im Gegensatz zur Cs-Sputterquelle ist der Impulsübertrag durch eine Elektronen aber geringer als durch ein Cs-Ion mit einigen keV kinetischer Energie. Es kann erwartet werden, daß die desorbierenden Ionen in diesem Fall kalt bleiben. Nachteilig ist wiederum die Bedeckung aus der Gasphase. Zur Erhöhung der Stoßraten kann, wie bei vorhandenen Sputterquellen, ein durchbohrtes Target eingesetzt werden.

5.2 Stimulierte Desorption in der Diamant-Niederdrucksynthese

Die auffallend großen Wirkungsquerschnitte für Neutralteilchendesorption und die signifikante Abhängigkeit von der Dotierung (Tab. 4.1) lassen einen erheblichen Einfluß von ESD-Prozessen auf das Diamantwachstum in der Niederdrucksynthese erwarten. Dieser Einfluß wird im folgenden erstmalig beschrieben. Im folgenden Abschnitt werden die zu erwartenden Effekte dargestellt und zur Erklärung der Abhängigkeit des Diamantwachstums von der Dotierstoffkonzentration herangezogen.

Großflächige Diamantschichten lassen sich sowohl homoepitaktisch als auch heteroepitaktisch mittels Chemical-Vapor-Deposition (CVD) abscheiden. Dabei wird das Substrat, typischerweise Silizium, aber auch Iridium oder Strontiumtitanat sowie Molybdän oder Platin, in einer Wasserstoffatmosphäre von typischerweise 40 mbar auf eine Temperatur von 700–900°C gebracht. Dem Gas wird ein Methangehalt von etwa 1% zugesetzt. Durch Einkopplung einer Mikrowellenleistung von 1–2 kW wird ein Plasma gezündet. Unter diesen Bedingungen wächst auf dem Substrat ein Diamantfilm mit etwa 1 µm/h.

Es ist seit langem bekannt, daß Wasserstoffadsorption und -desorption ein wichtiger Prozess in der Niederdrucksynthese von Diamant ist [68, 69]. Die Wasserstoffbedeckung führt zur Stabilisierung der sp^3 -Bindung der Kohlenstoffatome und verhindert die Bildung einer graphitischen Phase [70]. Um den Wachstumsprozess fortzuführen sind freie Bindungen nötig, an welche Kohlenwasserstoffe binden können. Der Abstraktionsmechanismus, der heute allgemein anerkannt ist, besteht in der Bildung eines Wasserstoffmoleküls aus einem Wasserstoffatom aus der Gasphase und einem gebundenen Wasserstoffatom der Oberfläche. Diese Rekombination verläuft leicht exotherm [24] und führt deshalb zu einer freien Bindung. Es besteht Übereinstimmung darin, daß das dynamische Gleichgewicht der Wasserstoffabstraktion und Absättigung der freien Bindungen mit atomarem Wasserstoff eine Schlüsselrolle im Verständnis der Diamantniederdrucksynthese spielt. Es stellt sich daher die Frage, ob andere Prozesse zu diesem Gleichgewicht beitragen. Im folgenden wird gezeigt, daß elektron- oder photonstimulierte Desorption einen signifikanten Einfluß auf die Wasserstoffabstraktion während des Diamantwachstums hat. Diese These wird von einer weiteren Beobachtung gestützt: Kleine Mengen Stickstoff oder Bor im Prozessgas verändern die Morphologie der Diamantschicht [71, 72, 73, 74]. Während es keinen Grund gibt, weshalb das anerkannte Modell der Wasserstoffabstraktion durch die Dotierung beeinflusst werden soll, wurde in Abschn. 4.4 gezeigt, daß die Dotierung einen starken Einfluß auf ESD-Prozesse hat. Die gemessenen ESD-Wirkungsquerschnitte σ_{tot} für Diamanten mit verschiedener Dotierung sind für zwei Einschußenergien in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Ein bemer-

kenswert hoher Querschnitt von $\sigma_{\text{tot}} = 5 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$ wurde für bordotierte Diamanten unter 5 eV Elektronenbeschuß bestimmt. Dies ist eine Elektronenenergie, wie sie auch während des Diamantwachstums im Plasma vorkommt. Dieser große Wirkungsquerschnitt bedeutet, daß die Effizienz, bei einer Monolage Bedeckung, 7.5×10^{-3} desorbierende Deuteriumatome pro einfallendes Elektron beträgt. Nimmt man an, daß der Wirkungsquerschnitt für Wasserstoff ebenso groß ist wie für Deuterium, dann kann die Desorptionsrate für Wasserstoff während des Diamantwachstums im Plasma aus diesem Wert abgeschätzt werden. Die Elektronendichte ρ_{Elektron} in einem typischen Mikrowellenplasma zur Diamantsynthese wird in der Literatur zwischen $\rho_{\text{Elektron}} = 2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ [75] und $\rho_{\text{Elektron}} = 1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ [76] angegeben. Die mittlere kinetische Energie der Elektronen beträgt 6 eV [77], woraus sich eine mittlere Geschwindigkeit \bar{v} von $1.5 \times 10^6 \text{ m/s}$ errechnet. Somit ist der Elektronenfluß Φ_{Elektron} auf die Oberfläche durch folgende Gleichung gegeben:

$$\Phi_{\text{Elektron}} = \frac{\rho_{\text{Elektron}} \cdot \bar{v}}{6} \quad (5.9)$$

Mit dem gemessenen Wirkungsquerschnitt für die elektronisch stimulierte Desorption liegt die Desorptionsrate pro Atom $R_{\text{el}} = \Phi_{\text{Elektron}} \cdot \sigma_{\text{tot}}$ für diesen Prozess im Intervall

$$R_{\text{el,B-doped}} \in [25 \text{ s}^{-1}; 1250 \text{ s}^{-1}] \quad (5.10)$$

Diese Rate muß mit derjenigen verglichen werden, die durch die Rekombination von atomarem Wasserstoff induziert wird. Der Fluß Φ_{Hat} von Wasserstoffatomen aus dem Plasma auf die Diamantoberfläche errechnet sich aus dem Partialdruck p_{H} des atomaren Wasserstoffs von 5.3 Pa und einer Temperatur von $T = 750^\circ\text{C}$ [78]:

$$\Phi_{\text{Hat}} = \frac{p_{\text{H}}}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot m_{\text{H}} \cdot k \cdot T}} \approx 10^{20} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \quad (5.11)$$

wobei m_{H} die Masse eines Wasserstoffatoms und k die Boltzmannkonstante ist. Die Effizienz der Wasserstoffabstraktion, welche aus der Literatur entnommen werden kann beträgt 4% [24]. Allerdings wurde dieser Wert in der Nähe eines heißen Filamentes bestimmt. Deshalb kann diese Zahl bereits einen Anteil an elektron- oder photonstimulierten Prozessen enthalten, welche von den Autoren nicht beachtet wurden. Darum kann nur eine obere Grenze für R_{Hat} angegeben werden. Mit der Wasserstoffbedeckung $c = 1.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ der Diamantoberfläche errechnet man die Abstraktionsrate pro Atom:

$$R_{\text{Hat}} = \Phi_{\text{Hat}} / c \cdot 0.04 \leq 2600 \text{ s}^{-1} \quad (5.12)$$

Obwohl diese Abschätzung der Abstraktionsraten relativ große Fehler beinhaltet, zeigt die selbe Größenordnung von R_{Hat} und $R_{\text{el,B-doped}}$, daß ESD-Prozesse einen signifikan-

ten Beitrag zur Wasserstoffdesorption leisten können. Da aus dem Wasserstoffplasma ebenfalls ein großer Photonenfluß mit Energien oberhalb 10.15 eV aus der Lyman-Serie emittiert wird, kann ein weiterer erheblicher Beitrag von photonstimulierten Prozessen erwartet werden. Diese Photonen haben ausreichende Energie um Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband anzuheben, wo sie in gleicher Weise zur Wasserstoffdesorption führen wie Elektronen, welche direkt aus dem Vakuum injiziert werden.

Der in Abschn. 4.4 dargestellte Wirkungsquerschnitt von der stickstoffdotierten Diamantoberfläche ist um ca. einen Faktor 15 kleiner. Dies hängt mit der Bandverbiegung zusammen. Somit könnte die Änderung der Morphologie mit der Dotierung wie folgt erklärt werden: Der Einfluß der Dotierung wächst allmählich mit der Konzentration der Dotierstoffe an. Beispielsweise wird durch eine Stickstoffzugabe von 30 ppm die Bandverbiegung leicht nach oben gerichtet und die Wasserstoffdesorption verringert. Dadurch wird das Gleichgewicht der freien Bindungen derart optimiert, daß besonders die (100)-orientierten Facetten wachsen [58]. Bei größerer Stickstoffzugabe biegt sich das Leitungsband weiter aufwärts. Der Wirkungsquerschnitt nimmt weiter ab und die Anzahl freier Bindungen wird zu klein, um Diamantwachstum mit hoher Qualität sicherzustellen. Dadurch wächst der Diamant bevorzugt an Defekten [72]. Durch die Zugabe von Bor ist die Bandverbiegung an der Oberfläche nach unten gerichtet; der Wirkungsquerschnitt nimmt dadurch zu. Da nun mehr freie Bindungen an der Oberfläche zur Verfügung stehen, kommt es zur Bildung von π -Bindungen und die Qualität des Diamant sinkt.

Da zusätzlich die Einbauwahrscheinlichkeit der Dotierstoffe von der Oberflächenorientierung abhängt [79], kann eine Veränderung des α -Parameters, welcher ein Maß für die Wachstumsgeschwindigkeit verschiedener Facetten darstellt, eine direkte Konsequenz der veränderten ESD-Raten sein.

Zusammenfassend deutet der gemessene große Wirkungsquerschnitt und die Abhängigkeit des Querschnitts von der Dotierung darauf hin, daß ESD- und PSD-Prozesse einen signifikanten Einfluß auf das Diamantwachstum in der Niederdrucksynthese haben. Die stimulierte Desorption gibt eine Erklärung für den bereits lange bekannten Einfluß kleiner Mengen von Dotierstoffen auf die Qualität des abgeschiedenen Diamantfilms.

6. Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein lineares Flugzeitexperiment aufgebaut und damit die stimulierte Wasserstoffdesorption von Diamantoberflächen unterschiedlicher Dotierung untersucht. Dabei konnte gezeigt werden, daß es durch die große Akzeptanz des Aufbaus möglich ist, auch stark unterdrückte Zerfallskanäle nachzuweisen. So konnte erstmalig der Einfluß der Dotierung einer Diamantschicht auf die stimulierte Desorption von Wasserstoff in allen drei möglichen Ladungszuständen quantifiziert werden. Zur Anregung des Systems wurde ein Elektronenstrahl von 0.5 bis 300 eV bei einer Pulslänge von 30 ns verwendet.

Zukünftige Verbesserungen der Methodik erfordern die Messung der Austrittsarbeitendifferenz zwischen Probenoberfläche und Analysator um systematische Fehler bei der Bestimmung der kinetischen Energie der desorbierten Teilchen zu minimieren. Die identische Überlegung gilt auch für die Potentialdifferenz zwischen Elektronenkanone und Probenoberfläche. Hier verursacht eine Differenz der Austrittsarbeiten zwischen Kathode und Probenoberfläche eine Unsicherheit bei der Bestimmung der Einschußenergie.

Eine detaillierte Analyse der elektronischen Zustände, welche an der Desorption des Wasserstoffs von der Diamantoberfläche beteiligt sind, erfordert nicht nur eine Bestimmung der Energie sondern auch des Quantenzustands der Anregung welche zur Desorption führt. Eine solche Analyse des Anfangszustands ist unter Verwendung von Synchrotronstrahlung in der Zukunft prinzipiell denkbar, lag aber außerhalb der Möglichkeiten im Rahmen dieser Arbeit. Durch die Anregung mit Photonen wird die Anregungsenergie absolut bestimmbar. Die Polarisation der Strahlung ist frei wählbar, somit können definierte, elektronische Übergänge angeregt werden. Im Vergleich zur Elektronenkanone bietet das Synchrotron ferner einen um 2 Größenordnungen kürzeren Anregungspuls, wodurch die Unsicherheit bei der Messung der kinetischen Energie der desorbierten Teilchen um den selben Betrag sinkt.

Im Hinblick auf die Anwendung der stimulierten Desorption zur Erzeugung eines brillanten Ionenstrahls konnte gezeigt werden, daß die Brillanz einer solchen Quelle unter Verwendung einer Diamantoberfläche bereits eine ähnliche Größenordnung erreicht wie konventionelle Techniken zur Erzeugung negativer Ionen. Für zukünftige Entwicklungen ist es erforderlich, ein Materialsystem zu suchen, bei welchem die Bin-

dungsenergie des Wasserstoffs vergleichbar mit der Elektronenaffinität des H^- -Ions ist. Eine Gruppe von Materialien, von der man diese Eigenschaften erwarten kann, stellen die Alkali-Hydride dar. Einige Vertreter, wie z.B. NaH und LiH sind als Salztarget in einer ESD-Ionenquelle verwendbar. Andere Verbindungen (KH, RbH, CsH) sind instabil, können aber in situ auf einer Festkörperoberfläche präpariert werden.

Das Gleichgewicht zwischen Wasserstoffadsorption und -desorption stellt einen entscheidenden Parameter in der Diamantsynthese dar. Der gemessene große Wirkungsquerschnitt und die Abhängigkeit des Querschnitts von der Dotierung zeigen, daß ESD- und PSD-Prozesse einen signifikanten Einfluß auf dieses Gleichgewicht haben. Die stimulierte Desorption gibt eine Erklärung für den bereits lange bekannten Einfluß kleiner Mengen von Dotierstoffen auf die Qualität des abgeschiedenen Diamantfilms. Als Ausblick kann der Elektronen- und Photonenfluß auf die Oberfläche als unabhängiger Parameter herangezogen werden um das Wachstum in der Niederdrucksynthese gezielt zu beeinflussen.

Literaturverzeichnis

1. R.H. Plumlee, L.P. Smith, *J. Appl. Phys.* 21 (1950) 811.
2. T.E. Madey, J.T. Yates, *J. Vac. Sci. Technol.* 8 (1971) 525.
3. M.L. Knotek, V.O. Jones, V. Rehn *Phys. Rev. Lett.* 43 (1979) 300.
4. D. Ramaker (1985) Mechanism for excited neutral, negative and positive ion desorption from surfaces. In: W. Brenig, D. Menzel (Eds.) *Desorption induced by electronic transitions DIET II*. Springer, Berlin Heidelberg, 10–23.
5. L. Sanche, *Comments At. Mol. Phys.* 26 (1991) 321.
6. K. Christmann, *Surf. Sci. Rep.* 9 (1988) 1.
7. R. Romberg, N. Heckmair, S.P. Frigo, A. Ogurtsov, D. Menzel, P. Feulner *Phys. Rev. Lett.* 84 (2000) 374.
8. O. Ingolfson, F. Weik, E. Illenberger, *J. mass spectr. ion proces.* 155 (1996) 1.
9. M.T. Sieger, W.C. Simpson, T.M. Orlando, *Nature* 394 (1998) 554.
10. B.V. Yakshinskiy, T.E. Madey, *Nature* 400 (1999) 642.
11. V.N. Ageev, *Progr. Surf. Sci.* 47 (1994) 55.
12. C. Goeden (1998) *Aufbau einer hochbrillanten Quelle negativer Ionen*, Diplomarbeit, TU München.
13. O. Schmelmer (2001) *Ein Rasterionenmikroskop für hochenergetische Ionen*, Dissertation, TU München.
14. G. Datzmann (2002) *Aufbau und Charakterisierung des Hochenergie Rasterionenmikroskops SNAKE*, Dissertation, TU München.
15. G.J.F. Legge, J.S. Laird, L.M. Mason, A. Saint, M. Cholewa, D.N. Jamieson, *Nucl. Instr. Meth. B* 77 (1993) 153.
16. I.G. Brown (1989) *Physics and Technology of Ion Sources*, Wiley & Sons, New York.
17. T.E. Madey, D.E. Ramaker, R. Stockbauer, *Ann. Rev. Phys. Chem.* 35 (1984) 215.
18. H. Ibach (1977) Introduction. In: H. Ibach (Ed.) *Electron Spectroscopy for Surface Analysis*. Springer, Berlin Heidelberg, 1–11.
19. V. Dose, *Surf. Sci. Rep.* 5 (1985) 337.
20. H. Conrad, M.E. Kordesch, R. Scala, W. Stenzel, *J. Electron. Spectros. Rel. Phenom.* 38 (1986) 289.
21. K. Geisen, F. Hage, F.J. Himpsel, H.J. Riess, W. Steinmann, *Phys. Rev. Lett.* 55 (1985) 300.

22. L. Diederich, O.M. Küttel, P. Aebi, E. Maillard-Schaller, R. Fasel, L. Schlapbach, *Diamond Rel. Mater.* 7 (1998) 660.
23. J.B. Cui, J. Ristein, L. Ley, *Phys. Rev. Let.* 81 (1998) 429.
24. D.D. Koleske, S.M. Gates, B.D. Thoms, J.N. Russel, J.E. Butler, *J. Chem. Phys.* 102 (1995) 992.
25. J. Furthmüller, J. Hafner, G. Kresse, *Phys. Rev. B* 53 (1996) 7334.
26. F.J. Himpsel, J.A. Knapp, J.A. VanVechten, D.E. Eastman, *Phys. Rev. B* 20 (1979) 624.
27. J. Topping, *Proc. R. Soc. London A* 114 (1927) 67.
28. K.M. Gough, *J. Chem. Phys.* 91 (1989) 2424.
29. W. Mönch (1995) *Semiconductor Surfaces and Interfaces*, Springer, Berlin.
30. L. Diederich, O.M. Küttel, P. Aebi, L. Schlapbach *Surf. Sci.* 418 (1998) 219.
31. T. Frauenheim, U. Stephan, P. Blaudeck, D. Porezag, H.G. Bussmann, W. Zimmermann-Edling, S. Lauer, *Phys. Rev. B* 48 (1993) 18189.
32. N. Davidson, W.E. Pickett, *Phys. Rev. B* 49 (1994) 11253.
33. D. Menzel, R. Gomer, *J. Chem. Phys.* 41 (1964) 3311.
34. A. Redhead, *Can. J. Phys.* 41 (1964) 886.
35. R. Romberg (2001) *Photochemie von Kondensaten und Chemisorbaten nach Innerschalen-Anregung*, Dissertation, TU München.
36. L. Sanche, *J. Vac. Sci. Technol. B* 10 (1992) 196.
37. L. Sanche, L. Parenteau, *Phys. Rev. Let.* 59 (1987) 136.
38. P. Spädtke, *Rev. Sci. Instr.* 63 (1992) 2647.
39. J.N. Smith, W.L. Fite, *J. Chem. Phys.* 37 (1962) 898.
40. C. Goeden, G. Dollinger, *Rev. Sci. Instr.* 73/8 (2002)
41. F. Ciccaci, E. Vescovo, S. DeRossi, M. Tosca, *Nucl. Instr. Meth. B* 53 (1991) 218.
42. Buckbee-Mears, St. Paul, MN; www.buckbee-mears.com;
0.0127 mm Drähte, 0.203 mm Abstand, 46.3 Strich/cm.
43. SIMION 3D V. 6, Scientific Instrument Services Inc., Ringoes, NJ.
44. B. Kassühlke (1994) *Ein Elektronen-Flugzeitspektrometer für Oberflächenuntersuchungen*, Diplomarbeit, TU München.
45. FAST-Comtec, P7886S, www.fastcomtec.com
46. H.J. Hopman, J. Verhoeven, P.K. Bachmann, *Diamond Rel. Mater.* 9 (2000) 1238.
47. J.-C. Lin, C. Su, *Surf. Sci* 406 (1998) 149.
48. O.M. Küttel, L. Diederich, E. Schaller, O. Carnal, L. Schlapbach, *Surf. Sci.* 337 (1995) L812.
49. S. Evans (1992) *Surface Properties of Diamond*. In: J.E. Field (Ed.) *The properties of Natural and Synthetic Diamond*, Academic Press, New York.
50. H. Chatham, D. Hills, R. Robertson, A. Gallagher, *J. Chem. Phys.* 81 (1984) 1770.

51. J.B. Cui, J. Ristein, L. Ley, *Phys. Rev. B* 60 (1999) 16135.
52. P. Rowntree, L. Sanche, L. Parenteau, *J. Chem. Phys.* 95 (1991) 4902.
53. P. Rowntree, L. Sanche, L. Parenteau, M. Meinke, F. Weik, E. Illenberger, *J. Chem. Phys.* 101 (1994) 4248.
54. A. Hofmann, A. Laikhtman, S. Ustaze, M. Hadj Hamou, M.N. Hedhili, J.-P. Guillo-
tin, Y. LeCoat, D. TeilletBilly, R. Azria, M. Tronc *Phys. Rev. B* 63 (2001) 045401.
55. P. Krüger, Universität Münster.
56. C. Goeden, G. Dollinger, *Apl. Surf. Sci* 147 (1999) 107.
57. B.B. Pate, *Surf. Sci.* 165 (1986) 83.
58. A. Bergmaier (2000) Quantitative Elementanalytik an Diamantschichten mittels
elastischer Vorwärtsstreuung hochenergetischer schwerer Ionen,
Dissertation, TU München.
59. C. Goeden, G. Dollinger, *Diamond Rel. Mater.* 10 (2001) 496.
60. W.B. Nottingham (1956) in: Flügge (Ed.), *Handbuch der Physik*, Bd. XXI,
Springer-Verlag, Heidelberg.
61. P. Wurz, R. Schletti, M.R. Aellig, *Surf. Sci.* 373 (1997) 56.
62. E. Borch, M. Bruzzi, S. Pirollo, S. Sciortino, *Sol. Stat. El.* 42 (1998) 674.
63. R. Nemanich, Vortrag auf der Diamond 2000, 3.–8. Sept. 2000, Porto, Portugal.
64. R. Nemanich, private Kommunikation.
65. F. Pászti, E. Szilágyi, E. Kótai, *Nucl. Instr. Meth. B* 54 (1991) 507.
66. R. Hertenberger, Y. Eisermann, A. Hofmann, A. Metz, P. Schiemenz, S. Trieb,
G. Graw, *Rev. Sci. Instr.* 69 (1998) 750.
67. National Electrostatics Corp., 7540 Graber Rd., Middleton, WI, USA.
68. R.C. DeVries, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 17 (1987) 161.
69. J.C. Angus, C.C. Hayman, *Science* 241 (1988) 913.
70. D.W. Brenner, *Phys. Rev. B* 42 (1990) 9458.
71. A. Bergmaier, G. Dollinger, T. Faestermann, C.M. Frey, M. Ferguson, H. Willers-
scheid, G. Schulz, H. Güttler, *Diamond Rel. Mater.* 5 (1996) 995.
72. H. Chatei, J. Bougdira, M. Remy, P. Alnot, C. Bruch, J.P. Kruger,
Diamond Rel. Mater. 6 (1997) 505.
73. A. Flöter, H. Güttler, C. Lutz-Elsner, R. Zachai, A. Bergmaier, G. Dollinger,
Diamond Rel. Mater. 7 (1998) 283.
74. R. Locher, J. Wagner, F. Fuchs, M. Maier, P. Gonon, P. Koidl,
Diamond Rel. Mater. 4 (1995) 678.
75. P. Awakowicz, R. Schwefel, M. Werder, W. Kasper,
Surf. Coat. Technol. 98 (1998) 1020.
76. E.A. Brinkman, K.R. Stalder, J.B. Jeffries, *J. Appl. Phys.* 81 (1997) 1093.
77. F.M. Cerio, W.A. Weimer, *Appl. Phys. Lett.* 59 (1991) 3387.

78. C.C. Battaile, D.J. Srolovitz, J.E. Butler, J. Appl. Phys. 82 (1997) 6293.
79. R. Samlenski, C. Haug, R. Brenn, C. Wild, R. Locher, P. Koidl, Appl. Phys. Let. 67 (1995) 2798.
80. U. Tietze, C. Schenk (1976) Halbleiterschaltungstechnik, Springer, Berlin Heidelberg.
81. ERA-1, Industrial electronics, Eschborn.
82. ECLinPS series, ON-Semiconductor (ehemals Motorola).

A. Elektronentwicklungen

A.1 Einfacher MOS-FET Schalter

Zur Pulsung der Elektronenkanone im Experiment aus Kap. 3.1 wurde ein einfacher Serienzerhacker entworfen [80]. Der Aufbau des Schalters ist in Abb. A.1 dargestellt. Eine einfache TTL-Logik erzeugt durch einen Monoflop einen Rechteckpuls variabler Breite. Durch einen Optokoppler wird dieses Signal potentialfrei und treibt nach Verstärkung durch einen MOSFET-Treiber das Gate eines p-Kanal-FET.

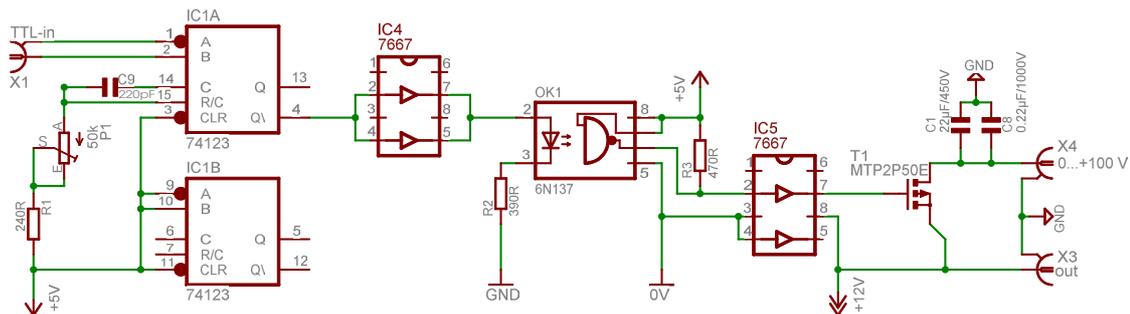


Abbildung A.1. Prinzip des verwendeten MOSFET-Schalters. Mittels eines Monoflops wird ein Rechteckpuls erzeugt. In nachfolgender Optokoppler sorgt für Potentialfreiheit. Nach erfolgter Verstärkung treibt er das Gate eines entsprechenden FET. Die kürzesten erreichbaren Pulslängen liegen bei 100 ns

Durch den Feldeffekt-Transistor wird die Extraktionslinse mit der positiven Spannungsquelle verbunden. Nach Ablauf der eingestellten Zeit wird der Transistor gesperrt und die Extraktionslinse isoliert. Die Ladung, welche danach in der Kapazität der Last gespeichert ist, wird über den 50 Ω -Abschlußwiderstand entladen. Ferner verhindert der Abschlußwiderstand Reflexionen auf der Leitung. Bei einem Rechteckpuls von 100 V Amplitude werden dabei bei einer Einschaltdauer von 2 % bereits 8 Watt elektrischer Leistung im Abschlußwiderstand umgesetzt. Da konventionelle Abschlußwiderstände darauf nicht ausgelegt sind, muß ein entsprechender Dünnschicht-Leistungswiderstand mit Kühlkörper verwendet werden.

Ein nahezu identischer Schalter wurde verwendet, um die Targetheizung des Flugzeitexperiments zu schalten (Abschn. 3.2.3). Dazu ist lediglich der p-Kanal-Transistor (500 V - 2 A) gegen einen entsprechenden Typ mit hoher Strombelastbarkeit aus-

zutauschen (hier: IXFN170N10). Dieser FET schaltet bis 170 A bei 10 V. Da solche Leistungstransistoren nur als n-Kanal Typen hergestellt werden, ist das Gate-Signal zu invertieren.

Die minimale Pulslänge ist bei dem hier beschriebenen Schalter auf 100 ns beschränkt. Für kürzere Pulse reicht die Bandbreite des Gate-Treibers (IC5) nicht aus. Um dieses Limit zu umgehen, wurde die in Abb. A.1 dargestellte Schaltung erweitert (Anhang A.2).

A.2 Push-Pull-Schalter

Für kürzere Pulslängen wurde ein Push-Pull-Schalter nach Abb. A.2 entwickelt. Der Pulsgenerator besteht aus einem p-Kanal MOSFET, welcher eine positive Extraktionsspannung an die Anode anlegt und einem n-Kanal FET, welcher diese Spannung 30 ns später zur Masse kurzschließt.

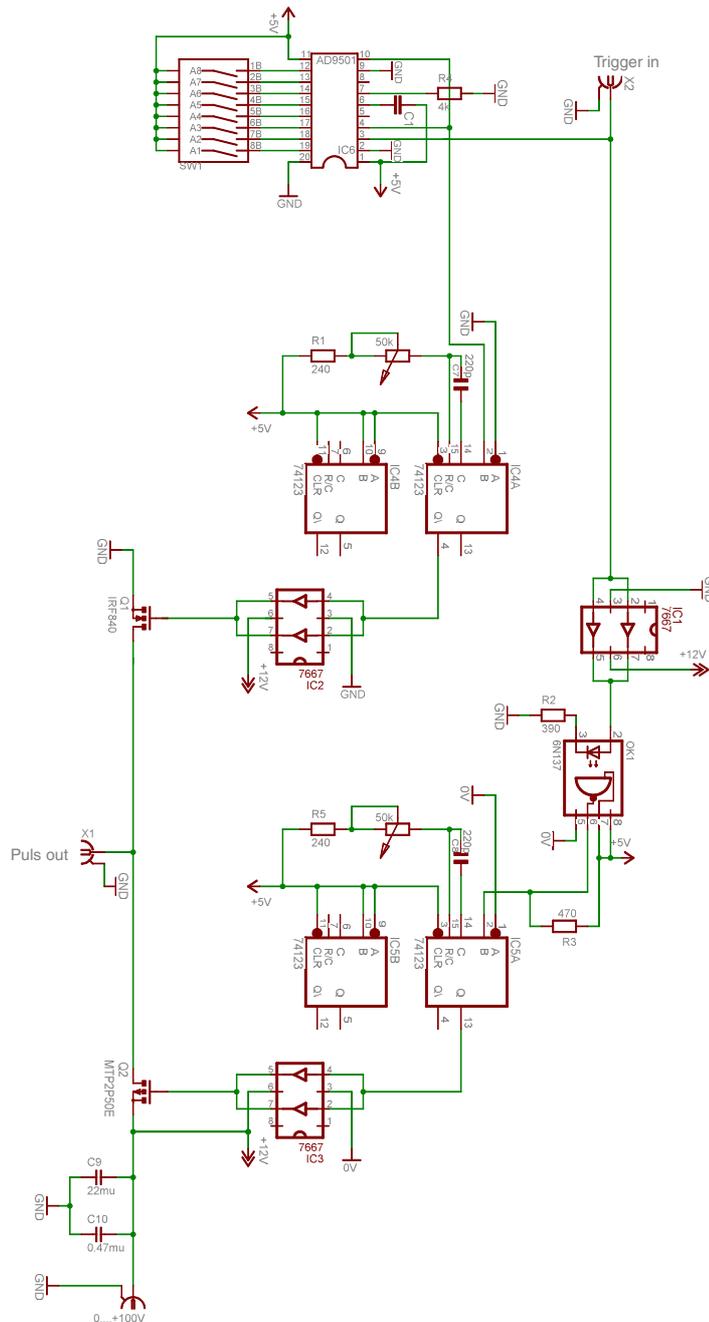


Abbildung A.2. Schaltbild des schnellen Push-Pull-Schalters. Ein p-Kanal-FET legt eine positive Spannung an die Extraktionselektrode an, welche nach 20 ns Mittels eines n-Kanal Transistors wieder zur Masse kurzgeschlossen wird. Die minimale Pulslänge beträgt etwa 20 ns FWHM

Ein TTL-Trigger am Eingang der Schaltung löst zum einen einen Rechteckpuls von 120 ns an IC5 aus. Dieser Puls schaltet nach Verstärkung den FET Q2 durch und legt eine Spannung an den Ausgang. Andererseits wird der Triggerpuls im programmierbaren Verzögerungsglied (IC6) verzögert und generiert nach einigen ns im Monoflop IC4 einen weiteren Rechteckpuls. Dieser steuert, ebenfalls nach entsprechender Verstärkung, den n-Kanal-FET Q1. Damit wird der Ausgang wieder mit Masse verbunden. Die Verzögerung an IC6 wird dabei so eingestellt, daß sich die gewünschte Pulslänge ergibt. Der minimale Wert liegt bei etwa 20 ns FWHM und 30 ns voller Breite. Da die Anode der Elektronenkanone in diesem Fall nicht mehr über den Abschlußwiderstand entladen wird, ist die fallende Flanke des Pulses etwa einen Faktor 10 steiler. Da die Länge des Gate-Pulses größer ist als die eingestellte Verzögerung, wird die Spannungsquelle nach jedem Puls für ca. 100 ns kurzgeschlossen. Bei einer Repititionsrate von 50 kHz entsteht dabei in den verwendeten Transistoren eine Verlustleistung von 3.5 W. Dieser Wert stellt keine großen Anforderungen an die notwendige Kühlung.

A.3 Vorverstärker mit 8 GHz Bandbreite

Der verwendete Verstärker ist in Abb. A.3 dargestellt. Er besteht aus einer dreistufigen Kaskade aus monolithischen GaAs Verstärkern [81].

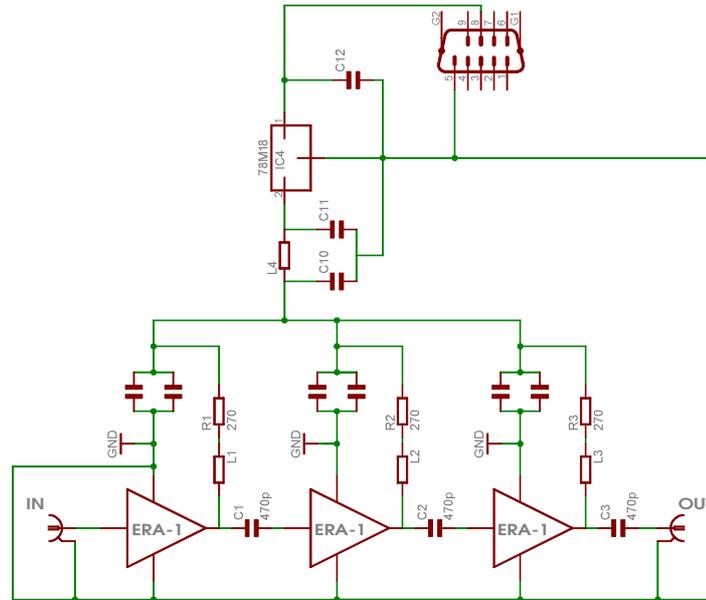


Abbildung A.3. Der verwendete Verstärker besteht aus einer dreistufigen Kaskade aus monolithischen GaAs Verstärkern. Die Verstärkung liegt im Frequenzbereich von 3 MHz bis 8 GHz bei 30 db

Die Schaltung wurde auf einem glasfaserverstärkten Teflonsubstrat ($\epsilon_r = 10$) für Hochfrequenzanwendungen aufgebaut. Der Signalpfad weist durchgängig einen Wellenwiderstand von 50Ω auf. Die Verstärkung liegt im Frequenzbereich von 3 MHz bis 8 GHz bei 30 db. Aus dieser Bandbreite ergibt sich rechnerisch eine mögliche Anstiegszeit von 125 ps. Damit ist der vorgestellte Verstärker um mindestens einen Faktor 8 besser als die besten kommerziellen Geräte*.

* z.B. VT120 von EG&G Ortec mit 1 GHz

A.4 ECL-Diskriminator

Der Schaltplan des Diskriminators ist in Abb. A.4 dargestellt. Er arbeitet mit schnellen ECL-Bausteinen von Motorola [82].

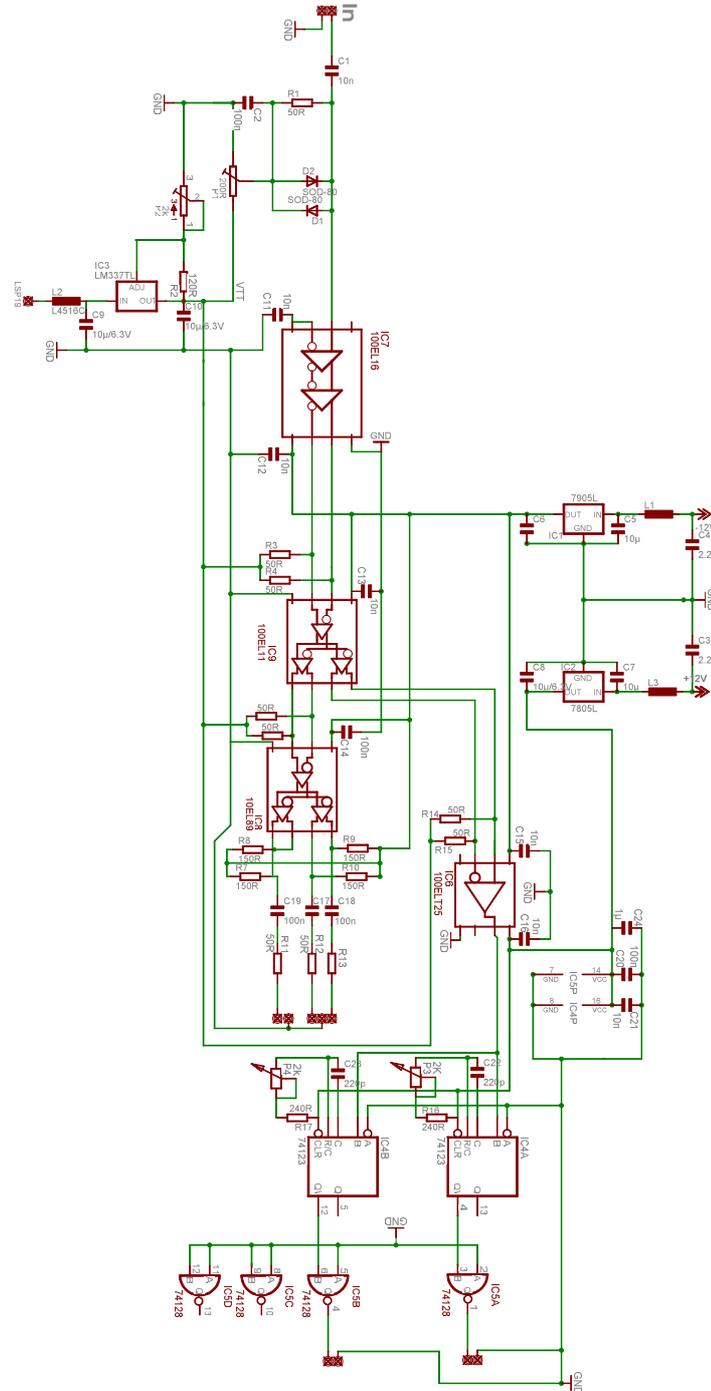


Abbildung A.4. Der Schaltplan des Diskriminators. Zur Pulshöhendiskriminierung dient der Line-Receiver IC7. Als Ausgangssignal stehen verschiedene Pegel und Pulsängen zur Verfügung

Das Signal wird nach dem Durchgang durch den Kondensator C1 Potentialfrei. Am Poti P1 kann eine Vorspannung eingestellt werden, welche zusammen mit dem Eingangssignal groß genug ist, um den Line-Receiver IC7 von logisch „0“ nach logisch „1“ zu schalten. Das digitale ECL-Signal wird in IC9 auf zwei Signalpfade aufgespalten. Aus Kompatibilitätsgründen wird einer davon mittels eines ECL-TTL-Converters (IC6) gewandelt. Am TTL-Ausgangstreiber steht dann ein schnelles (ca. 1 ns) und ein langsames (20–50 ns) Signal zur Verfügung. Mittels eines ECL-Leitungstreibers (IC8) wird ein ECL- und ein NIM-kompatibles Ausgangssignal erzeugt. Diese Ausgänge besitzen die volle Leistungsfähigkeit von 500 ps Pulstrennungszeit bei einer maximalen Zählrate von 2 GHz.

B. Publikationsliste

1. ELECTRON STIMULATED DESORPTION ON DIAMOND (100)
AS A NEGATIVE HYDROGEN SOURCE
C. Goeden, G. Dollinger, *Apl. Surf. Sci* **147** (1999) 107.
2. A NOVEL HIGH PRECISION SLIT SYSTEM
O. Schmelmer, G. Dollinger, G. Datzmann, **C. Goeden**, H.-J. Körner,
NIM B **158/1-4** (1999) 107.
3. ELECTRON STIMULATED DESORPTION OF NEGATIVE HYDROGEN IONS
FROM DIAMOND (100)
C. Goeden, G. Dollinger, P. Feulner, *Diamond Rel. Mater.* **9/3-6** (2000) 1164.
4. NANOPROBE CAPABILITIES USING 25 MEV PROTONS OR 200 MEV HEAVY IONS
G. Datzmann, G. Dollinger, **C. Goeden**, H.-J. Körner, O. Schmelmer,
Radiation Research **153** (2000) 223.
5. ENERGY DISTRIBUTION OF THERMALLY EMITTED NEGATIVE PARTICLES FROM
TYPE IA DIAMOND (100)
C. Goeden, G. Dollinger, *Diamond Rel. Mater.* **10/3-7** (2001) 496.
6. THE MUNICH MICROPROBE SNAKE: FIRST RESULTS USING
20 MEV PROTONS AND 90 MEV SULFUR IONS
G. Datzmann, G. Dollinger, **C. Goeden**, A. Hauptner, H.-J. Körner, P. Reichart,
O. Schmelmer, *NIM B* **181/1-4** (2001) 20.
7. ELECTRON STIMULATED DESORPTION OF NEGATIVE IONS:
A TIME-OF-FLIGHT EXPERIMENT
C. Goeden, G. Dollinger, *Rev. Sci. Instr.* **73/8** (2002)
8. THE INFLUENCE OF ELECTRON STIMULATED HYDROGEN DESORPTION
ON CVD-DIAMOND GROWTH
C. Goeden, G. Dollinger, submitted to *Appl. Phys. Lett.*

C. Danksagung

Diese Arbeit ist nur durch tatkräftige Hilfe von vielen Seiten möglich geworden. Besonderer Dank gilt deshalb:

- Herrn Prof. Dr. H.–J. Körner für die freundliche Aufnahme bei E12 und die Unterstützung, die er meiner Arbeit während der gesamten Zeit entgegengebracht hat, auch als ich mich im Laufe der Jahre thematisch etwas weiter von den Kernbereichen des Lehrstuhls entfernt habe
- Herrn Dr. G. Dollinger für die ausgezeichnete, sehr engagierte Betreuung und das angenehme Arbeitsklima. Er hatte für Fragen und Probleme immer ein offenes Ohr und war bei Diskussionen stets ein hilfreicher und konstruktiver Ansprechpartner
- Herrn Dr. P. Feulner vom Institut E20 des Physik Departments für seine Hilfestellung bei technischen und physikalischen Fragestellungen. Seine Erfahrung und sein Know-how in den unterschiedlichsten Bereichen trugen wesentlich zum Gelingen der Arbeit bei
- Herrn Dr. M. Schreck von der Universität Augsburg für die Möglichkeit, Diamantoberflächen in seinem CVD-Reaktor im Mikrowellenplasma zu präparieren
- Herrn Prof. Dr. V. Dose vom Max-Planck-Institut für Plasmaphysik für die Konstruktionszeichnungen der Elektronenkanone
- den weiteren Mitarbeitern von E12, insbesondere A. Bergmaier, G. Datzmann M. Dreiseitl, für die familiäre Atmosphäre und das gute Arbeitsklima der letzten Jahre sowie S. Winkler für die geduldige Montage zweier Channelplatedetektoren
- den Herren R. Lang und M. Klöckner aus der institutseigenen Werkstatt für die Unterstützung bei diversen Bauvorhaben, auch wenn es mal wieder besonders eilig war

- der Zentralwerkstatt des Physik Departments mit ihren Leitern O. Bönisch und M. Pfaller und der Werkstatt des Beschleunigerlabors unter F. Haftlmaier für die gute Zusammenarbeit bei vielen großen und kleinen Projekten
- dem Targetlabor unter der Leitung von Dr. P. Maier-Komor für die Beschichtung der Kapton-Kondensatoren und viele Kleinigkeiten von der Keramikscheibe bis zur Heliumflasche
- der zentralen Elektronikabteilung unter der Leitung von N. Franz für die Einführung in die Welt der Elektronik und die Fertigung diverser Baugruppen
- meiner Frau Sabine für ihre Geduld und die Fähigkeit, einen Ausgleich zur täglichen Arbeit zu schaffen