



UNIVERSITÄT PADERBORN
Die Universität der Informationsgesellschaft

**FAKULTÄT FÜR
ELEKTROTECHNIK,
INFORMATIK UND
MATHEMATIK**

Atmosphärische Photoionisation mit Nanometer-Samarium-Elektronemitterschichten

Von der Fakultät für Elektrotechnik, Informatik und Mathematik
der Universität Paderborn

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation

von

Master of Engineering Alex Kontschev

Erster Gutachter:	Prof. Dr.-Ing. Ulrich Hilleringmann
Zweiter Gutachter:	Prof. Dr.-Ing. Theodor Doll

Tag der mündlichen Prüfung: 14.03.2013

Paderborn 2013

Diss. EIM-E/290

Meinen Großeltern gewidmet

Inhaltverzeichnis

1 Einführung	3
2 Stand der Technik	5
3 Konzept des elektronischen Photoionisationsdetektor (ePID)	11
4 Theoretische Grundlagen	15
4.1 Strahlungsabsorption	15
4.2 Emission der Photoelektronen	19
4.3 Adsorption der Gase an der Oberfläche	29
4.4 Oxidation	31
4.5 Ionisationsquerschnitte	35
5 Aufbau des Messsystems	39
5.1 Messgerät (Keithley 4200)	39
5.2 Vakuumkammer	40
5.3 Elektronenaufnahme: Fängerelektrode	40
5.4 Rauschreduktion	41
5.4.1 Leitungen	41
5.4.2 Filterung	42
5.4.3 Strom-Spannungs-Kalibration	43
5.4.4 SMU-Entkopplung	43
5.5 Photonenquelle	44
6 Elektronenemitter	48
6.1 Materialwahl	48
6.1.1 Analyse der Materialien für Emitterschichten	48
6.1.2 Herstellung der Emitterschichten	49
6.1.3 Stabilität der Emitterschicht	50
6.1.3.1 Widerstandsmessungen	52
6.1.3.2 Transmissionsmessungen	57
6.1.3.3 Emissionsmessungen	60
6.1.4 Effizienz der Emitterschicht	62

6.1.5 Materialanalyse	68
6.1.5.1 Rasterelektronenmikroskopie (REM)	68
6.1.5.2 Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)	69
6.1.5.3 Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS)	70
6.1.5.4 Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS)	75
6.2 Bestimmung der optimalen Schichtdicke	80
6.2.1 Transmissionsmessungen	80
6.2.2 Emissionsmessungen	81
7 Ionisation der Gase	84
7.1 Messkammer und Beschleunigungselektrode	84
7.2 Auswahl der Gase für die Ionisationsversuche	89
7.3 Gasionisationsversuche	90
7.3.1 Erste Versuche der Ionisation der Gase	90
7.3.2 Ionisation der Gase als Funktion der Elektronenenergie	93
7.3.3 Ionisation der Gase mit verschiedenen Konzentrationen	96
7.3.4 Stabilität des Ionisationsstroms über die Zeit	97
7.3.5 Ausblick: Ionisationsversuche der einigen weiteren Gase	99
8 Diskussion	101
8.1 Elektronenemission bei atmosphärischen Bedingungen	101
8.2 Größe des Elektronenstromes	103
8.3 Effizienz der Gasionisation	105
Zusammenfassung	108
Summary	111
Abbildungs- und Tabellenverzeichnis	112
Literatur	116
Publikationsliste	123
Anhang	
A. Ionisierungsenergien der gasförmigen Stoffe	124
B. Austrittsarbeit von Elementen und Oxiden	130
C. Wellenlänge-Energie- , Energie-Wellenlänge-Umrechnung	132

1 Einführung

Die Notwendigkeit der Detektion und Konzentrationsbestimmung chemischer Verbindungen in der Umwelt nimmt mit der technologischen Entwicklung der Gesellschaft und der Produktionsmittel stetig zu. Derzeit ist es nicht möglich, den Fortschritt allein mithilfe quantitativer Werte wie Produktionsvolumen oder Infrastrukturentwicklung zu messen. Die heutigen Menschen tragen auch eine ständig zunehmende Verantwortung für den Zustand, in dem wir unseren Planeten den Nachkommen übergeben. Darüber hinaus tritt das Problem des Umweltschutzes und der Umweltzustandsüberwachung in den Vordergrund. Eine der Aufgaben der Umweltüberwachung ist die Kontrolle des Luftzustands, d. h. die Überprüfung, ob die Konzentration gefährlicher Stoffe in der Luft die jeweils vorgeschriebenen Grenzwerte nicht überschreitet. Diese Aufgabe ist besonders wichtig, weil die Luftverschmutzung einer der am schwierigsten kontrollierbaren Bereiche der Umwelt ist. Da die Verschmutzungsquellen bzw. die Quellen des Auswurfs gefährlicher Stoffe nur bedingt und begrenzt lokalisiert werden können, besteht die Notwendigkeit, die Gefahrstoffkonzentrationen an jedem frei gewählten Punkt zu messen.

Diese Forderung steht im Widerspruch dazu, dass die derzeit am weitesten entwickelten Methoden der chemischen Analyse die Labormethoden sind. Bei diesen Methoden wird die Luftprobenanalyse in einem speziell ausgestatteten Labor mit stationären Geräten, die in der Regel große Abmessungen und ein hohes Gewicht haben, durchgeführt. Dies macht den Einsatz bei „Feldbedingungen“ unmöglich. Neben der Mobilität ist die Möglichkeit der Detektion und Klassifizierung einer möglichst großen Bandbreite gefährlicher Stoffe (im besten Fall auch ohne Konzentrationsbegrenzung) die nächste wichtige Voraussetzung. Genau diese Herausforderung beeinträchtigt erheblich den Einsatz von z. B. Metalloxid-Halbleiter- (MOX-) Gassensoren und Sensoren auf der Basis von halbleitenden Polymeren. Solche Sensoren bestehen aus Materialien, die ihre Leitfähigkeit aufgrund einer Reaktion mit den Gasen verändern. Sie bieten aber im Falle einer Detektion von Gasgemischen keine Möglichkeit, den Beitrag eines bestimmten Gases aus dem Gesamtsignal auszugliedern. Solche Sensoren werden selbstverständlich in vielen Bereichen verwendet; falls aber das Vorwissen über die Existenz eines Gases fehlt, so bleibt dieses unentdeckt.

Eine funktionierende Lösung unter dieser prinzipiellen Beschränkung ist der Einsatz sogenannter Photoionisationsdetektor- (PID-) Sensoren. Ein solcher Detektor besteht aus einer Gasentladungslampe, die mit einem bestimmten Gas gefüllt ist und ein charakteristisches Wellenlängenspektrum emittiert. Mit einem solchen Detektor können alle Gase, deren Ionisierungsenergien niedriger als die Energie der emittierten Photonen sind, ionisiert werden. Als Standard wird die Krypton-Gasentladungslampe mit Photonenenergien von 10,0 und 10,6 eV für den PID-Sensor verwendet. Um die Ionisierungsgrenze zu erhöhen, werden auch die Argon-Lampen, die bei 11,7 eV emittieren, eingesetzt. Die Lebensdauer letzterer Lampen ist aber auf ca. einen Monat begrenzt. Obwohl die Anwendung eines denkbaren PID-Arrays mit verschiedenen Photonenenergien die grobe Unterteilung der Gase in Gruppen entsprechend ihrer Ionisierungsenergien erlaubt, taucht das Problem der Identifikation eines bestimmten Gases innerhalb einer Gruppe auf. Streng genommen kann dieses Problem mithilfe des PIDs nicht gelöst werden.

Eine mögliche Lösung bieten Elektron-Photoionisationsdetektor- (ePID) Sensoren. Sie benutzen beschleunigte Elektronen, um die zu analysierenden Gase zu ionisieren. Die Elektronen werden durch die Bestrahlung dünner Schichten mithilfe einer LED gewonnen. Die auf diesem Weg gewonnenen Elektronen werden durch ein elektrisches Feld auf die für die Gasionisierung notwendige Energie beschleunigt, was prinzipiell Gase mit verschiedenen Werten der Ionisierungsenergie zu ionisieren ermöglicht.

Das Ziel dieser Arbeit ist eine Weiterentwicklung der ePID-Ionisatoren.

2 Stand der Technik

Alle Methoden der chemischen Detektion lassen sich in zwei große Gruppen unterteilen. Die erste Gruppe bilden Detektionsmethoden, die lediglich den Nachweis des Vorhandenseins von Gasen (im Idealfall auch die grobe Schätzung der Konzentration) ermöglichen. Die zweite Gruppe bilden Detektionsmethoden, die neben dem Nachweis auch die Quantifizierung der detektierten Gase erlauben. Zu einer unabhängigen Gruppe können elektrochemische Sensoren (Ladungstransfer im Elektrolyt aufgrund gelöster Gasmoleküle) zusammengefasst werden, die nur auf bestimmte Gase reagieren [1, 2].

Unter den Methoden der ersten Gruppe lassen sich folgende Verfahren unterscheiden:

- MOX-Sensoren (Metalloxidhalbleitersensoren) (Leitfähigkeitsänderung einer Metalloxiddünnschicht durch die Adsorption der Gasmoleküle auf ihrer Oberfläche) [3, 4];
- Sensoren auf Basis leitender Polymere (das gleiche Prinzip; anstatt der Metalloxidschicht werden jedoch leitfähige Polymere verwendet) [5-7];
- MOX-Gassensoren (Metalloxid-Halbleitergassensoren) (Leitfähigkeitsänderung aufgrund einer Oberflächengasreaktion (reduzierend / oxidierend)) [8, 9];
- Dye Polymer Sensors (farbige Polymere) (Verfärbung durch eine chemische Reaktion mit den Gasmolekülen) [10];
- SAW-Sensoren (Surface-Acoustic-Wave-Sensoren) (akustische Oberflächenwellensensoren) (Änderung der Ausbreitungsgeschwindigkeit der akustischen Oberflächenwellen durch die Adsorption der Gasmoleküle auf der Oberfläche) [11, 12];
- Faseroptische Sensoren (Phasenverschiebung der Wellen im sichtbaren oder im IR-Spektrum aufgrund der Adsorption der Gasmoleküle auf der Oberfläche eines dünnen Films, der auch als Photonenreflektor dient) [13];
- Carbon-black-Sensoren (Leitfähigkeitsänderung des dispergierten Rußes in einem Polymer - Widerstand durch die Reaktion mit den Gasen) [14, 15];
- QMB-Sensoren (Quarzkristall-Mikrobalance-Sensoren) (Schwingungsfrequenzänderung des Quarzes aufgrund der Gasmolekülablagerung auf einer sensitiv beschichteten Oberfläche) [16, 17].

Trotz der scheinbaren Verschiedenheit haben diese Gasdetektionsverfahren gemeinsam, dass sie beschränkt selektiv sind. Das heißt, sie können bei komplizierten Gasgemischen lediglich das Vorhandensein von Gasen anzeigen, schaffen es jedoch nicht, die einzelnen Gase innerhalb der detektierten Gruppe voneinander zu unterscheiden. Um die Anwendbarkeit dieser Sensoren zu erweitern, wurden sogenannte „elektronische Nasen“ entwickelt, die aus einer Matrix aus mehreren Sensoren (auch als Sensorarrays bezeichnet) bestehen [16, 18-20]. Am häufigsten werden dazu MOX-Sensoren eingesetzt. Die Vorteile der Gassensoren der ersten Gruppe sind ihre geringe Größe, i. d. R. ein niedriger Energieverbrauch, die Einfachheit des Einbaus in ein tragbares System verbunden mit vergleichbar niedrigen Anschaffungskosten.

Die Massenspektroskopie (MS) war das erste Universalverfahren der Gasdetektion, das die Klassifizierung detektierter Substanzen ermöglichte [21, 22]. Hierbei werden die Gasmoleküle einer Vakuumkammer zugeführt, in der sie ionisiert werden. Danach werden die Gasionen im elektrischen Feld in Richtung der Messelektrode beschleunigt, wo der Ladungsträgerfluss als Funktion der Zeit gemessen wird. Diesem Verfahren liegt die Tatsache zugrunde, dass die Beschleunigung, mit der sich die Ionen in Richtung Messelektrode bewegen, proportional zum Verhältnis der Ionenmasse zu ihrer Ladung ist. Das heißt, je leichter das Ion ist und je höher seine Ladung ist, desto schneller wird es im elektrischen Feld beschleunigt bzw. wird die Messelektrode erreicht. Der Hauptnachteil der Methode ist die Notwendigkeit eines Vakuums, was die mobile Anwendung des Verfahrens erschwert. Als Weiterentwicklung der MS wurde die sogenannte Quadrupol-Massenspektrometrie vorgeschlagen [23-25]. Ein Quadrupol besteht aus vier zylinderförmigen Elektroden (Stabelektroden), welche parallel zueinander und symmetrisch bezüglich der Mittelachse liegen. An einem Ende des Quadrupols fliegen die leicht beschleunigten Ionen ein, am anderen Ende befindet sich der Detektor. Die Selektierung der Ionen erfolgt nach dem Verhältnis ihrer Masse zu Ladung. Dafür wird an die gegenüberliegenden Elektroden eine Kombination aus einer Gleich- und einer Wechselhochfrequenzspannung paarweise angelegt. Die Laufbahn eines Ions ist von den Amplituden der Gleich- und der Wechselspannung und auch der Frequenz der Wechselspannung abhängig. Bei jeder Einstellung dieser Parameter schwingen nur die Ionen eines bestimmten Masse zu Ladung Verhältnisses der Mittelachse des Quadrupols symmetrisch, das heißt: nur diese Ionen erreichen den Detektor. Alle anderen Ionen werden aus der Mitte der Quadrupols herausgeschleudert und verlassen im Endeffekt den Detektionsbereich.

Eine Alternative zur MS-Methode, die wesentlich geringere Abmessungen erfordert, ist die Ionenmobilitätsspektrometrie (IMS) [26, 27]. Hierbei werden die Gasionen nicht im Vakuum, sondern gegen den Fluss des sogenannten Driftgases beschleunigt. Das Driftgas ist ein Gas, das in die Messkammer aus der Richtung der Messelektrode eingelassen wird. Im einfachsten Fall wird dafür die atmosphärische Luft genommen. Ionen bewegen sich gegen den Fluss des Driftgases im elektrischen Beschleunigungsfeld (Standardwert: 150 bis 300 V/cm) und stoßen in statistisch gleichen Zeitabständen mit den Driftgasmolekülen zusammen. Das heißt, dass die Ionenbewegung als ein kontinuierlicher Wechsel von Beschleunigung und Bremsen zu verstehen ist. Dabei ist die Ionenbeschleunigung – genau wie für die MS-Methode – seiner Ladung direkt und seiner Masse umgekehrt proportional. Die Stoßhäufigkeit ist die Funktion der geometrischen Größe des Ions: die Kollisionswahrscheinlichkeit ist desto höher, je größer das Ion ist. Die gesamte Geschwindigkeit der Ionenbewegung durch das Driftgas wird als Ionenmobilität bezeichnet.

Um die Gasmoleküle zu ionisieren, werden bei beiden Methoden unterschiedliche Verfahren angewandt. Die Ionisation kann mithilfe der Elektronen herbeigeführt werden, wobei diese sowohl durch die Feldemission – eine Konzentration des elektrischen Felds hoher Energie auf einen flächenmäßig kleinen Bereich des Emitters – als auch durch die thermische Emission (Erwärmen eines dünnen Drahtes aus Metall mit hohem Schmelzpunkt) erhalten werden können. Die Elektronen werden im elektrischen Feld so lange beschleunigt, bis ihre Energie ausreicht, um die Gasmoleküle zu ionisieren. Es können auch Methoden der chemischen Ionisation angewandt werden, durch die eine chemische Reaktion mit den Molekülen des sogenannten Reaktionsgases erreicht wird. Die am weitesten verbreitete Methode ist jedoch die Verwendung des radioaktiven Isotops Nickel-63. Dieses Isotop emittiert beim β -Zerfall die β -Strahlung mit der Energie von ca. 67 keV, welche für die Gasionisation benutzt wird [28, 29].

Es muss angemerkt werden, dass die Verwendung hoher Energien für die Gasionisation das Problem der Fragmentierung des Analyten verursacht. Dieses Problem ist bei der Analyse komplexer organischer Moleküle von besonderem Interesse. Die Untergrenze, ab der dieser Effekt eintritt, liegt bei ca. 25 eV; bei der Verwendung von β -Strahlung ist der Effekt folglich nicht zu vermeiden. Um die Zusammensetzung des Gases festzustellen, werden die Molekülfragmente entsprechend ihrer Molekularmasse angeordnet. Anschließend wird die Analyse des gesamten Spektrums vorhandener Fragmente

durchgeführt und es werden die Konsequenzen aus der qualitativen und quantitativen Zusammensetzung gezogen [30-32].

Im Fall komplexer Gasgemische, das heißt bei Mischungen aus vielen unterschiedlichen Gasen, ist es sehr kompliziert bis unmöglich, das Problem der Gasanalyse mittels der IMS eindeutig zu lösen. Aus diesem Grund wird dieses Verfahren mit der Gaschromatographie (GC) kombiniert. Dabei dient die GC der Aufteilung des Gasgemisches, die IMS der endgültigen Analyse der Gaszusammensetzung [26].

In der GC-Analyse wird das zu analysierende Gas mit dem sogenannten Nullgas – einem Gas bekannter Zusammensetzung – gemischt. Als Standard wird Stickstoff maximaler Reinheit verwendet. Dieses Gasgemisch wird durch Adsorptionskapillare diffundiert, die mit dem Adsorbat beschichtet oder dicht gefüllt werden. Die Geschwindigkeit des Gasdurchgangs durch das Adsorptionsrohr ist von der Reaktionsintensität der Gasmoleküle mit der Adsorbatoberfläche abhängig. Das heißt, die Gase, die einen niedrigeren Reaktionskoeffizienten haben, passieren das Adsorptionsrohr schneller [33-35].

Ein anderes Verfahren, das die IMS zum Bestandteil hat, ist die Laserionmobilitätsspektrometrie (LIMS) [36-38]. Der Kern der Methode besteht aus einer Zweistufenionisation der Gasmoleküle. Zuerst absorbiert das zu analysierende Molekül ein Photon, dessen Energie für seine Ionisation nicht ausreicht. Diese Energie ist aber hoch genug, um ein Elektron in einen extrem kurzlebigen intermediären Zwischenzustand zu überführen. In diesem Zustand befindet sich das Elektron eine bestimmte Zeit und, wenn es innerhalb dieser Zeit per Absorption eines zweiten Photons noch eine Energieportion erhält, wird es von dem Molekül endgültig getrennt bzw. das Molekül wird ionisiert. Für die Ionisationsmöglichkeit mit Nutzung eines virtuellen Zwischenzustandes ist eine hohe Energiedichte notwendig, deswegen wird ein Laser als Strahlungsquelle verwendet. Bei der LIMS werden stationäre Lasersysteme mit einstellbarer Wellenlänge der Laserstrahlung verwendet.

Die oben beschriebenen komplexen Gasanalysemethoden – MS, IMS, GC, LIMS – sind theoretisch und praktisch gut ausgearbeitet. Sie ermöglichen es, Gase und Gasgemische beliebiger Komplexität mit einer hohen Genauigkeit zu analysieren und finden eine breite Anwendung in der Praxis. Jedoch – dies wurde bereits angemerkt – ist ihr Einsatzbereich in erster Linie auf Laborbedingungen beschränkt. Dies ist die Folge der großen Abmessungen, der Notwendigkeit des Vakuums und des hohen Energieverbrauchs, die einer Mobilität solcher Systeme im Wege stehen.

Unter den mobilen universellen Gasanalysesystemen ist der Photoionisationsdetektor (PID) hervorzuheben [39-42]. Dieser Detektor nutzt eine mit Inertgas gefüllte Gasentladungslampe. Als Produkt des Entladungsprozesses in der Lampe entsteht der sogenannte Lawineneffekt, der zum Übergang des Gases in den Plasmazustand führt. Dieser Zustand ist nicht stabil, sondern eine kontinuierliche Abfolge von Ionisations- und Rekombinationsereignissen. Als Produkt dieses Prozesses werden Photonen der für jedes Gas charakteristischen Wellenlänge ununterbrochen ausgesandt. Die emittierten Photonen kommen in die Messkammer, wo sich auch das zu analysierende Gas befindet. Die Gasmoleküle werden durch die Zusammenstöße mit den Photonen ionisiert, es entstehen Elektron-Ion-Paare. Um diese zwei Ladungsträgergruppen voneinander zu trennen, wird eine Messelektrode in das System eingeführt, an die ein Potenzial entsprechender Polarität angelegt wird. Die Anzahl der ionisierten Moleküle ist direkt proportional zu der Stromflussänderung an der Messelektrode.

Inerte Gase, die für das Auffüllen der PID-Entladungsröhren am häufigsten eingesetzt werden, sind Xenon, Krypton und Argon. Xenon hat dabei charakteristische Photonenenergien von 8,4 und 9,6 eV, Krypton von 10,0 und 10,6 eV und Argon von 11,7 eV. Dementsprechend können mithilfe jeder dieser Lampen alle Gase ionisiert werden, deren Ionisierungsenergien niedriger sind als die Energie der ausgestrahlten Photonen. Die Xenonlampen werden relativ selten verwendet, da sogar ihr höherenergetischer Peak nicht groß genug ist, um die meisten Gase zu ionisieren. Das am häufigsten verwendete Gas ist Krypton. Der PID auf der Basis von Krypton hat zusätzlich zu der relativ hohen Photonenenergie auch eine lange Lebensdauer (bis zu drei Jahren). Das typische Emissionsfenstermaterial für Kryptonlampen ist Manganfluorid. Falls es notwendig ist, nur den niederenergetischen charakteristischen Peak (10,0 eV) zu benutzen und den höheren (10,6 eV) auszublenden, werden Fenster aus Kalziumfluorid eingesetzt. Argonlampen werden verwendet, wenn es erforderlich ist, die Gase mit den Ionisierungsenergien zwischen 10,6 und 11,7 eV zu analysieren. Ihr großer Nachteil ist die kurze Lebensdauer (unter einem Monat). Dies wird durch die Notwendigkeit eines Lithiumfluoridfensters verursacht. Dieses Material altert während der Bestrahlung mit Photonen, was sich in Form der Transparenzniedrigung bis zu ihrem vollständigen Verschwinden auszeichnet [43].

Ein weiterer Vorteil des PIDs ist die „weiche“ Ionisierungsart. Es bedeutet, dass die Energie der ionisierten Ionen unter dem Energiewert liegt, ab dem Moleküle bei den Zusammenstößen mit den Photonen zu fragmentieren beginnen. Als Produkt eines

solchen Prozesses werden die Ionen erhalten, die das gesamte Ausgangsmolekül als Ion liefern.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass mit dem PID können prinzipiell Gase mit Ionisierungsenergien bis zu 11,7 eV ionisiert werden. Bei der Verwendung der oben aufgezählten Lichtquellen können die zu analysierenden Gase in die folgenden Gruppen entsprechend ihrer Ionisierungsenergien eingeteilt werden: bis 9,6 eV, von 9,6 bis 10 eV, von 10 bis 10,6 eV und letztendlich von 10,6 bis 11,7 eV. Eine genauere Differenzierung der einzelnen Gase innerhalb dieser Gruppen ist nicht möglich. Zu berücksichtigen ist, dass der PID eine regelmäßige Kalibrierung benötigt, da seine Einstellungen über längere Zeit instabil sind. Sie wird i. d. R. mithilfe des trockenen Isobutens durchgeführt [44]. Bei der Arbeit mit feuchten Gasproben taucht das Problem der Querempfindlichkeit auf die Feuchtigkeit auf, was einen Messfehler verursacht. Die Reinheit der Messkammer ist ebenfalls ein wichtiger Parameter für die Qualität der PID-Messungen. Wenn sie verunreinigt ist, entstehen parasitäre Ströme an der Messelektrode, die im Endeffekt zu Messfehlern führen [45].

Trotz der oben genannten (häufig prinzipiellen) Mängel findet der PID dank seiner Universalität, Mobilität, Lebensdauer, seinem einfachen Aufbau und nicht zuletzt aufgrund der im Vergleich zu Laborgeräten geringen Anschaffungskosten eine breite Anwendung.

3 Konzept des elektronischen Photoionisationsdetektor (ePID)

Dem entwickelten elektronischen Photoionisationsdetektor (ePID) liegt das Prinzip der Stoßionisation gasförmiger Substanzen mittels der im elektrischen Feld bis zur erforderlichen Energie beschleunigten Elektronen zugrunde. Der Entwicklung eines ePID wurde ebenfalls die Arbeit von C. M. Zimmer gewidmet [46]. Dabei wurde das Material Lanthanhexaborid als Emitttermaterial verwendet. Es ist wichtig hervorzuheben, dass die Ionisationsversuche dort beim reduzierten Druck durchgeführt wurden und dass das Ziel der vorliegenden Arbeit die Entwicklung eines ePIDs ist, der unter atmosphärischen Bedingungen funktioniert und somit auf ein Vakuumsystem verzichten kann.

Das ePID-System besteht aus folgenden Komponenten: eine Photonenquelle, eine dünne Elektronenemitterschicht, eine Beschleunigungselektrode und eine Messkammer mit einer Fängerelektrode (s. Abbildung 3.1a). Als Photonenquelle wurden UV-LEDs mit der Wellenlänge 365 bis 375 nm und einer optischen Leistung von 2 bis 230 mW ausgewählt. Sobald die UV-LED leuchtet fallen Photonen auf die Emitterschicht, die aus einem Material mit einer niedrigeren Austrittsarbeit als die Energie der einfallenden Photonen besteht. Das heißt, es ist möglich, dem Elektron beim Zusammenstoß mit dem Photon so viel Energie zu übergeben, dass es das Schichtmaterial verlassen kann. Das Elektron wird somit in den Raum der Messkammer emittiert (genauer s. Abschnitt 4.2). Die langfristige atmosphärische Stabilität ist dabei eine wichtige Eigenschaft des Emitttermaterials.

Es gibt zwei Möglichkeiten der Photonenquellenplatzierung relativ zur Emitterschicht: entweder von der Messkammerseite oder von der Rückseite der Emittierelektrode (s. Abbildung 3.1). Die Platzierung messkammerseitig stellt keine zusätzlichen Anforderungen an die Emitterschicht. Anders sieht es aus, wenn die Emitterschicht von der Rückseite der Emittierelektrode aus bestrahlt wird. In diesem Fall ist es notwendig, das Substratmaterial so auszuwählen, dass es für die einfallenden Photonen transparent ist. Weiterhin sollen die Photonen den Emitterschichtbereich, der maximal 20 nm von der zur Messkammer ausgerichteten Oberfläche liegt, erreichen. Dies ist notwendig, damit die angeregten Elektronen über genügend Energie verfügen, um das Emitterschichtmaterial verlassen zu

können (s. Abschnitt 4.1). Dies ist wichtig, weil die mittlere freie Weglänge des Elektrons im Festkörper in diesem Bereich (10 bis 20 nm) liegt (Universalkurve: s. Abschnitt 4.2, Abbildung 4.2).

Nach dem Eindringen in die Messkammer besitzt das Elektron in der Regel keine kinetische Energie. Um einen geordneten Elektronenfluss zu erhalten, wird die sogenannte Beschleunigungselektrode ins Messsystem eingeführt. An diese Elektrode wird eine bezüglich der Emittierelektrode positive Spannung so angelegt, dass die Energie, die die Elektronen während der Beschleunigung zwischen den beiden Elektroden erhalten, für die Gasionisation ausreicht. Der zweite Verwendungszweck dieser Elektrode ist das Einstellen einer Potentialdifferenz zu der Emittierelektrode, sodass die emittierten Elektronen von der Emitterschicht abgesaugt werden. Im Gegenfall verhindert die Wolke der emittierten Elektronen über der Oberfläche des Elektronenemitters weitere Elektronenemission. Da der gesamte Prozess bei Atmosphärendruck abläuft (und nicht im Hochvakuum), treffen die beschleunigten Elektronen auf ihrem Weg in der Messkammer die Luftmoleküle (s. Abschnitt 4.2). Diese Tatsache macht es notwendig, den Abstand zwischen der Emitter- und der Beschleunigungselektrode so zu minimieren, dass er in der Größenordnung der mittleren freien Weglänge inelastischer Stöße bleibt bzw. dass eine für die Gasionisation ausreichende Elektronenanzahl in der Messkammer zu Verfügung steht. Streng betrachtet gehört der Raum zwischen diesen Elektroden nicht zur Messkammer, welche dort beginnt, wo die Elektronen ausreichend Energie haben, dass sie die Gasmoleküle ionisieren können, das heißt, nachdem sie die Beschleunigungselektrode passieren.

In der Messkammer besteht die Wahrscheinlichkeit, dass Elektronen auf die Moleküle des zu analysierenden Gases treffen. Falls dies geschieht, können die Gasmoleküle ionisiert werden (genauer s. Abschnitt 4.5). Als Folge solcher Ereignisse entstehen in der Messkammer (anstatt eines neutralen Moleküls) ein Elektron und ein Ion. Um ihre Anzahl zu vermessen, wird die Messelektrode – im Folgenden Fängerelektrode genannt – ins Messsystem eingeführt. Sie besteht aus einer dünnen Metallschicht. Um die Ladungsträger anzuziehen, wird eine entsprechende Spannung angelegt: positives Potenzial für die Elektronen und eine negative Spannung für die Ionen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Strom der Elektronen gemessen. Es ist wichtig zu beachten, dass das Potenzial an der Fängerelektrode so ausgewählt wurde, dass die Anziehungskraft für die gemessenen Ladungsträger stärker als an allen anderen Elektroden des Messsystems ist. Dadurch werden die während des Ionisationsprozesses entstandenen Elektronen an die

Fängerelektrode angezogen bzw. das Ergebnis der Messung mit dem ePID ist ein Elektronenstrom an dieser Elektrode. Es ist klar, dass die Elektronenstromgröße der Gaskonzentration direkt proportional ist, solange kein Lawineneffekt eintritt.

Eine wichtige Eigenschaft des ePIDs, die ihn von dem ihm verwandten PIDs unterscheidet, ist die Möglichkeit der selektiven Detektion gewünschter Gase. Im einfachsten Fall, bei zwei zu ionisierenden Gasen, erfolgt die Detektion wie folgt: Zuerst wird eine Beschleunigungsspannung angelegt, die für die Ionisation eines der beiden Gase ausreicht (in der Regel das Gas mit der niedrigeren Ionisierungsenergie). Anschließend wird der Elektronenstrom gemessen. Danach wird die Beschleunigungsspannung so weit erhöht, dass sie für die Ionisation der beiden Gase ausreichend ist. Aus dem gemessenen Summensignal wird die Größe des zuerst gemessenen Stroms abgezogen bzw. die Stromänderung, die durch die Ionisation des zweiten Gases verursacht wurde, berechnet.

Wichtig ist zu beachten, dass der ePID keine für den PID prinzipielle Limitierung in Form der oberen Grenzenergie besitzt, über die die Ionisation unmöglich ist. Mit der Verwendung des ePID ist es prinzipiell möglich, alle in der Gasphase vorhandenen Substanzen zu ionisieren.

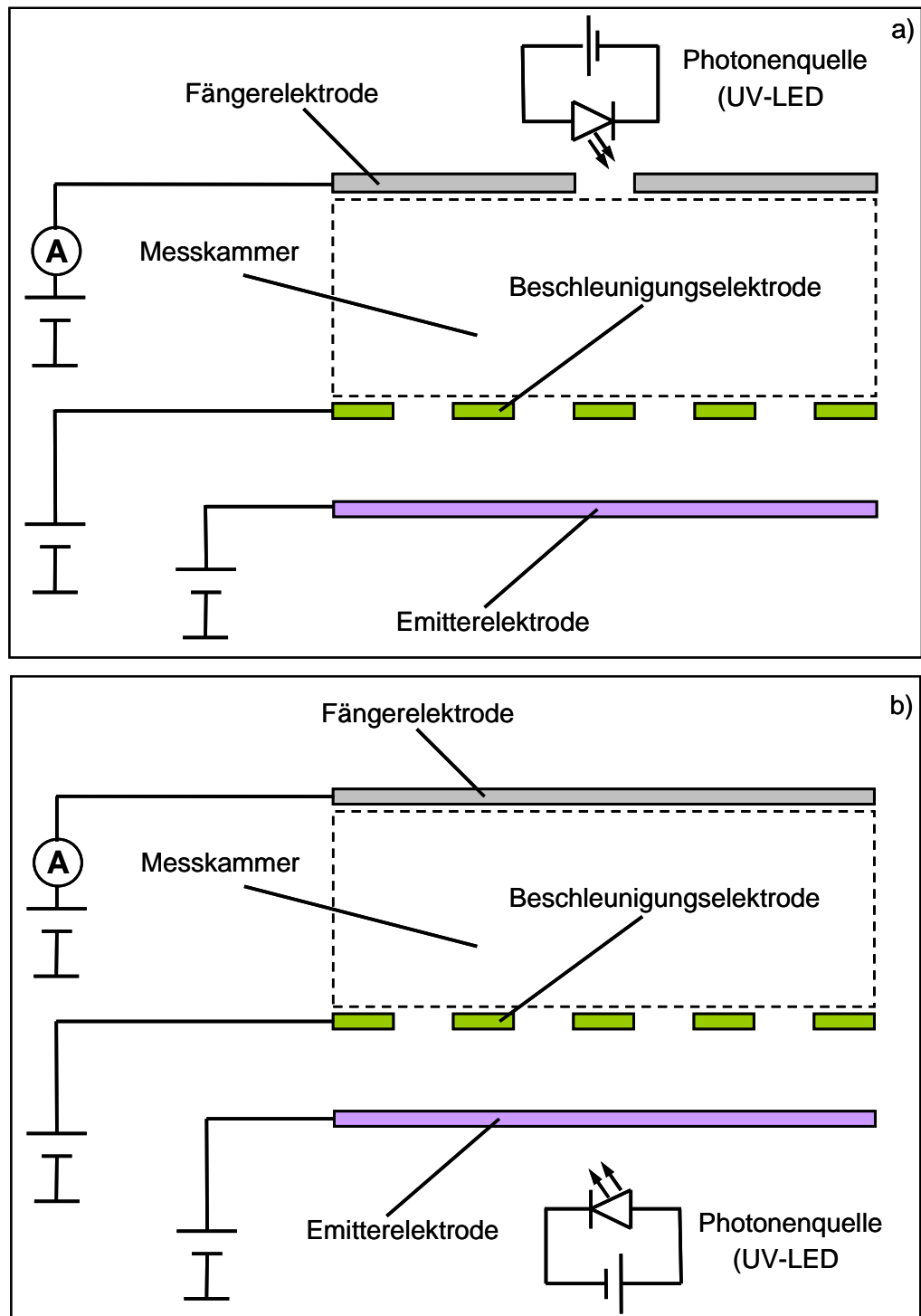


Abbildung 3.1: Aufbau des ePID-Systems: a) Photonenquelle vor der Seite der Messkammer; b) Photonenquelle vor der Rückseite.

4 Theoretische Grundlagen

4.1 Strahlungsabsorption

Die Wechselwirkung zwischen elektromagnetischer Strahlung und Materie ist eine Reihe von einzelnen Kollisionen der Photonen mit den Elementarteilchen der Materie (in den meisten Fällen mit den Elektronen). Diese Stöße können sowohl elastisch als auch inelastisch sein. Im ersten Fall gibt es keinen Verlust der Photonenenergie, im zweiten Fall überträgt das Photon seine gesamte Energie in das Kristallgitter des Festkörpers. Es ist wichtig zu beachten, dass das Photon während der Wechselwirkung mit der Materie im Gegensatz zu dem Elektron seine gesamte Energie verliert; das heißt: Das Photon existiert nach der Kollision nicht mehr. Dieser Prozess wird „Absorption der Photonen“ genannt. Die Intensität der Photonenwechselwirkung mit Materie bzw. die Absorptionswahrscheinlichkeit ist im Allgemeinen von der Struktur der Materie und von der Photonenenergie abhängig. Um den Prozess zu beschreiben-, werden verschiedene Koeffizienten verwendet [47-49].

Die Wechselwirkung eines Photons mit der Materie kann in zwei unterschiedlichen Szenarien verlaufen: Es kann entweder absorbiert werden oder es findet eine sogenannte elastische Kollision statt. Die Absorption erfolgt, wenn das Photon ein Elektron aus der inneren Schale des Festkörpers trifft. Das Ergebnis der Interaktion des Photons mit den gebundenen Elektronen der äußeren Schalen ist in der Regel eine elastische Wechselwirkung [47]. Das heißt: Der Schwächungskoeffizient kann als Summe des Absorption- und des Streukoeffizienten dargestellt werden. Für die Massenschwächungskoeffizienten gilt (für die anderen Koeffizienten ähnlich):

$$\mu_m = \tau_m + \sigma_m \quad (4.1)$$

wobei μ_m der Massenschwächungskoeffizient, τ_m der Massenabsorptionskoeffizient und σ_m der Massenstreuungskoeffizienten ist.

Bei genauer Betrachtung kann diese Formel wie folgt ausgeschrieben werden:

$$\mu_m = \tau_m + \sigma_{m_koh} + \sigma_{m_inkoh} + \sigma_{m_pair} \quad (4.2)$$

wobei σ_{m_koh} der Koeffizient der kohärenten (Rayleigh-) Streuung, σ_{m_inkoh} Koeffizient der inkohärenten (Compton-) Streuung und σ_{m_pair} Koeffizient der Elektron-Positron-Paarbildung ist (sie ist nur oberhalb der Energie von 1,022 MeV möglich [50]).

Bei großen Wellenlängen und hohen Ordnungszahlen ist der Schwächungskoeffizient dem Absorptionskoeffizienten etwa gleich [47]:

$$\mu_m \approx \tau_m \quad (4.3)$$

Es wurde experimentell festgestellt, dass der Absorptionskoeffizient proportional der vierten Potenz der Ordnungszahl der absorbierenden Substanz und auch der dritten Potenz der Wellenlänge der Photonenstrahlung ist [47, 48, 51, 52]:

$$\tau \sim Z^4 \cdot \lambda^3 \quad (4.4)$$

wobei λ die Wellenlänge der Strahlung ist.

Das bedeutet, dass der relative Anteil der durch Materie konstanter Dicke und Zusammensetzung transmittierten elektromagnetischen Strahlung beim Übergang zu größeren Wellenlängen rasch abnimmt (z. B. von der Röntgenstrahlung zur UV-Strahlung). Die identische Tendenz hat die Erhöhung der Ordnungszahl des Absorptionsmaterials zur Folge.

Für die Beschreibung der Wechselwirkungsintensität der Strahlung mit der Materie werden folgende Schwächungskoeffiziente verwendet: der atomare Schwächungskoeffizient, der elektronische Schwächungskoeffizient, der lineare Schwächungskoeffizient und der Massenschwächungskoeffizient.

Der atomare Schwächungskoeffizient charakterisiert die Abschwächung der Photonenstrahlung pro Atom des adsorbierenden Materials. Die Anzahl der Atome pro Masseneinheit der Materie ist umgekehrt proportional zur Ordnungszahl des Elements:

$$dn = \frac{dm_A}{M} N_A \quad (4.5)$$

Dabei ist dn_A die Zahl der Atome pro Flächeneinheit (in cm^{-2}), dm_A die Massenbelegung (in g/cm^2), M die molare Masse (in g/mol) und N_A die Avogadro-Zahl (mol^{-1}).

Die Änderung der Strahlungsintensität wird mit folgender Formel beschrieben:

$$\frac{dI}{I} = -\mu_a \cdot dn_A \quad (4.6)$$

wobei dI die Änderung der Strahlungsintensität, I die Anfangsintensität und μ_a der atomare Schwächungskoeffizient ist.

Durch die Integration folgt:

$$\ln I = -\mu_a \cdot n_A + C \quad (4.7)$$

wobei C die Integrationskonstante ist.

Unter der Annahme, dass $I = I_0$ für $n = 0$ und $C = \ln I_0$ ergibt sich:

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu_a \cdot n_A} \quad (4.8)$$

wobei n_A die Anzahl der Atome des absorbierenden Materials pro Flächeneinheit (üblicherweise pro cm^2) ist.

Es ist wichtig zu bemerken, dass der Parameter n die Anzahl der Atome in einer einzigen Schicht des Materials pro Flächeneinheit definiert. Üblicherweise wird die Atomanzahl pro cm^2 berechnet. Das heißt, dass die Einheit des atomaren Schwächungskoeffizienten die Fläche ist (Standard cm^2).

Mithilfe des atomaren Schwächungskoeffizienten kann der Schwächungskoeffizient komplexer Moleküle berechnet werden. Er ist gleich der Summe der atomaren Schwächungskoeffizienten der einzelnen Elemente im Molekül unter Berücksichtigung der Atomanzahl. Als Beispiel gilt für Wasser:

$$\mu_a(H_2O) = 2 \cdot \mu_a(H) + \mu_a(O) \quad (4.9)$$

Der elektronische Schwächungskoeffizient bestimmt die Abschwächung der Strahlungsintensität pro Elektron des absorbierenden Materials und wird wie folgt berechnet:

$$\mu_e = \frac{\mu_a}{Z} \quad (4.10)$$

wobei μ_e der elektronische Schwächungskoeffizient und Z die Ordnungszahl des Elements im Periodensystem ist.

Für die Reduktion der Strahlungsintensität gilt:

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu_e \cdot n_e} \quad (4.11)$$

n_e ist die Anzahl der Elektronen pro Flächeneinheit (üblicherweise pro cm^2).

Die Schwächung elektromagnetischer Strahlung pro Längeneinheit wird durch den linearen Schwächungskoeffizienten beschrieben:

$$\frac{dI}{I} = -\mu_l \cdot dl \quad (4.12)$$

wobei μ_l der lineare Schwächungskoeffizient und dl die Längeneinheit ist.

Daraus folgt:

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu_l \cdot l} \quad (4.13)$$

wobei l die Dicke des absorbierenden Materials ist.

Die Einheit des linearen Schwächungskoeffizienten ist cm^{-1} .

Sämtliche zuvor beschriebenen Koeffizienten werden in der Praxis selten verwendet. Typischerweise wird der sogenannte Massenschwächungskoeffizient eingeführt. Seine experimentell erhaltenen Werte können in Handbüchern (wie z. B. [47]) nachgeschlagen werden. Dieser Koeffizient ist die Darstellung des linearen Schwächungskoeffizienten unter Berücksichtigung der Dichte des absorbierenden Materials:

$$dm = \rho_l \cdot dl \quad (4.14)$$

wobei dm die Masseneinheit und ρ_l die lineare Massendichte (in g/cm) ist.

Damit ergibt sich:

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu_m \cdot m_A} = I_0 \cdot e^{-\mu_m \cdot \rho \cdot l} \quad (4.15)$$

hier ist m_A die Massenbelegung (in g/cm^2) und ρ die Dichte (in g/cm^3).

Der Massenschwächungskoeffizient hat die Dimension l^2m^{-1} (in der Regel in cm^2/g) und wird für komplexe Verbindungen mit Berücksichtigung der Anteile einzelner Elemente berechnet – z. B. für Wasser:

$$\mu_m(H_2O) = \frac{2}{3} \cdot \mu_m(H) + \frac{1}{3} \cdot \mu_m(O) \quad (4.16)$$

Die oben genannten Koeffizienten werden durch den atomaren Schwächungskoeffizienten miteinander verbunden:

$$\mu_e = \frac{\mu_a}{Z} \quad (4.17)$$

$$\mu_l = \mu_a \cdot \frac{N_A}{A} \cdot \rho \quad (4.18)$$

$$\mu_m = \mu_a \cdot \frac{N_A}{A} \quad (4.19)$$

4.2. Emission der Photoelektronen

Das Phänomen des Elektronenaustritts aus dem Festkörper durch die Bestrahlung mit Photonen wird als Photoemission bezeichnet (oder auch als äußerer Photoeffekt). Die quantenmechanische Erklärung dieses Prozesses geht auf Albert Einstein [53] zurück. Die Photonenenergie wird wie folgt bestimmt:

$$E_{Ph} = h \cdot \nu \quad (4.20)$$

wobei E_{Ph} die Photonenenergie, h die Plancksche Konstante und ν die Frequenz der Photonenstrahlung ist.

Für die Elektronenemission ist es notwendig, dass die Photonenenergie größer als die Austrittsarbeit des bestrahlten Festkörpers ist. Die Austrittsarbeit ist eine materialspezifische Größe und wird mit der Formel berechnet:

$$\Phi = E_{Vak} - E_F \quad (4.21)$$

Hier ist Φ die Größe der Austrittsarbeit in eV, E_{vak} die Vakuumenergie und E_F die Fermi-Energie, die im Metall der Energie des höchsten besetzten energetischen Zustands bei 0 K entspricht.

Laut Einsteins Theorie passiert bei der Wechselwirkung eines Photons mit dem Festkörper Folgendes: Das Photon überträgt seine gesamte Energie einem (und nur einem) Elektron des Festkörpers, das infolgedessen die Möglichkeit bekommt, einen höheren energetischen Zustand zu besetzen oder, falls die empfangene Energie größer als die Austrittsarbeit ist, den Festkörper zu verlassen. Darüber hinaus wird der Photonenimpuls dem Elektron übergeben. Nach dem Austritt des Elektrons aus dem Festkörper ist seine kinetische Energie nicht nur von der Austrittsarbeit und von der Photonenenergie abgänglich, sondern auch von seiner ursprünglichen Bindungsenergie im Festkörper, da diese für jedes Elektron spezifisch ist (Pauli-Prinzip):

$$E_{kin} = E_{ph} - E_i - \Phi \quad (4.22)$$

dabei ist E_{kin} die kinetische Energie des Elektrons, E_i die Energie des Ausgangszustands des Elektrons oder die Bindungsenergie (i steht hier für Initial). Wie aus der Gleichung folgt, wird diese Energie bezüglich der Fermi-Energie gemessen.

Nachdem ein Elektron genug Energie durch Absorption eines Photons erhalten hat, soll es den Weg von seiner ursprünglichen Position bis zu Festkörperoberfläche zurücklegen. Dabei sind inelastische Stöße mit anderen Elektronen bzw. Atomen des Kristallgitters möglich. Das bedeutet: Die Wahrscheinlichkeit der Elektronenphotoemission ist dem Abstand des Elektrons von der Oberfläche zum Zeitpunkt der Photonenabsorption umgekehrt proportional. Statistisch wird der Begriff „mittlere freie Weglänge“ des Elektrons im Festkörper eingeführt, der weiter unten in diesem Abschnitt diskutiert werden wird.

Es ist auch wichtig zu beachten, dass das Ereignis der Elektronenphotoemission als Resultat zwei nacheinander erfolgreicher Kollisionen mit Photonen möglich ist. In diesem Fall ist zumindest der erste Teil der empfangenen Energie kleiner als die Austrittsarbeit. Das Elektron geht in einen unbesetzten Zwischenzustand, absorbiert hier ein zweites Photon und erhält dadurch genug Energie, um den Festkörper zu verlassen. Die Wahrscheinlichkeit des beschriebenen Prozesses ist jedoch aufgrund einer extrem kurzen Zeitspanne, in der sich das Elektron in dem energetischen Zwischenzustand befindet, vernachlässigbar niedrig und wird angesichts der hier betrachteten Photonendichten nicht weiter berücksichtigt.

Der quantenmechanischen Beschreibung der Photoemission dient das sogenannte Dreischrittmodell. Nach diesem Modell wird das Phänomen der Photoemission in drei nacheinander folgenden Phasen aufgeteilt: Übertragung der Photonenenergie an das Elektron, Diffusion des angeregtes Elektrons zur Oberfläche und Durchqueren der Oberfläche. Es wird angenommen, dass alle drei Phasen voneinander unabhängig sind. Die Übergabe des Photonenimpulses an das Kristallgitter wird nicht berücksichtigt (nur die Übergabe seiner Energie an die Elektronen) [46, 54-59]. Der Photoionisationsprozess nach dem Dreischrittmodell ist in der Abbildung 4.1 dargestellt.

In Folgenden wird jeder der drei Schritte des Dreischrittmodells einzeln diskutiert.

Photoanregung der Elektronen. Eine der Annahmen, die im Rahmen des Dreischrittmodells gemacht wurde, ist die Vernachlässigung des Photonenimpulses. Diese Annahme ist bei den niedrigen Photonenenergien im Vergleich zu den Elektronenenergien korrekt. In diesem Fall werden nur senkrechte Übergänge in der Bandstruktur des Festkörpers betrachtet:

$$\vec{k}_f = \vec{k}_i + \frac{\vec{q}}{\hbar} + \vec{G} \quad (4.23)$$

wobei \vec{k}_f der Wellenvektor des Endzustands des Elektrons bzw. des Zustands nach der Absorption des Photons (f steht für final), \vec{k}_i der Wellenvektor des Ausgangszustands des Elektrons, \vec{q} der Photonenimpuls, \hbar das reduzierte Plancksche Wirkungsquantum und \vec{G} der Vektor des Kristallgitters im reziproken Raum ist.

Die Wahrscheinlichkeit des Übergangs eines Elektrons zwischen dem Ausgangszustand (Bloch-Zustand) und dem Endzustand wird nach der goldenen Regel der Quantenmechanik berechnet:

$$P(E_f, h\nu) = \frac{4 \cdot e \cdot \pi^2}{h} \cdot \left(-\frac{e}{m_e \cdot c} \right)^2 \cdot \sum_i |M_{fi}|^2 \cdot \delta \left(E_f \left(\vec{k}_f \right) - E_i \left(\vec{k}_i \right) - h\nu \right) \quad (4.24)$$

wobei $P(E_f, h\nu)$ die Wahrscheinlichkeit des Elektronenüberganges von seinem Ausgangszustand in den Endzustand, e die Elementarladung, m_e die Masse des Elektrons, c die Lichtgeschwindigkeit, δ die Funktion, die die Energieerhaltung des Systems bei dem Übergang des Elektrons von dem Ausgangszustand in den Endzustand beschreibt, E_f die Energie des Endzustands, E_i die Energie des Ausgangszustands und M_{fi} das Matrixelement, das dem Übergang von dem Zustand mit der Energie E_i in den Zustand mit der Energie E_f entspricht, ist. Dieses Matrixelement wird wie folgt definiert:

$$M_{fi} = \int \Psi_f \cdot \Psi_i dr \quad (4.25)$$

wobei Ψ_f die Wellenfunktion des Endzustands und Ψ_i die Wellenfunktion des Ausgangszustands ist.

Die Größe des Elektronenstromes mit der Energie E_f und dem Wellenvektor \vec{k}_f in einem kristallinen Festkörper beträgt:

$$I_{int}(E_f, h\nu) \propto \sum_{f,i,G} |M_{fi}|^2 f(E_i) \cdot \delta(E_f - E_i - h\nu) \cdot \delta\left(\vec{k}_f - \vec{k}_i - \vec{G}\right) \quad (4.26)$$

hierbei ist $f(E_i)$ die Fermi-Funktion des Ausgangszustands. Mit ihrer Hilfe werden nur die besetzten Ausgangszustände bei der Addition berücksichtigt (für die unbesetzten Zustände ist $f(E_i)=0$), die Funktion $\delta(E_f - E_i - h\nu)$ ist für die Energieerhaltung im System verantwortlich und die Funktion $\delta\left(\vec{k}_f - \vec{k}_i - \vec{G}\right)$ für die Impulserhaltung. Da die

Ausgangs- und Endzustände durch die Matrix $|M_{fi}|$ miteinander verbunden sind, ist die Addition nach einem der beiden Indizes (f oder i) für eine vollständige Beschreibung des Systems ausreichend. Notwendige Bedingung der Elektronenemission ist also E_f größer als E_{vak} . Auf die ausreichenden Bedingungen wird weiter in diesem Abschnitt eingegangen.

Diffusion der Elektronen zur Oberfläche. Der wichtigste Mechanismus der Wechselwirkung des angeregten Elektrons auf seinem Weg zur Oberfläche ist die

Elektron-Elektron-Wechselwirkung, d. h. Kollisionen mit anderen Elektronen. Statistisch gesehen können nur die Elektronen, die nur einige Atomlagen von der Oberfläche entfernt sind, diese erreichen. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Elektron die Oberfläche ohne Energieverlust erreicht (keine inelastische Elektronen-Plasmon- und Elektron-Phonon-Wechselwirkung), wird nach folgender Gleichung berechnet [57]:

$$D(E, h\nu) = \frac{\mu_l \cdot \lambda(E)}{1 + \mu_l \cdot \lambda(E)} \quad (4.27)$$

wobei $D(E, h\nu)$ die gesuchte Wahrscheinlichkeit und $\lambda(E)$ die mittlere freie Weglänge des Elektrons im Festkörper ist.

Für Photonenenergien im Bereich von 1 bis 50 eV liegt die mittlere freie Weglänge zwischen 10 und 20 nm [56]. Wird die Formel für die Photonenstrahlungsintensität aus dem vorherigen Abschnitt geändert, erhält man:

$$I_d = I_0 \cdot \left(1 - \exp\left(\frac{-d}{\lambda(E)}\right) \right) \quad (4.28)$$

wobei I_d der Transmissionskoeffizient durch die Schicht der Dicke d ist.

Wenn verschiedene Werte der Schichtdicke d in die Formel eingesetzt werden, erhält man als Ergebnis, dass 63,3 % der Elektronen aus der Oberflächenschicht der Dicke gleich $\lambda(E)$ und 99,75 % aus der Schicht der Dicke $6 \cdot \lambda(E)$ emittiert werden, was statistisch einer Genauigkeit von 3σ entspricht.

Die Ergebnisse der Bewertung der mittleren freien Weglänge in Abhängigkeit von der kinetischen Energie des Elektrons sind in der Abbildung 4.2 dargestellt [60]. Die Umrechnung der mittleren freien Weglänge von der Zahl der Monolagen in die Länge Nanometer wird nach der Formel durchgeführt [60]:

$$\lambda_m = \frac{\lambda_n}{a} \quad (4.29)$$

hierbei ist λ_m die mittlere freie Weglänge des Elektrons im Festkörper in Monolagen, λ_n die mittlere freie Weglänge in Nanometer und a die Dicke einer Monolage in Nanometer, die wie folgt berechnet wird:

$$a = \sqrt[3]{\frac{A}{\rho \cdot n \cdot N_A} \cdot 10^{24}} \quad (4.30)$$

wobei A das atomare bzw. molekulare Gewicht, ρ die Dichte des Festkörpers und n die Anzahl der Atome in einem Molekül des Festkörpers ist.

Der Verlauf der Kurve ist vom Material des Festkörpers praktisch unabhängig und wird deswegen Universalkurve genannt. Wie in Abbildung 4.2 zu sehen ist, nimmt die Größe der mittleren freien Weglänge zunächst bei dem Übergang zu niedrigeren Werten der kinetischen Energie ab und erreicht ein Minimum (etwa 0,4 nm) zwischen 30 und 60 eV. Bei weiterer Reduktion der Elektronenenergie beginnt die mittlere freie Weglänge erneut zu steigen. Für eine Energie von etwa 3,5 eV (Energie der Photonen der UV-LEDs, die in dieser Arbeit verwendet wurden), beträgt die mittlere freie Weglänge etwa 60 Monolagen, und mehr als 90 % aller emittierten Elektronen stammen aus den ca. 150 oberen Monolagen des Emittermaterials.

Das **Durchqueren der Oberfläche** wird im Rahmen des Dreischrittmodells mithilfe der Streuung eines Elektrons durch das Oberflächenpotenzial mit Translations-symmetrie parallel, jedoch nicht senkrecht zur Oberfläche betrachtet. Der Elektronenimpuls wird in zwei Komponenten zerlegt: der zur Oberfläche parallele und der zur Oberfläche senkrechte Anteil (s. Abbildung 4.3):

$$\vec{k} = \vec{k}_{||} + \vec{k}_{\perp} \quad (4.31)$$

wobei \vec{k}_{\perp} die zur Oberfläche senkrechte Komponente des Elektronenimpulses und $\vec{k}_{||}$ seine zur Oberfläche parallele Komponente ist.

Bei einer ideal glatten Oberfläche bleibt der Elektronenimpuls in die zur Oberfläche parallele Richtung konstant:

$$\vec{k}_{f||} = \vec{k}_{||} + \vec{k}_{ext||} + \vec{G}_{||} \quad (4.32)$$

hier ist $\vec{k}_{ext//}$ der Impuls des Elektrons nach durchqueren der Oberfläche . Das heißt, dass nur die senkrechte Komponente des Elektronenimpulses definiert, ob das Elektron emittiert wird. Sie ist gleich:

$$|k_{ext\perp}| = \sqrt{k_{ext}^2 - k_{ext//}^2} \quad (4.33)$$

Die Energie, die ein Elektron benötigt, um das Kristallgitter des Festkörpers zu verlassen, wird durch die Austrittsarbeit des Festkörpers angegeben. Dadurch wird die Bedingung definiert:

$$(E_{kin})_{\min} = \Phi = E_{Vak} - E_f \quad (4.34)$$

Folgende Formel lässt sich mit der Annahme, dass die dem Elektron minimal erforderliche kinetische Energie gleich dem Wert der Austrittsarbeit ist, zusammenstellen:

$$(E_{kin})_{\min} = \frac{\hbar^2 k_{ext}^2}{2m_e} = \frac{\hbar^2}{2m_e} (k_{ext//}^2 + k_{ext\perp}^2) = E_f - E_{Vak} \quad (4.35)$$

Das heißt:

$$k_{ext}^2 = \frac{2 \cdot m_e}{\hbar^2} \cdot (E_f - E_{Vak}) \quad (4.36)$$

und:

$$(k_{\perp})_{\min} = \sqrt{\frac{2 \cdot m_e}{\hbar^2} \cdot \Phi} \quad (4.37)$$

hier ist $(k_{\perp})_{\min}$ die der Oberfläche senkrechte Komponente des Elektronenimpulses.

Das bedeutet, dass nur die Elektronen, deren zur Oberfläche senkrechte Komponente des Impulses nicht kleiner als $(k_{\perp})_{\min}$ ist, können das Kristallgitter verlassen.

Bei dem Übergang von energetischen zu räumlichen Einheiten lässt sich der maximale Öffnungswinkel errechnen (s. Abbildung 4.4) [56]:

$$\cos \theta_{max} = \frac{|(k_{\perp})_{min}|}{|k_{int}|} = \sqrt{\frac{\Phi}{E_f - E_{Vak}}} \quad (4.38)$$

wobei $\cos \theta_{max}$ der maximale Öffnungswinkel ist.

Die Kombination aller drei Phasen des Dreischrittmodells ergibt die Verteilung der Elektronenenergie und wird nach folgender Funktion berechnet, wobei jeder Faktor einer der oben genannten Modellphasen entspricht:

$$I_{ext}(E, h\nu, k) = I_{int}(E, h\nu, k) \cdot D(E) \cdot T(E, k) \quad (4.39)$$

hierbei ist I_{ext} der Elektronenstrom der emittierten Elektronen, I_{int} der Elektronenstrom der im Kristallgitter angeregten Elektronen, $D(E)$ die Diffusionsfunktion, die die Elektronenbewegung zur Oberfläche beschreibt, und $T(E, k)$ eine Transmissionsfunktion, die das Durchqueren der Oberfläche definiert.

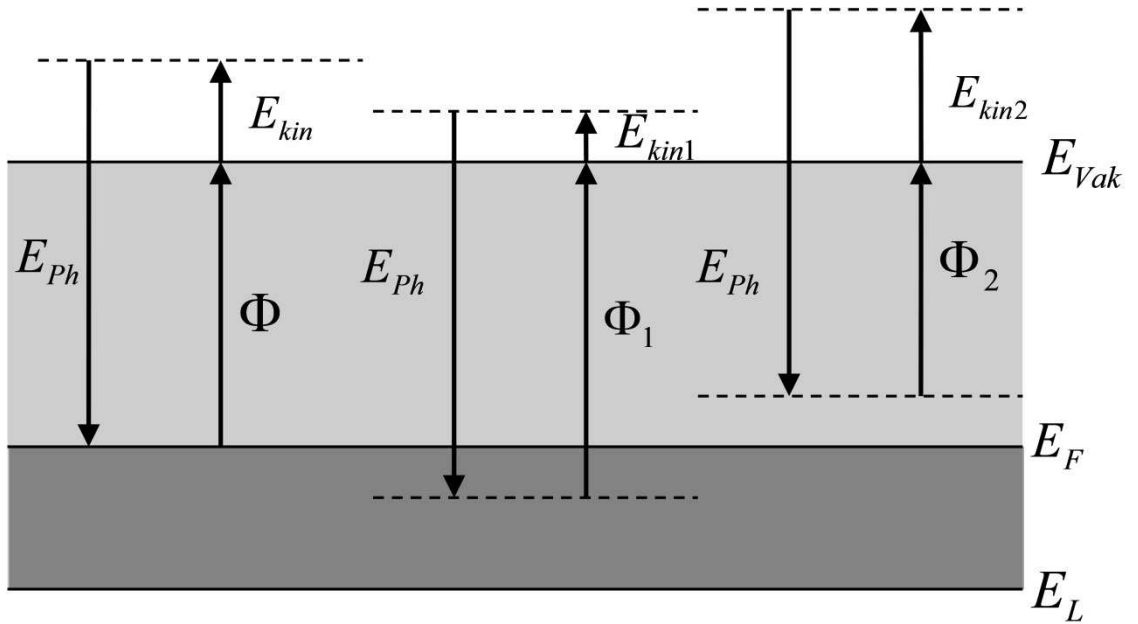


Abbildung 4.1: Photoionisationsprozess nach dem Dreischrittmodell. Verschiedene Varianten der energetischen Lage des Elektrons sind dargestellt.

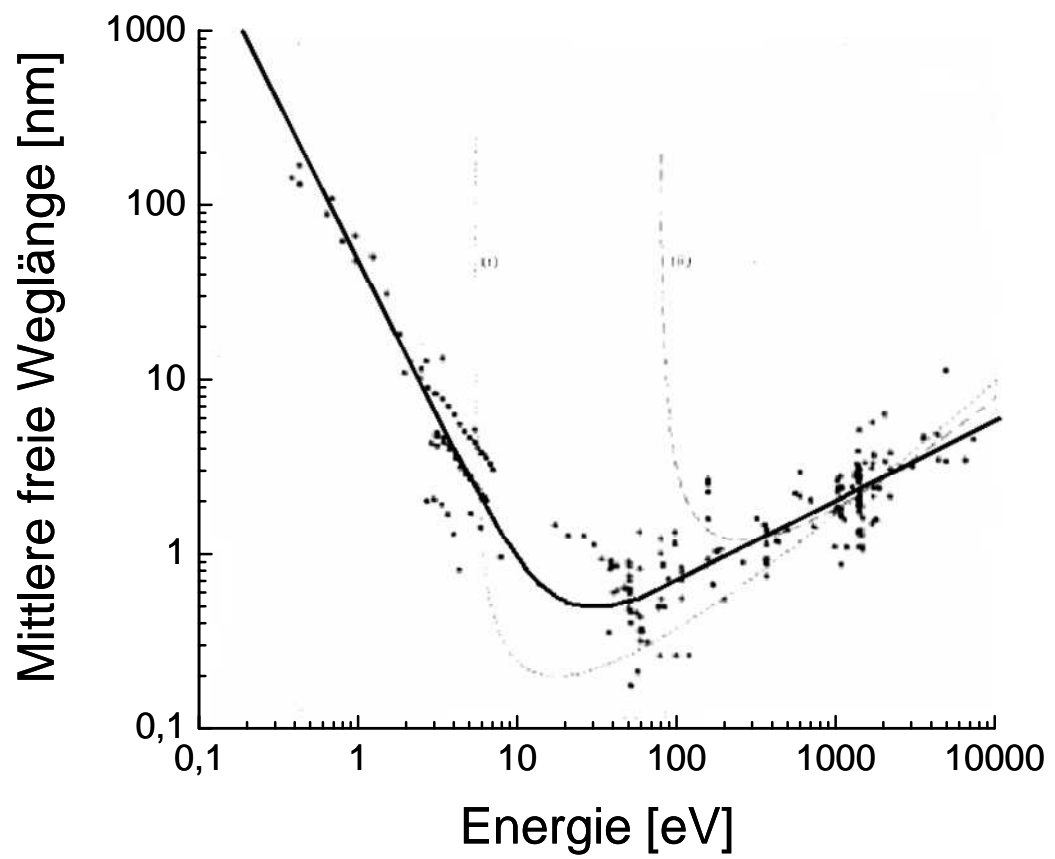


Abbildung 4.2: Mittlere freie Weglänge des Elektrons als Funktion seiner Energie über dem Fermi-Niveau [60].

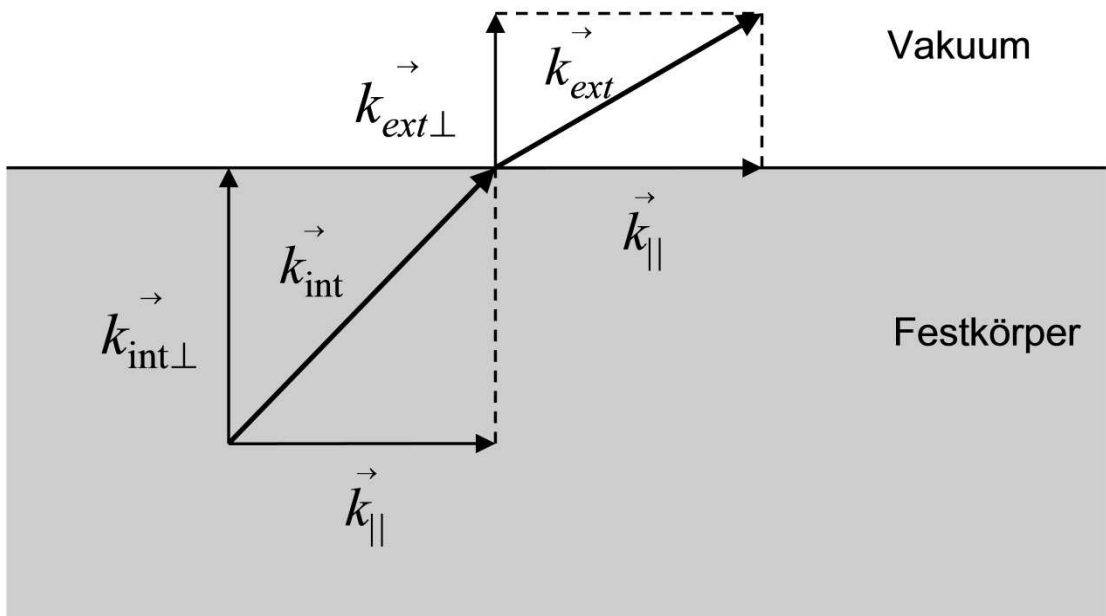


Abbildung 4.3: Die Impulserhaltung des Elektrons bei Durchqueren der Oberfläche.

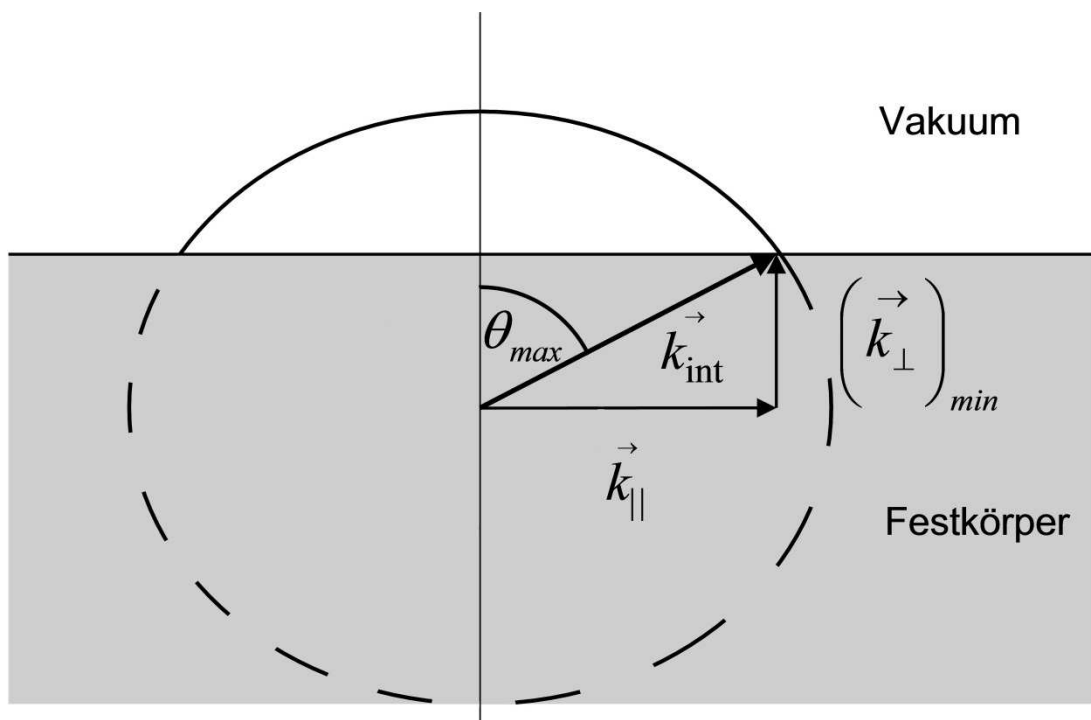


Abbildung 4.4: Maximaler Öffnungswinkel als Transmissionsbedingung des angeregten Elektrons.

4.3 Adsorption der Gase an der Oberfläche

Unter Adsorption wird die Konzentrationsänderung an der Grenze eines Festkörpers und eines Gases (im Allgemeinen auch einer Flüssigkeit) verstanden. Der Festkörper wird dabei als Adsorbens bezeichnet, die schon adsorbierten Gasmoleküle als Adsorbat und die noch nicht adsorbierten Gasmoleküle, die aber das Potenzial dazu in sich tragen, als Adsorptiv. Der der Adsorption entgegengesetzte Prozess wird Desorption genannt. Je nach Stärke der Wechselwirkung zwischen dem Adsorbat und dem Adsorbens werden zwei Typen der Adsorption unterschieden: die stärkere Chemisorption (chemische Adsorption) und die schwächere Physisorption (physikalische Adsorption) [61]. Verläufe der Potenzialkurven beider Adsorptionstypen in Abhängigkeit vom Abstand zwischen dem adsorbierten Molekül und dem Festkörper sind in der Abbildung 4.5 dargestellt [61].

Im Folgenden werden die beiden oben genannten Adsorptionstypen näher diskutiert.

Bei der Physisorption werden die Moleküle des Adsorbats durch die Van-der-Waals-Kräfte an der Oberfläche gebunden – genau genommen durch die Wechselwirkung zwischen den Dipolen der an der Reaktion teilnehmenden Moleküle. Wenn die Moleküle des Festkörpers und des Gases sich in einem Abstand befinden, der in der Nähe des Minimums der Potenzialenergie für die Physisorption liegt, wird die Symmetrie der räumlichen Ladungsverteilung in diesen Molekülen gebrochen bzw. werden die Dipole gebildet. Ein typisches Beispiel für die physikalische Adsorption ist die Adsorption eines Edelgasmoleküls auf der Metalloberfläche bei niedrigen Temperaturen [62]. Die Bindungsenergie der Physisorption (ΔH_{Phys}) ist etwa 0,25 eV [63]. Wie in der Abbildung 4.5 zu sehen ist, ist der Abstand zwischen dem Gasmolekül und dem Festkörper bei der physikalischen Adsorption größer als bei der chemischen. Die Physisorption erfordert keine Aktivierungsenergie, was bedeutet, dass jedes Molekül, das die Oberfläche erreicht, adsorbiert werden kann. Daraus folgt, dass die Geschwindigkeit der physikalischen Adsorption hoch ist, zumindest wesentlich höher als bei der Chemisorption. Die Oberfläche des Festkörpers kann mit mehreren Schichten der physikalisch adsorbierten Moleküle bedeckt werden. In diesem Fall spricht man von der sogenannten mehrschichtigen Adsorption.

Bei der Chemisorption wird das Molekül des Adsorbats durch eine „stärkere“ Bindung mit dem Festkörper gebunden [64]. Dies ist das Ergebnis der chemischen Reaktion zwischen den Molekülen aus der festen bzw. aus der gasförmigen Phase. Im Allgemeinen ist diese Reaktion unumkehrbar, das heißt um die Verbindung zu lösen, ist die Änderung der

äußeren Bedingungen notwendig (z. B. Reaktion mit einem anderen Stoff, Temperaturänderung usw.). Dies ist dadurch bedingt, dass die Energie einer chemischen Bindung (ΔH_{Chem}) mit etwa 2 eV vergleichsweise hoch ist [65]. Wie in der Abbildung 4.5 zu erkennen ist, ist der Abstand des adsorbierten Moleküls von der Oberfläche für die Chemisorption kleiner als für Physisorption. Wie aus der Theorie folgt, ist die Chemisorption mit einem Elektronentransfer verbunden, d. h. mindestens ein Elektron sollte sich von einem Molekül zu einem anderen verschieben. Dadurch verschmilzt die elektronische Struktur beider an der Reaktion teilnehmenden Substanzen, was quantenchemisch einem völlig neuen Zustand entspricht, in dem auch die hohe Bindungsenergie möglich wird. Der Verlauf des Physisorptionsprozesses ist stets spezifisch, d. h., sie wird durch die Eigenschaften beider Reaktanden definiert. Chemisorption ist eine chemische Reaktion und benötigt eine Aktivierungsenergie. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist eine Funktion der Temperatur (Arrhenius-Gleichung):

$$\frac{dV}{dt} = b \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (4.40)$$

wobei V das Volumen des adsorbierten Gases, t die Zeit, b ein für jede Reaktion konstanter Koeffizient, E_A Aktivierungsenergie, R die Gaskonstante und T die Temperatur ist.

Die Aktivierungsenergie wird durch die Eigenschaften der Reaktanden und auch durch die Umgebungsbedingungen vollständig bestimmt. Im Allgemeinen verläuft die Chemisorption bei höheren Temperaturen als die Physisorption.

Die Desorptionsenergie (die Energie, die die adsorbierten Moleküle benötigen, um die Oberfläche zu verlassen) ist meist höher als die Aktivierungsenergie der Adsorption. Das bedeutet: Obwohl der Prozess der Chemisorption langsamer verläuft als der der Physisorption ist das Produkt wesentlich stabiler. Während die Oberfläche des Adsorbens mit den Adsorbatmolekülen gefüllt wird, wird die Wahrscheinlichkeit der Adsorption weiterer Moleküle aus der Gasphase bzw. die Reaktionsgeschwindigkeit niedriger und umgekehrt die Desorptionswahrscheinlichkeit höher.

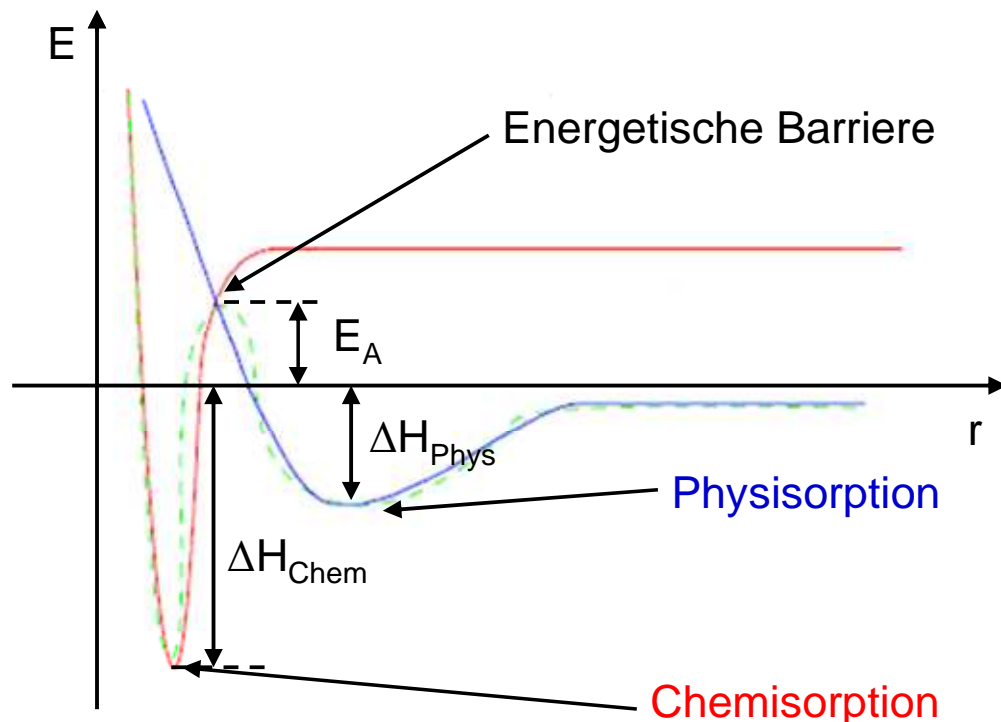


Abbildung 4.5: Verlauf der Kurven der potenziellen Energie für die Chemisorption bzw. Physisorption als Funktion des Abstands des Moleküls von der Festkörperoberfläche [61].

4.4 Oxidation

Der Oxidationsprozess beginnt nach der Bildung einer adsorbierten Sauerstoffschicht auf der Metalloberfläche. Es ist wichtig zu beachten, dass die beiden Reaktanden – Metall des Feststoffes und adsorbierter Sauerstoff – während des Oxidationsprozesses keinen direkten Kontakt haben bzw. voneinander durch eine gewachsene Oxidschicht getrennt sind. Daraus folgt, dass der Transport der Reaktanden zueinander die notwendige Bedingung für die Fortsetzung der Oxidationsreaktion ist. Dabei wird zwischen folgenden Transportmechanismen der an dem Oxidationsprozess beteiligten Teilchen unterschieden:

- Transport negativ geladener Ionen oder Anionen von der Oberfläche bzw. von der Sauerstoff-Oxid-Grenze bis zur Metall-Oxid-Grenze;
- Transport positiv geladener Ionen oder Kationen von der Metall-Oxid-Grenze zu der Oberfläche;
- Transport der Elektronen aus dem Metall zu dem adsorbierten Sauerstoff;
- Transport der Löcher aus dem Sauerstoff zu dem Metall.

Da die Reaktionsgeschwindigkeit davon abhängt, wie schnell und in welchen Mengen die für diese Reaktion notwendigen Komponenten transportiert werden, ist der langsamste Transportmechanismus der Limitierungsfaktor des Oxidationsverlaufs. Nur dieser Faktor ist im kinetischen Modell der Oxidationsreaktionen zu berücksichtigen. In der Arbeit [66] wurde eine Klassifizierung der Begrenzungsmechanismen in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen vorgeschlagen. Sie ist in der Abbildung 4.6 dargestellt.

Bis dato gibt es noch kein universelles mathematisches Modell, das den Oxidationsprozess quantitativ beschreibt. Es wird zwischen den sogenannten dünnen und dicken Oxidschichten unterschieden, für die verschiedene Wachstumsmodelle benutzt werden.

Dem Modell der Oxidation dicker Filme von Wagner [67, 68] liegt die Annahme zugrunde, dass der Transport beider Ionenarten und der Elektronen durch die Oxidschicht mit gleicher Geschwindigkeit erfolgt. Die Teilchen diffundieren durch das Oxid über die freien Plätze des Kristallgitters oder über die sogenannten Zwischengitterplätze unter dem Einfluss des chemischen Potenzialgradienten. Der Einfluss des elektrischen Felds wird nicht berücksichtigt. In Anbetracht der Annahme, dass die Summe der Ladungen transportierter Teilchen gleich null ist, ergibt sich ein parabolisches Wachstumsgesetz:

$$d_{ox}^2 = k_p \cdot t \quad (4.41)$$

wobei d_{ox} Dicke der Oxidschicht, k_p die parabolische Wachstumskonstante und t die Zeit ist.

Eine detaillierte Analyse dieser Theorie wurde in den Arbeiten [69] und [70] durchgeführt. Das Ergebnis war, dass der Verlauf des realen Oxidationsprozesses dem parabolischen Wachstumsgesetz nur bei relativ dicken Oxidschichten folgt. Da angenommen wurde, dass die Sauerstoff-Oxid-Grenze und die Metall-Oxid-Grenze keine Wechselwirkung aufweisen, kann die vorgeschlagene Theorie nur für eine Oxiddicke größer als die Debye-Länge verwendet werden. Reale Oxide gehören zu den Halbleitern mit einer Ladungsträgerkonzentration von ca. 10^{16} cm^{-3} . Für solche Materialien kann die Debye-Länge zwischen einigen zehn Nanometern bis mehreren Mikrometern liegen. Damit ist diese Theorie für die Beschreibung der praktisch interessantesten Anfangsperiode des Oxidationsprozesses nicht anwendbar.

Die Bildung dünner Oxidschichten wird mithilfe der Theorie von Mott und Cabrera [71–74], die später durch Fremholdom [75] erweitert wurde, beschrieben. Dieser Theorie liegt die

Annahme zugrunde, dass ein elektrisches Feld in der wachsenden Oxidschicht entsteht, was eine Folge des Gradienten der chemischen Potenziale beider Reaktanden ist. Dieses Potenzial ist gleich der Differenz zwischen dem Fermi-Niveau des Metalls und dem energetischen Niveau des adsorbierten Sauerstoffs:

$$V = \frac{\chi_M - \chi_O}{e} \quad (4.42)$$

wobei V die Potenzialdifferenz, χ_M das Fermi-Niveau des Metalls, χ_O Energieniveau des adsorbierten Sauerstoff und e die Elementarladung ist. Die Größe des elektrischen Feldes in realen Oxiden liegt zwischen 10^6 V/m und 10^9 V/m (zwischen 1 mV/nm und 1 V/nm).

Für den Fall des Ionentransports als Begrenzungsmechanismus der Reaktionsgeschwindigkeit wurde von Cabrera und Mott eine Theorie (CM-Theorie) vorgeschlagen, die die Wirkung des elektrischen Feldes durch die gewachsene Oxidschicht berücksichtigt. Die Geschwindigkeit des Elektronentransports wird nicht berücksichtigt bzw. es wird angenommen, dass sie in jedem Fall höher ist als die des Ionentransports. Diese Theorie gilt bei niedrigen Temperaturen (dazu gehört auch die Raumtemperatur) und beschreibt das Wachstum der Oxidschichten bis zur Dicke von ungefähr 4,4 nm. Die Autoren haben ein umgekehrt logarithmisches Gesetz zur Beschreibung des Oxidationsprozesses aufgestellt:

$$\frac{\partial d_{ox}}{\partial t} = x \cdot \exp\left(\frac{d_L}{d_{ox}}\right) \quad (4.43)$$

dabei sind d_L und x wie folgend definiert:

$$d_L = \frac{a \cdot eV}{2 \cdot kT} \quad (4.44)$$

$$x = \Delta V \cdot n \cdot a \cdot \nu \cdot \exp\left(-\frac{W}{kT}\right) \quad (4.45)$$

Hierbei ist a die Gitterkonstante des Oxids, W Energie, k die Boltzmann-Konstante, T die Temperatur, ΔV die Potenzialdifferenz, n die Anzahl der Ionen pro Volumeneinheit, ν die

Schwingungsfrequenz der Phononen des Kristallgitters (Standard etwa 10^{12} Hz) und W die Energie, die ein Ion benötigt, um den freien Platz im Kristallgitters zu besetzen.

Wenn der Elektronentransport der Begrenzungsmechanismus für die Oxidation ist, sind zwei Fälle möglich, die durch die Lage des Sauerstoffenergieniveaus bezüglich des Energieniveaus des Valenzbands und des Leitungsbands des Oxids bestimmt werden:

- das Energieniveau des Sauerstoffs liegt näher dem des Leitungsbands des Oxids: Elektronen werden vom Metall durch die Oxidschicht zu dem adsorbierten Sauerstoff transportiert;
- das Energieniveau des Sauerstoffs liegt näher dem des Valenzbandes des Oxids: Löcher werden vom Sauerstoff durch die Oxidschicht zu der Metall-Oxid-Grenze transportiert.

Die Bewegung der Elektronen oder Löcher durch die Oxidschicht kann auf zwei Weisen erfolgen:

- thermische Emission;
- quantenmechanischer Tunneleffekt.

Die thermische Emission von Elektronen durch Materie (Edison-Richardson-Effekt, Glühemission) wird durch die Richardson-Gleichung beschrieben [76]:

$$J_{therm} = A \cdot T^2 \cdot \exp\left(-\frac{\Phi}{kT}\right) \quad (4.46)$$

Hierbei ist J_{therm} die Dichte des Stroms der Thermoemission, A die Richardson-Konstante und Φ die Höhe der Energiebarriere, die zu überwinden ist.

Der Tunnelstrom der Elektronen durch eine symmetrische Barriere konstanter Breite kann wie folgt berechnet werden [77]:

$$J_{tunnel} = \frac{3 \cdot e}{8 \cdot \pi^2 \cdot \hbar \cdot d_{ox}^2} \cdot \Phi \cdot \exp\left(-\sqrt{\frac{8 \cdot m_e \cdot \Phi}{\hbar^2}} \cdot d_{ox}\right) \quad (4.47)$$

wobei J_{tunnel} die Dichte des Tunnelstromes und m_e die Masse des Elektrons ist. Die Breite der Energiebarriere wird gleich der Dicke der Oxidschicht angenommen.

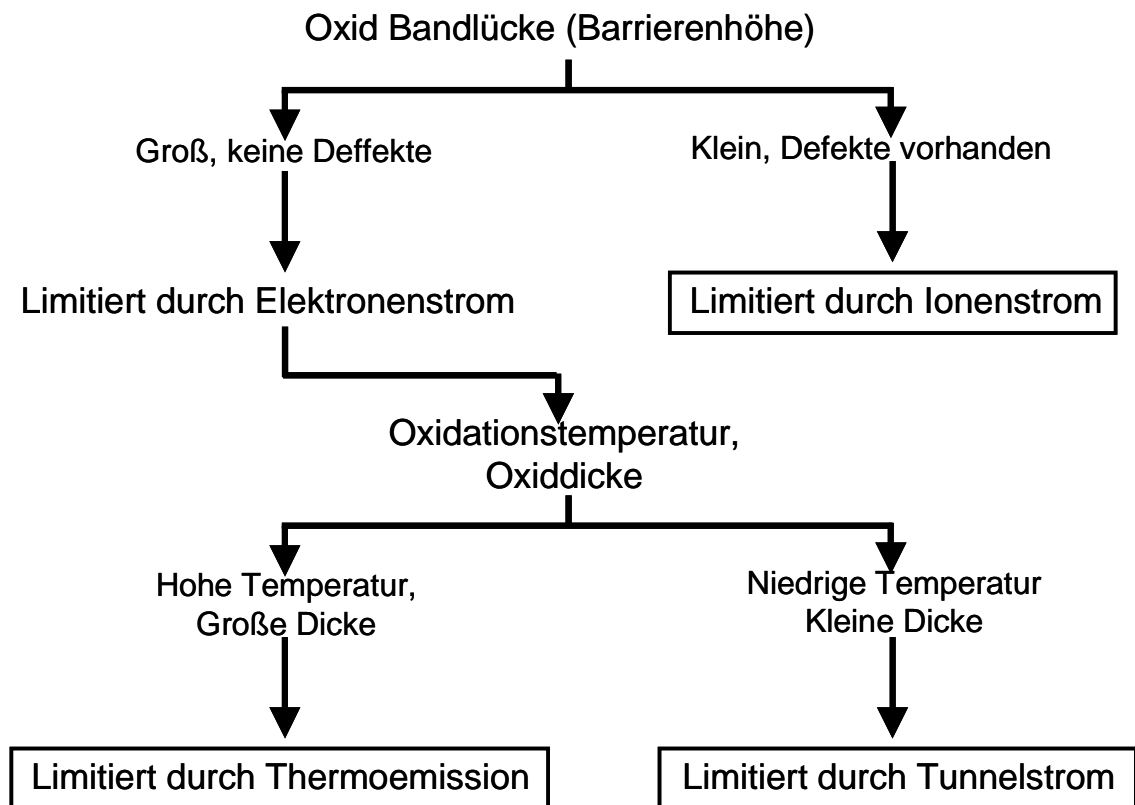


Abbildung 4.6: Klassifikation der Begrenzungsmechanismen der Oxidationsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von den Oxidschichtparametern bzw. von den Umgebungsbedingungen [66].

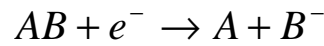
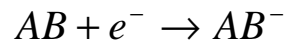
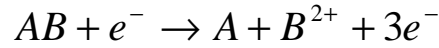
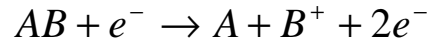
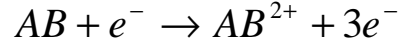
4.5. Ionisationsquerschnitte

Unter Ionisation wird die Entfernung mindestens eines Elektrons von dem zunächst neutralen Molekül verstanden. Nach der Ionisation wird das Molekül ein positiv geladenes Ion (Kation). Eine Art der Ionisation ist die Stoßionisation, die durch das Zusammenstoßen des Moleküls mit einem Elektron passiert. Die notwendige Voraussetzung dafür ist das Vorhandensein der minimal notwendigen Ionisierungsenergie (IE). Diese Energie ist für jedes Gas spezifisch. Die kinetische Energie des sich bewegenden Elektrons wird durch seine Geschwindigkeit definiert:

$$E_{\text{ekin}} = \frac{m_e \cdot v_e^2}{2} \quad (4.48)$$

wobei E_{ekin} die kinetische Energie des Elektrons und v_e seine Geschwindigkeit ist.

Bei der Stoßionisation können folgende spezielle Fälle unterschieden werden [78]:



Hierbei stellt AB das Ausgangsgasmolekül dar.

Die Ionisierungsenergien der Elemente sind von ihrer Position im Periodensystem abhängig. In der Regel nimmt sie innerhalb einer Periode von links nach rechts zu (Erhöhung der Kernladung) und nimmt innerhalb der Hauptgruppe von oben nach unten ab (Abschirmeffekt). Die Abhängigkeit der Ionisierungsenergie von der Ordnungszahl der Elemente ist in der Abbildung 4.7 dargestellt [79].

Wenn die Energie des Elektrons kleiner als die Ionisierungsenergie des Gasmoleküls ist, findet der sogenannte elastische Zusammenstoß statt, bei dem keine Energieübergabe bzw. keine Ionisation erfolgt [80]. Es ist aber wichtig zu beachten, dass selbst dann, wenn die Elektronenenergie für die Ionisation formal ausreichend ist, nicht automatisch das Gasmolekül ionisiert wird. Die Wahrscheinlichkeit des Ionisationsereignisses ist für jedes Gas spezifisch und ist eine Funktion der Elektronenenergie. Das Maß dieser Wahrscheinlichkeit wird durch den Wirkungsquerschnitt angegeben, der eine Flächeneinheit hat. Zur Berechnung des Wirkungsquerschnitts einfacher Elemente wurde eine empirische Formel von Lotz vorgeschlagen [81]:

$$\sigma = \sum_{i=1}^N a_i \cdot q_i \cdot \frac{\ln \frac{E_{ekin}}{IE}}{E_{ekin} \cdot IE} \left\{ 1 - b_i \cdot \exp \left[-c_i \left(\frac{E_{ekin}}{IE} - 1 \right) \right] \right\}; E_{ekin} \geq IE \quad (4.50)$$

hierbei ist σ der Wirkungsquerschnitt, a_i , b_i und c_i stellen für jedes Element einen spezifische Koeffizienten dar, der jeweils empirisch festgestellt wird, i definiert die

Elektronenhülle (dabei entspricht $i = 1$ der äußersten Schale, $i = 2$ der zweiten von außen usw.) und IE die Ionisierungsenergie.

In der Abbildung 4.8 ist die Ionenzahl für verschiedene Gase pro Länge- (cm) und Druckeinheit (mbar) als Funktion der Elektronenenergie grafisch dargestellt [82]. Die Grafik zeigt, dass bei Energien etwa gleich IE die Ionenzahl bzw. die Ionisationswahrscheinlichkeit relativ gering ist; sie nimmt mit zunehmender Elektronenenergie zu und erreicht den maximalen Wert im Bereich zwischen 60 bis 200 eV. Die genaue Lage des Peaks ist von dem konkreten Gas abhängig. Bei weiterer Erhöhung der Energie nimmt die Ionisationswahrscheinlichkeit ab. Die Differenz zwischen der Ionisationswahrscheinlichkeit bei $E_{ekin} = IE$ und ihrem maximalen Wert beträgt zwei bis drei Größenordnungen.

Noch ein wichtiger Wert für die Beschreibung der Stoßionisationsparameter ist die mittlere freie Weglänge des Elektrons in der Luft. Darunter wird der durchschnittliche Abstand zwischen zwei aufeinanderfolgenden Wechselwirkungen eines Elektrons mit einem anderen Teilchen verstanden. Es ist wichtig zu beachten, dass die mittlere freie Weglänge sowohl elastische als auch inelastische Stöße des Elektrons berücksichtigt. Die Berechnung der mittleren freien Weglänge eines Elektrons bei atmosphärischen Bedingungen wurde von Jennings durchgeführt [83]:

$$\lambda_{Luft} = \sqrt{\frac{\pi}{8}} \cdot \frac{\mu_{Luft}}{u} \cdot \frac{1}{\sqrt{\rho_{Luft} \cdot P}} \quad (4.51)$$

Hierbei ist λ_{Luft} die mittlere freie Weglänge eines Elektrons in der Luft, μ_{Luft} die Luftviskosität, ρ_{Luft} die Luftdichte, P der Umgebungsdruck und u ein empirischer Koeffizient ($u = 0,4987445$).

Sowohl die Luftdichte als auch die Luftviskosität sind Funktionen der Temperatur und der Feuchtigkeit. Berechnete Werte der mittleren freien Weglänge variieren von 64 nm (Temperatur 15 °C, Luftfeuchtigkeit 0 %) bis 68 nm (25 °C, 100 %). Der Durchschnittswert beträgt 67 nm (20 °C, 50 %).

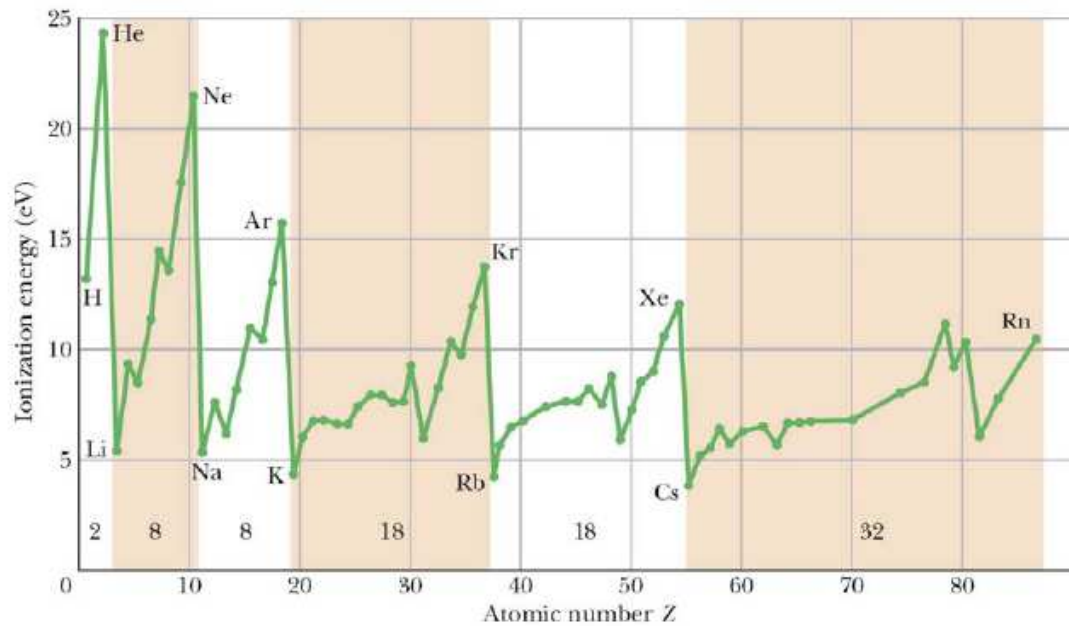


Abbildung 4.7: Abhängigkeit der Ionisierungsenergie von der Position der Elemente im Periodensystem [79].

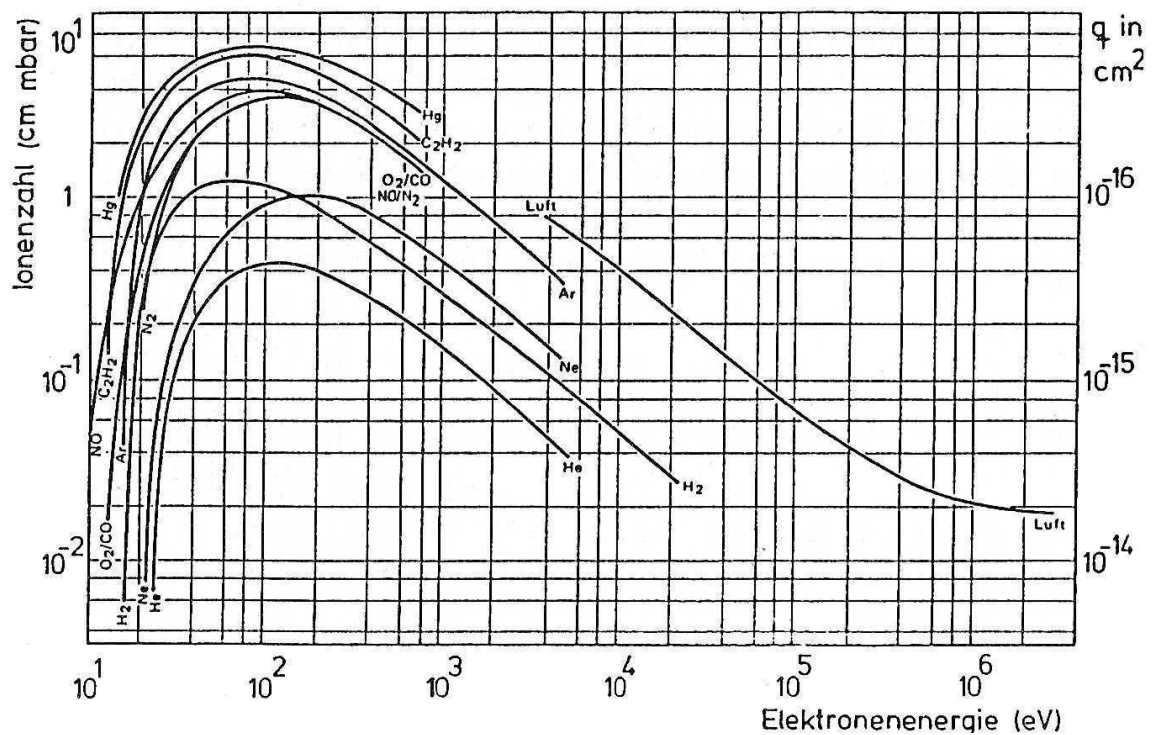


Abbildung 4.8: Abhängigkeit der Ionenzahl pro Länge- (cm) und Druckeinheit (mbar) von der Energie der Elektronen für verschiedene Gase [82].

5 Aufbau des Messsystems

Die Ionisierung gasförmiger Substanzen, die nach dem Prinzip der Stoßionisation durch Kollisionen mit beschleunigten Elektronen erfolgt, erfordert ein Messsystem, das die folgenden wesentlichen Komponenten enthält:

- Messgerät Keithley 4200-SCS: Erfassen der Ladungsträgerströme und qualitative Bewertung der gemessenen Signale;
- Sourcemeter Keithley 2612;
- Vakuumkammer mit Vor- bzw. Turbopumpe;
- Verbindungsleitungen zwischen dem Messgerät und den Elektroden (Triaxkabel);
- eine Messkammer, in der der eigentliche Ionisierungsprozess stattfindet;
- eine dünne Emitterschicht, die den im Abschnitt 6.1 ausführlich aufgelisteten Anforderungen entspricht. Die wichtigsten davon sind eine möglichst niedrige Austrittsarbeit und die langfristige atmosphärische Stabilität;
- eine Photonenquelle (UV-LED), die Photonen mit einer Energie ausstrahlt, die höher als die Austrittsarbeit des Emittiermaterials ist. Die optische Leistung der Photonenquelle ist dabei zum Erhalt des gut messbaren Elektronenstroms ausreichend;
- eine Beschleunigungselektrode, die die emittierten Elektronen auf die für die Gasionisation notwendige Energie beschleunigt;
- eine Fängerelektrode, die Produkte des Ionisierungsprozesses anzieht bzw. sammelt;
- ein Referenzmessgerät (PID mit Photonenenergie 10,6 eV).

In der Abbildung 5.1 ist der gesamte Schaltplan des Messsystems dargestellt. Die wichtigsten Systemteile werden in diesem Kapitel näher beschrieben.

5.1 Messgerät (Keithley 4200-SCS)

Die Elektronenstromgrößen wurden in dieser Arbeit mit dem Semiconductor Parameter Analyser (Halbleiteranalysesystem) Keithley 4200-SCS der Firma „Keithley Instruments

Inc.“ gemessen (s. Abbildung 5.2). Die Grundkonfiguration dieses Gerätes erlaubt die Strommessung mit einer Auflösung von bis zu 1 nA. Wenn diese Konfiguration nicht genügt, gibt es die Möglichkeit, das Gerät mit Vorverstärkern (sogenannten Preamps) auszustatten. Für die Messung mit dem Keithley 4200-SCS können bis zu sechs Kanäle verwendet werden. Das in dieser Arbeit verwendete Messgerät wurde mit drei Preamps ausgestattet [84].

Das Programm Keithley Test Environment Interactive (KITE), das als Software für die Messungsdurchführung verwendet wurde, kann sowohl mittels eines grafischen Interface als auch mittels Programmcode gesteuert werden. Die Messdaten können im Excel-Format gespeichert werden.

5.2 Vakuumkammer

Das Messsystem wurde in einer Vakuumkammer platziert, die ein Teil eines Elektronenmikroskops ist (s. Abbildung 5.3). Eine solche Realisierung ermöglichte, den Druck während des Messprozesses einzustellen bzw. zu variieren. Dafür wurden zwei Pumpen verwendet: eine Drehschieberpumpe und eine Turbopumpe. Mit der Ersten war es möglich, bis hinunter zu ca. 10^{-2} mbar abzupumpen. Wenn ein niedrigerer Druck (bis 10^{-6} mbar) erforderlich war, wurde die zweite Pumpe hinzugezogen.

5.3 Elektronenaufnahme: Fängerelektrode

Die Ladungsträger wurden auf der sogenannten Fängerelektrode, die an einem der Kanäle des Keithley 4200-SCS angeschlossen wurde, gesammelt bzw. detektiert. Die Elektrode wurde in Form eines dünnen Silberfilms mit einer Dicke von 200 nm realisiert. Silber wurde wegen der hohen Stabilität unter atmosphärischen Bedingungen ausgewählt. Silber reagiert bei normalen Bedingungen nicht mit Sauerstoff. Eine Reaktion mit Schwefel findet zwar statt, verläuft aber sehr langsam. Der Sulfidierungsprozess hat selbst nach drei Monaten nach dem Aufdampfen keine messbare Auswirkungen auf die Leitfähigkeit von Silber ausgeübt. Das zweite wichtige Argument für Silber ist die hohe elektrische Leitfähigkeit ($6,135 \cdot 10^7$ S/m) bzw. der niedrige elektrische Widerstand, was eine Messung des Elektronenstroms mit hoher Auflösung erlaubt.

5.4. Rauschreduktion

Als Rauschen wird in dieser Arbeit das Peak-zu-Peak-Rauschen über die Messperiode von fünf aufeinanderfolgenden Messpunkten verstanden. Die beste Messauflösung, die mit dem verwendeten Messsystem – Keithley 4200-SCS mit drei Preamps und eine Fängerelektrode aus Silber – erreicht wurde, betrug 10 pA. Eine solche untere Messgrenze ist für die Lösung der gestellten Aufgaben nicht ausreichend; deswegen waren weiteren Maßnahmen zur Rauschreduktion erforderlich. Die Maßnahmen werden im Folgenden beschrieben. Wichtig ist, dass jede Komponente des Messsystems und jede Messprogrammeinstellung nicht einzeln, sondern unter Berücksichtigung ihrer Wechselwirkung und gegenseitiger Beeinflussung ausgewählt wurde.

5.4.1 Leitungen

Eine wichtige Maßnahme zur Reduktion der Rauschgröße ist die Verwendung sogenannter Triaxleitungen anstatt der üblichen Koaxleitungen. Ein Triaxkabel besteht aus folgenden Komponenten:

- einem inneren Leiter, der der Übertragung der Signale dient. Der innere Leiter wird in Form eines Kupferdrahtes realisiert;
- einer äußeren Abschirmung, die dem Schutz des Signals von äußeren Störungen dient. Diese Abschirmung hat standardmäßig die Form eines geflochtenes Gitters;
- einem äußeren Leiter (innere Abschirmung, engl. Guard). Der äußere Leiter ist normalerweise eine dünne Kupferfolie;
- einer Isolationsschicht, die zwischen dem inneren und dem äußeren Leiter liegt. Diese Schicht besteht aus einem elastischen Material. Sie trennt nicht nur die beiden Leiter elektrisch voneinander, sondern verleiht dem System mechanische Stabilität (vor allem gegen den Biegestress);
- einem Außenmantel, der das Triaxkabel von der äußeren Umgebung trennt.

Die Beschaltung eines Triaxkabels ist in der Abbildung 5.4. dargestellt [85]. Der innere Leiter und die innere Abschirmung werden mit Hilfe des Operationsverstärkers auf das gleiche Potential gelegt. Dadurch können keine Leckströme durch den Isolationswiderstand zwischen den beiden Leitern fließen und auch die Kabelkapazität wird wirkungslos gemacht (kapazitive Entkopplung) [86]. Der andere Effekt, wessen

negative Wirkung mit der Verwendung des Triaxkabels eliminiert werden kann, ist die so genannte Triboelektrizität (Reibungselektrizität), die bei dem Kontakt zwei Materialien mit verschiedenen Fermi-Niveaus entsteht, was zu der Ladungsverschiebung bzw. zu dem Aufladen der Materialien führt. Das Isolierungsmaterial zwischen der äußeren und der inneren Abschirmungen des Triaxkabels von dem Messgerät Keithley 4200-SCS ist aus einem mit Graphit imprägnierten Isolator realisiert. Dadurch wird die Ladungsgeneration bei Bewegung des Kabels minimiert [87]. Dieses Kabel hat praktisch keinen Einfluss auf den Rauschpegel im Messsystem: Das Messgerät Keithley 4200-SCS zeigt ohne die angeschlossenen Kabel ein Rauschen von ca. 1 fA, mit den Triaxkabeln steigt dieser Wert auf etwa 2 bis 3 fA.

Die Qualität der Verbindungsleitung zwischen den Triaxkabeln und den Elektroden des Messsystems hat eine entscheidende Bedeutung für den Rauschpegel. Da sich das Messsystem in der Vakuumkammer befindet, entsteht des Weiteren das Problem der Führung der Messkabel durch die Vakuumkammerwände. Um diese Aufgabe zu lösen, wurden für die Übergangsleitungen isolationsfreie Silberdrähte verwendet. Die Drähte wurden an die Triaxkabelanschlüsse angelötet. An Durchführungen durch die Vakuumkammerwände wurde ein vakuumdichter Epoxyleber verwendet. Das unmittelbare Anschließen der Messkabel an die Elektroden wurde mithilfe von Lüsterklemmen und mehradriger Kupferleitungen realisiert.

Das Einführen der oben beschriebenen Silber- und Kupferdrähte in das Messsystem hat den Rauschpegel auf ca. 1 pA erhöht (etwa 500-mal höher als ohne diese Drähte), was der erforderlichen Messqualität nicht entsprochen hat. Die Verwendung dieser zusätzlichen Kabelstücke ließ sich jedoch nicht vermeiden; daher waren weitere Optimierungsmaßnahmen notwendig.

5.4.2 Filterung

Die Filterung des Messsignals wurde als nächste Maßnahme zur Rauschreduktion durchgeführt. Diese Option ist in der Software KITE in Form der Einstellmöglichkeit der Messdauer für jeden Strommesswert gegeben. Das bedeutet: je größer der Filterungsparameter ist, desto mehr einzelne Messpunkte, aus denen der endgültige Messwert berechnet wird, werden aufgenommen. Der Stromwert wird anschließend als Mittelwert aller Messungen berechnet. Die Verwendung des Filters bietet die Möglichkeit, sowohl den Einfluss der zufälligen kurzfristigen Signalschwankungen zu erniedrigen als

auch – bei der richtig ausgewählten Messdauer – die periodischen Fluktuationen auszuschließen.

5.4.3 Strom-Spannungs-Kalibration

Die Höhe des Leckstroms an der Messelektrode ist der an dieser Elektrode angelegten Spannung direkt proportional. Um diesen ungewünschten Leckstrom zu minimieren ist es notwendig, eine möglichst minimale Spannung (im Idealfall gleich null) an die Elektrode anzulegen. Aus der Beschreibung des ePID-Systems folgt, dass die Spannungen an allen drei Elektroden unterschiedlich sein sollen (s. Kapitel 3). Das heißt: es ist nur möglich die Nullspannung an einer der Elektroden anzulegen. Da die Fängerelektrode die Elektrode ist, an der der Ionisationsstrom als Produkt des Ionisationsprozesses gemessen wird, wurde die Spannung gleich 0 V an dieser Elektrode angelegt. Damit die Elektronen zu der Fängerelektrode angezogen werden können, muss diese die positivste Spannung im ganzen Messsystem besitzen. Daraus folgt, dass die Spannungen an den beiden übrigen Elektroden – Beschleunigungselektrode und Emittierelektrode – im negativen Bereich liegen. Um eine zusätzliche Beschleunigung der Ladungsträger in der Messkammer auszuschließen, wurde die Spannung an der Beschleunigungselektrode fast gleich der der Fängerelektrode gewählt (wenn nicht anders angegeben, ist die Spannung an der Beschleunigungselektrode gleich -2 V). Die Spannung an der Emittierelektrode wurde zwischen 0 und -40 V variiert.

Die Anwendung der Methoden, die in den zwei letzten Abschnitten beschrieben wurden, hat den Rauschpegel von 1 pA auf 100 fA reduziert.

5.4.4 SMU-Entkopplung

Die SMU-Entkopplung kann für eine weitere Reduktion des Rauschens verwendet werden. Diese Methode besteht darin, dass nur eine SMU für die Messungen verwendet wird – und zwar aus dem Grund, dass sich die SMU's, die an demselben Gerät angeschlossen sind, trotz aller Maßnahmen untereinander beeinflussen. Praktisch wird diese Maßnahme durch das Einstellen des Common-Modus an allen SMU-Modulen außer einem umgesetzt. In diesem Modus wird an dem SMU eine Spannung von 0 V gehalten, die Stromflussänderungen sind dabei erlaubt. Dieses ermöglicht eine weitere Rauschreduktion

um mehr als eine Größenordnung (bis zu 10 fA). Der offensichtliche Nachteil dieser Betriebsart ist die Notwendigkeit der Verwendung von zwei äußeren Spannungsquellen für die übrigen Elektroden des Systems. Die Methode wurde in dieser Arbeit nur im Testmodus verwendet, da es nicht notwendig war, die Messungen mit einer Genauigkeit besser als 100 fA durchzuführen.

5.5. Photonenquelle

Die Photonenquelle ist ein wichtiger Teil des Messsystems. Sie muss die folgenden Anforderungen erfüllen:

- die Photonenenergie muss größer als die Austrittsarbeit des Emittermaterials, aber kleiner als die aller anderen Materialien im Messsystem sein;
- maximal ausgeprägter Strahlungsspeak bzw. minimale Strahlung im übrigen Spektrum;
- fokussierte Winkelverteilung der Strahlungsintensität;
- hohe optische Leistung;
- möglichst niedrige elektrische Leistung und Verlustleistung;
- nicht toxisch und nicht radioaktiv;
- Anwendbarkeit bei atmosphärischen Bedingungen;
- geometrische Abmessungen, die den mobilen Einsatz erlauben;
- möglichst lange Lebensdauer (mindestens ein Monat).

Diese Anforderungen berücksichtigend wurden UV-LEDs mit Wellenlängen von 245, 280, 365, 375 und 405 nm als mögliche Lichtquellen ausgewählt. Nach den Austrittsarbeitsmessungen wurde festgestellt, dass die Photonenenergie der 405-nm-UV-LED nicht ausreicht, um die Elektronenemission aus den aufgedampften Emitterschichten zu aktivieren. Die 280-nm-UV-LED wurde während der praktischen Messphase dieser Arbeit (Ende 2011) auf dem Markt neu eingeführt und hatte neben einer niedrigen optischen Leistung (maximal 2 mW) auch eine geringere Lebensdauer (weniger als 1 Monat) und einen relativ hohen Preis (ca. 300 Euro) [88]. Die 245-nm-UV-LEDs besaßen dieselben Nachteile in einer noch stärker ausgeprägten Form. Als besonders wichtig ist die geringe optische Leistung hervorzuheben, was die Größe des Elektronenstromes prinzipiell limitiert. Der maximale Strom an Photoelektronen, der unter Verwendung der 245-nm-UV-LED erhalten wurde, betrug 500 fA.

Die besten Ergebnisse haben die 365/375 nm UV-LEDs gezeigt. Mit der ersten verwendeten Lampe (375 nm und 2 mW optische Leistung) wurde ein Elektronenstrom von nur 15 fA erhalten. Alle weiteren UV-LEDs hatten Strahlungspeaks bei 365 nm. Schon bei dem Einsatz einer LED mit der optischen Leistung von 30 mW wurden Elektronenströme bis zu 2 pA gemessen. Nachdem UV-LEDs mit 230 mW Ausgangsleistung auf den Markt kamen [89], haben diese Elektronenströme von fast 100 pA erreicht (genauer s. Abschnitt 6.1.4). Bei solchen UV-LEDs tritt das Problem der Wärmeabfuhr auf, da beim Aufwärmen der UV-LED die optische Leistung rasch sinkt. Das effektive Abkühlen des Messsystems wurde nur durch die Reduktion des angelegten Stroms von nominal 0,7 auf 0,3 A erreicht. Die Spannung verblieb bei 16,5 V. Die optische Leistung wurde dadurch auf ca. 100 mW reduziert. Die Charakteristika aller in dieser Arbeit als Photonenquelle verwendeten LEDs sind in der Tabelle 5.1 zusammengefasst. Alle Messungen, wenn anders nicht angegeben, wurden mithilfe der 365 nm UV-LED mit einer optischen Leistung von ca. 100 mW durchgeführt.

Strahlungspeakwellenlänge, nm	Optische Leistung, mW
245	2
280	2
375	2
365	30
365	120
365	230

Tabelle 5.1: Überblick der Charakteristika der verwendeten LEDs.

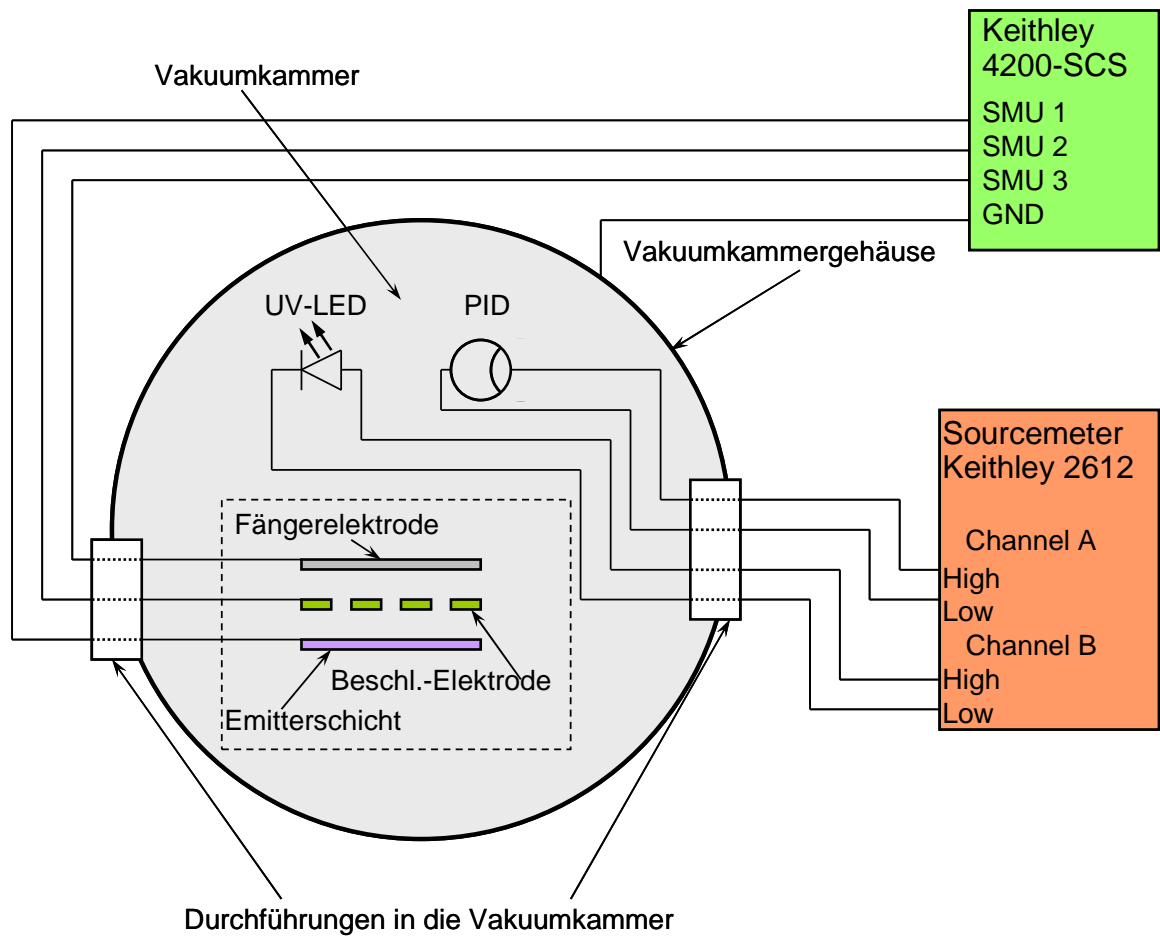


Abbildung 5.1: Schaltplan des Messsystems.

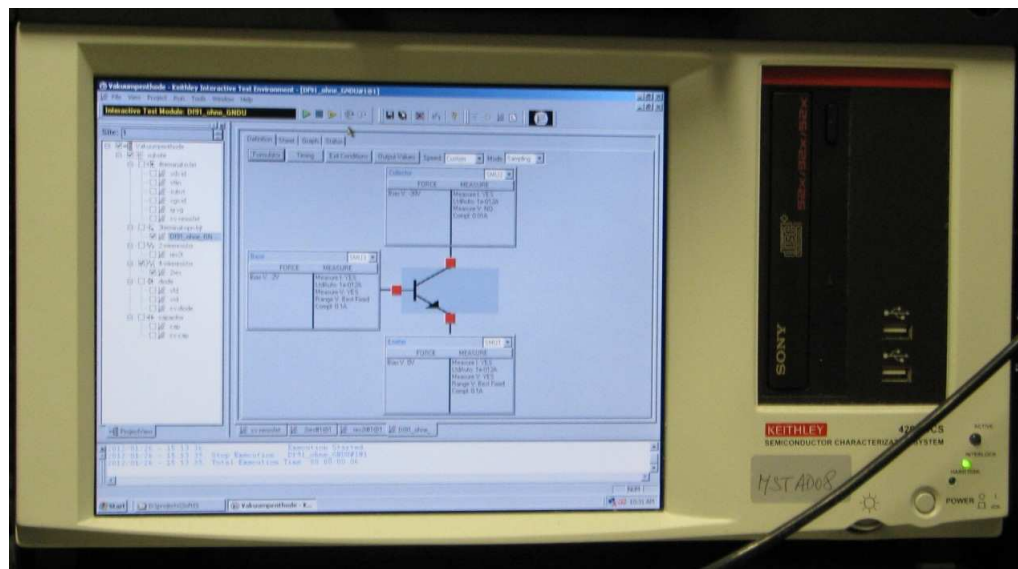


Abbildung 5.2: Semiconductor Parameter Analyser Keithley 4200-SCS.

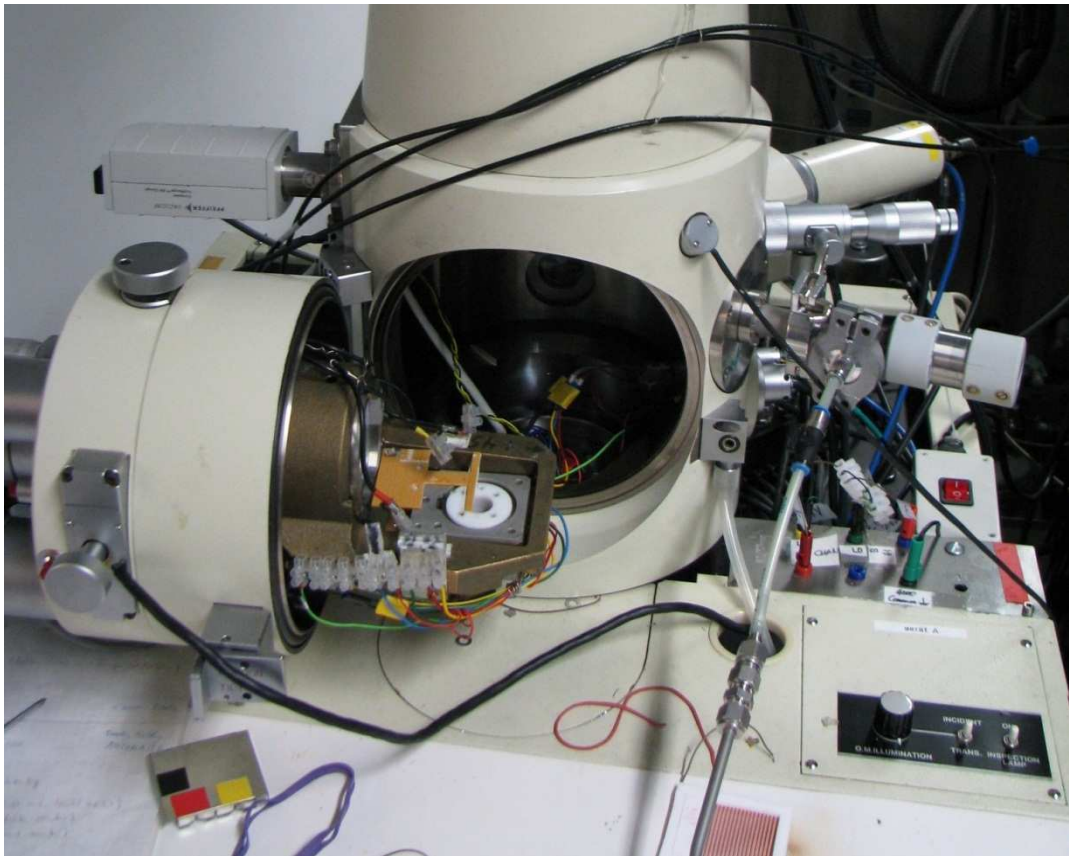


Abbildung 5.3: Vakuumkammer des REMs, das für die Platzierung des Messsystems benutzt wurde.

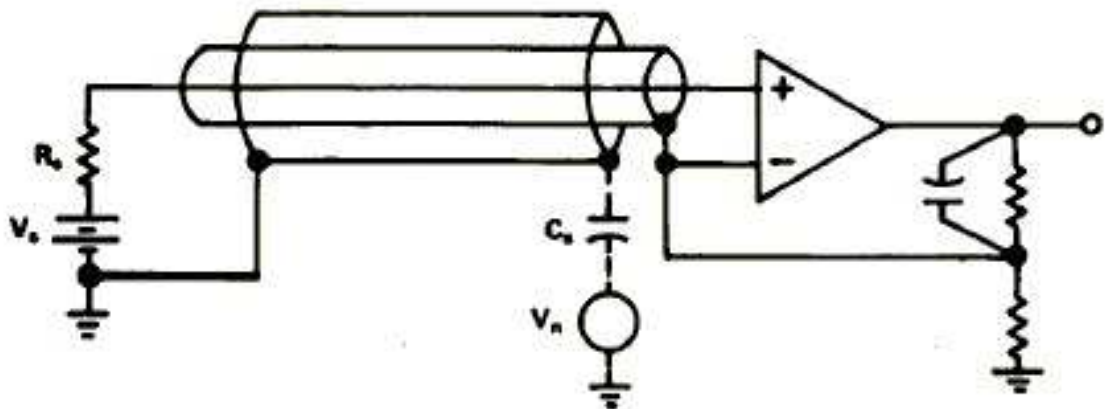


Abbildung 5.4: Beschaltung eines Triaxkabels [85].

6 Elektronenemitter

6.1 Materialwahl

Das wichtigste Kriterium für die Wahl des Elektronenemittermaterials ist die Größe der Austrittsarbeit. Um theoretisch passende Materialien auszuwählen, wurden die Werte der Austrittsarbeit der Elemente des Periodensystems und ihrer Oxide analysiert. Weitere Kriterien sind: elektrische Leitfähigkeit, Radioaktivität, Toxizität, technologische Anwendbarkeit der Dünnschichttechnik als Herstellungsmethode. Darüber hinaus ist es wichtig, den Oxidationsprozess (vor allem für die Metalle) beim Kontakt mit der Luft zu berücksichtigen. Von der Aufgabenstellung ausgehend sollte der Wert der Austrittsarbeit des potenziellen Emittermaterials nicht höher als 3,3 eV sein.

6.1.1 Analyse der Materialien für Emitterschichten

Alle Werte der Austrittsarbeit wurden der Quelle [90] entnommen. In diesem Handbuch sind umfangreiche Daten aus diversen, auch unzugänglichen Publikationen zusammengefasst.

Die erste Kandidatengruppe bilden die Alkalimetalle. Die Austrittsarbeit von Lithium liegt zwischen $2,32 \pm 0,03$ eV und 2,38 eV. Andere Alkalimetalle weisen Austrittsarbeiten auf, die auch innerhalb der vorgeschriebenen Grenzen liegen: 2,75 eV bei Natrium, 2,15 eV bei Kalium, 2,13 bis 2,16 eV bei Rubidium, 1,89 eV oder 2,14 eV bei Cäsium und 1,8 eV bei Francium. Diese Gruppe – trotz der niedrigsten Austrittsarbeiten im Periodensystem – besitzt aber einen sie disqualifizierenden Nachteil: eine extrem hohe Reaktivität an der Luft. Dies verhindert die Herstellung dünner Schichten aus sauberen Quellen. Zudem ist die abgeschiedene Struktur äußerst instabil.

Das gleiche Problem tritt auch bei Elementen der zweiten Gruppe, den Erdalkalimetallen auf, wobei ihre Austrittsarbeiten erneut unter 3 eV liegen: 2,87 eV bei Calcium, 2,59 eV bei Strontium und von 2,35 eV bis 2,7 eV bei Barium.

Von anderen Elementen des Periodensystems sind die Lanthanoide sowie Thorium und Yttrium von Interesse. Thorium hat zwar eine niedrige Austrittsarbeit – 3,3 eV bei

metallischem Thorium und 2,7 eV bei Thoriumoxid –, ist jedoch radioaktiv. Die Angaben der Austrittsarbeit von Yttrium variieren in den verschiedenen Publikationen von 2,99 eV über 3,07 eV, 3,1 eV und sogar bis 3,33 eV. Das Yttriumoxid hat eine Austrittsarbeit, die von 2,0 eV über 2,8 eV bis 3,87 eV variiert.

Aus der Gruppe der Lanthanoide haben folgende Elemente Austrittsarbeitswerte, die der Aufgabenstellung entsprechen: Cer (2,7 eV bis 2,9 eV), Samarium (2,6 eV bis 2,7 eV), Europium (2,5 eV bis 2,54 eV), Terbium (3,0 eV bis 3,09 eV) und Ytterbium (2,59 eV bis $2,6 \pm 0,05$ eV). Alle diese Metalle bilden beim Oxidationsprozess Oxide mit Werten der Austrittsarbeit niedriger als 3 eV: 2,3 eV bis 2,75 eV bei Ceroxid (CeO_2), 2,38 eV bis 3,21 eV bei Samariumoxid (Sm_2O_3), 2,8 eV bis 3,5 eV bei Europiumoxid (Eu_2O_3), $2,3 \pm 0,1$ eV bis 2,94 eV bei Terbiumoxid (Tb_2O_3), $2,7 \pm 0,1$ eV bis 3,39 eV bei Ytterbiumoxid (Yb_2O_3). Relativ stabil unter normalen Bedingungen ist unter diesen Elementen das Material Samarium [91-94].

Von den Verbindungen entsprechen vor allem Boride, Karbide und Antimonide den oben genannten Bedingungen am weitesten. Ein gemeinsamer Nachteil dieser Verbindungen ist ihre geringe elektrische Leitfähigkeit bzw. ihr hoher spezifischer Widerstand.

Typische Werte der Austrittsarbeit aller oben genannter Materialien sind in der Tabelle 6.1 zusammengefasst (von den Boriden sind nur potenziell interessante ausgewählt). Ausgehend von den Ergebnissen der Austrittsarbetsanalyse empfiehlt es sich, Yttrium und Samarium für die praktischen Versuche auszuwählen. Der entscheidende Vorteil gegenüber den komplexeren Verbindungsmaterialien ist die kontrollierbare technologische Herstellbarkeit mithilfe der üblichen verfügbaren Dünnschichttechniken. Das Ziel der weiteren Arbeit war es festzustellen, ob es möglich ist, atmosphärisch über eine lange Zeit stabile dünne Schichten mit einer Austrittsarbeit unter 3,5 eV herzustellen.

6.1.2 Herstellung der Emitterschichten

Es wurde das Elektronenstrahl-Aufdampfverfahren verwendet, um dünne Emitterschichten herzustellen. Dieses Verfahren ermöglicht die Abscheidung polykristalliner Filme auf einem Substrat. Minimal konnten 1 nm dicke Schichten abgeschieden werden. Dies war bei einer Abscheidung mit niedriger Rate (weniger als 1 \AA/s) möglich. Schichten solcher Dicke sind aber nicht vollkommen homogen, da das Wachstum auf dem Substrat durch die Bildung von Clustern beginnt. Erst ab einer Dicke von etwa 10 nm bilden die Cluster eine homogene Schicht [95]. Der Aufdampfprozess wurde bei dem Druck von $3\text{-}5 \cdot 10^{-6}$ mbar

durchgeführt. Bei solchem Druck hat die Aufdampfrate einen signifikanten Einfluss auf die Zusammensetzung der Elemente in der abgeschiedenen dünnen Schicht, weil es noch ausreichend Restmoleküle in der Vakuumkammer gibt (ca. $1,4 \cdot 10^{17} \text{ m}^{-3}$ bei $5 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$). Das hat zur Folge, dass die langsam abgeschiedenen Schichten einen hohen Anteil unerwünschter Moleküle besitzen, was einen wesentlichen Einfluss auf die Eigenschaften der abgeschiedenen Strukturen hat.

Als Quellmaterialien wurden Samarium- und Yttriumwürfel mit einer Reinheit von 99,9 % zum Aufdampfen verwendet. Die Yttriumproben wurden aus einem Graphittiegel aufgedampft, die Samariumproben aus einem Aluminiumoxidgegel. Die Oberflächen des Quellmaterials wurden vor dem Aufdampfen von den Oberflächenoxidschichten mechanisch gereinigt. Die dünnen Schichten wurden auf Objektträgern bzw. Silizium (100)-Wafer als Substrate abgeschieden.

Die in den Aufdampfvorgängen variierten Parameter zur Herstellung der dünnen Schichten waren die Abscheiderate und ihre Dicke. Für beide Testmaterialien wurden Filme mit Dicken von 10 bis 500 nm aufgedampft. Die Aufdampfraten für Samarium betrugen von 2 bis 15 nm/s und für Yttrium von 0,3 bis 1,2 nm/s (die Abscheidungsrate für Yttrium war durch die technischen Grenzwerte der Aufdampfanlage begrenzt).

6.1.3 Stabilität der Emitterschicht

Zuerst wurde die Stabilität der ausgewählten Materialien bei atmosphärischen Bedingungen geprüft. Dafür wurden folgende Methoden verwendet:

- Widerstandsmessung des aufgedampften dünnen Films. Das Verfahren basiert auf dem Prinzip, dass sich eine Oxidschicht bei der Oxidation einer Metallschicht bildet, die nur sehr geringe elektrische Leitfähigkeit besitzt, die in jedem Fall viel niedriger als die Leitfähigkeit der Metallschicht ist. Das heißt, die gesamte Leitfähigkeit des Metall-Oxid-Systems nimmt mit dem Wachstum der Oxidschicht ab und erreicht quasi Null, wenn die ganze Metallschicht oxidiert ist.
- Messung des Transmissionskoeffizienten beim Durchgang der Photonen durch die aufgedampfte dünne Schicht im sichtbaren Bereich und im UV-Bereich. Die Schichtdicke für dieses Verfahren muss so ausgewählt werden, dass für die Analyse genügend Photonen durch die Schicht ohne Absorption hindurchgehen können. Das Verfahren nutzt das Prinzip, dass verschiedene Materialien unterschiedliche Photonenabsorptions- bzw. Transmissionskoeffizienten bei

Materialgruppe	Material	Austrittsarbeit (eV)
Alkalimetalle	Li	2,32 ± 0,03
	Na	2,75
	K	2,15
	Rb	2,13
	Cs	1,89
	Fr	1,8
Erdalkalimetalle	Ca	2,87
	CaO	1,8–2,53
	Sr	2,59
	SrO	2,24
	Ba	2,35
	BaO	1,93
Lanthanoide	Ce	2,7
	CeO ₂	2,3
	Sm	2,7
	Sm ₂ O ₃	3,1
	Eu	2,54
	Eu ₂ O ₃	2,6 ± 0,2
	Tb	3,09
	Tb ₂ O ₃	2,94
	Yb	2,6 ± 0,05
	Yb ₂ O ₃	2,7 ± 0,1
Andere Metalle	Y	3,1
	Y ₂ O ₃	3,87
	Th	3,3
	ThO ₂	2,7
Boride	CaB ₆	2,86
	ScB ₂	2,29
	SrB ₆	2,67
	YB ₄	2,08
	YB ₆	1,87
	BaB ₆	3,15
	LaB ₆	2,41
Karbide	ZrC	2,3
	ThC ₂	3
	TaC	3,05
Antimonide	Na ₃ Sb	3,2
	Na ₂ KSb	1,8
	Cs ₃ Sb	1,5

Tabelle 6.1: Typische Werte der Austrittsarbeit der potenziell interessanten Materialien.

gleichen Wellenlängen haben. Diese Koeffizienten ändern sich bei der Oxidation des Films aufgrund der Veränderung der Zusammensetzung der Elemente in der oxidierten Schicht. Mithilfe der durchgeführten Messungen wurde festgestellt, dass dieses Verfahren präziser ist als die Widerstandsmessmethode. Sie gibt aber nicht immer eine eindeutige Antwort auf die Frage, ob die Metallschicht schon komplett oxidiert ist oder ob sich lediglich eine Oberflächenoxidschicht gebildet hat.

- Photonenemissionsmessung aus den dünnen Schichten. Diese direkte Methode basiert auf der Annahme, dass bei leitenden Materialien mehr Elektronen pro Fläche- und Zeiteinheit transmittiert bzw. emittiert werden können als bei den nicht-leitenden. Der unbestrittene Vorteil dieses Verfahrens ist die Möglichkeit, die Frage, wie sich die Anzahl der emittierten Elektronen aus der aufgedampften dünnen Schicht über die Zeit ändert, direkt zu beantworten. Gleichzeitig werden weniger Informationen über die Änderung der Dünnschichtstruktur erhalten.

Als Zusammenfassung kann gesagt werden, dass jede der verwendeten Methoden ihre Nach- und Vorteile besitzt und nur die gemeinsame Verwendung aller drei Methoden es erlaubt, den Oxidationsprozess der aufgedampften dünnen Schichten komplex zu beschreiben.

6.1.3.1 Widerstandsmessungen

Die Samarium- und Yttriumschichten wurden für die Widerstandsstabilitätsmessungen auf Glassubstraten von $65 \times 25 \text{ mm}^2$ aufgedampft. Die aufgedampften Strukturen hatten die Abmessungen von $35 \times 25 \text{ mm}^2$. Zuerst wurden die Aluminium- und die Kupferkontaktflächen auf dem Substrat aufgebracht. Als Materialquellen wurden Aluminium- bzw. Kupferwürfel mit der Reinheit von 99,99 % verwendet. Die Dicke der Kupferkontakte betrug 260 bis 280 nm und die der Aluminiumkontakte 100 bis 120 nm. Die Kupferkontakte (zwei Kontakte $15 \times 25 \text{ mm}^2$) wurden für den elektrischen Anschluss verwendet und die Aluminiumkontakte (zwei Kontakte $15 \times 25 \text{ mm}^2$) als Zwischenschichten zwischen Kupfer und Samarium bzw. Yttrium. Kupfer diffundiert beim Kontakt in die benachbarten Materialien, was die Leitfähigkeit der untersuchten dünnen Schichten beeinflussen könnte. Auf der Oberfläche des Aluminiums bildet sich eine dünne Oberflächenoxidschicht von 2 bis 3 nm Dicke, die die Diffusion verhindert. Aber genau diese Oxidschicht erschwert das Lötten auf dem Aluminium; Kupfer ist hierfür am besten geeignet. Das gesamte oben beschriebene System ist in Abbildung 6.1. dargestellt.

Mit den Messungen wurde im Vakuum unmittelbar nach dem Aufdampfen begonnen, als die frisch aufgedampfte Emitterschicht noch keinen Kontakt mit der Atmosphäre hatte. Nach dem Messstart wurde Laborluft in die Vakuumkammer eingelassen und der Verlauf des Oxidationsprozesses registriert. Die Messungen dauerten 4 bis 8 Stunden, danach wurden täglich Widerstandskontrollmessungen bei jeder Probe durchgeführt. Die Stabilität der Filme wurde gemäß der relativen Widerstandsänderungen bewertet (als Referenz wurde der Widerstandswert am Messanfang verwendet). Dieser Parameter ermöglicht es zu beurteilen, ob sich eine dünne Oberflächenoxidschicht während des Oxidationsprozesses gebildet hat oder ob die Metallschicht vollständig durchoxidiert ist. Im letzten Fall nimmt die Leitfähigkeit des Films kontinuierlich ab (bzw. der Widerstand nimmt zu und strebt im Endeffekt gegen Unendlich); ab einem bestimmten Punkt wird es unmöglich, die Widerstandswerte mit einfachen Mitteln weiter zu bestimmen. Mithilfe der gemessenen Daten ist es auch möglich, die Geschwindigkeit des Oxidationsprozesses zu bestimmen.

Alle aufgedampften Yttriumschichten waren instabil; sie sind innerhalb von maximal 12 Stunden oxidiert. Sowohl die Änderung der Abscheiderate (von 0,3 nm/s bis 1,2 nm/s) als auch das Verbleiben der Schichten im Vakuum (bis zu 4 Stunden) führte zur Schichtdegradation. Der Oxidationsprozess einer typischen Yttriumschicht ist in Abbildung 6.2 zu sehen.

Der wichtigste Parameter, der den Oxidationsprozess von Samarium beeinflusst, ist die Aufdampfrate der Emitterschichten. Alle mit einer Geschwindigkeit unter 5 nm/s aufgedampften dünnen Filme waren innerhalb von maximal 30 Tagen vollständig oxidiert (s. Abbildung 6.3). In Abbildung 6.3 ist zu sehen, wie der Schichtwiderstand sich mit steigender Geschwindigkeit über die Zeit ändert. Beispielsweise waren beide im unteren Bereich des Diagramm platzierten Kurven (rote und blaue Kurven) über ca. 25 Tage fast stabil, oxidieren dann aber innerhalb von fünf weiteren Tagen vollständig. Nur mit der Erhöhung der Abscheiderate auf 6 bis 10 nm/s wurden stabile Samariumschichten erhalten (s. Abbildung 6.4). Hierzu ist es wichtig anzumerken, dass die Schichten nicht nur innerhalb von mindestens 60 Tagen nach dem Aufdampfen leitfähig bleiben, sondern auch, dass die relative Änderung des Widerstands über die gesamte Zeitperiode im Bereich zwischen 0,9 und 1,1 lag. Die Schwankungen der Widerstandswerte können dadurch erklärt werden, dass der Aufdampfprozess bei einem für die Vakuumtechnik relativ hohen Druck ($5 \text{ bis } 7 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$) durchgeführt wurde. Das führt dazu, dass sich Restgasmoleküle – vor allem Sauerstoff, Wasserstoff und Wasser, da sie am

schlechtesten abgepumpt werden können – während des ganzen Abscheideprozesses auf der wachsenden Oberfläche anlagern. Es kann auch vermutet werden, dass die Abscheidung der Samariumdünnschichten bei niedrigeren Drücken (im Bereich 10^{-10} bis 10^{-12} mbar) und mit niedrigen Schichtwachstumsraten (unter 0,1 nm/s) zum Erhalt stabilerer und dichter Schichten führt. Die weiteren für die Schichtqualität signifikanten Prozessparameter sind die Schichtdicke und die Reinheit des Substrats. Bei unzureichender Substratreinheit – vor allem bei den restlichen organischen Molekülen auf der Oberfläche – beginnt die aufgedampfte Metallschicht genau in den verschmutzten Bereichen zu oxidieren; die Oxidinseln verbreitern sich über das gesamte Volumen des Films [96]. Bei geringen Dicken (für die erhaltenen Samariumschichten weniger als 30 nm) sind die Schichten von der Höhenstruktur nicht homogen genug. Das bedeutet, dass das Schichtwachstum in den voneinander getrennten Bereichen (sogenannte Cluster) beginnt, die nur ab einer bestimmten Schichtdicke zu einer einheitlichen Struktur zu verschmelzen [95]. Wenn dies noch nicht erfolgt ist, hat die wachsende Schicht eine heterogene Struktur, was zu einer größeren Kontaktfläche mit der Umgebung bzw. zu einer höheren Reaktionsrate mit den Sauerstoffmolekülen führt. Im Endeffekt bedeutet dies einen schnelleren Verlauf der Metallschichtoxidation. Es darf auch nicht vergessen werden, dass die Emitterschicht nicht nur auf dem Glassubstrat wächst, sondern auch auf der vorläufig aufgedampften Aluminiumschicht. Auf der Aluminiumoberfläche bildet sich unter atmosphärischen Bedingungen eine dünne Oxidschicht (2 bis 3 nm), die einen weiteren Kontakt des metallischen Aluminiums mit der Umgebung verhindert und als Oxidationsschutzschicht dient [97]. Für die wachsende Samariumschicht bedeutet das aber, dass die Abscheidung der dünnen Schicht unmittelbar auf dem Aluminiumoxid beginnt, was sich zusätzlich auf die Oxidationsgeschwindigkeit der Samariumschicht auswirken kann.

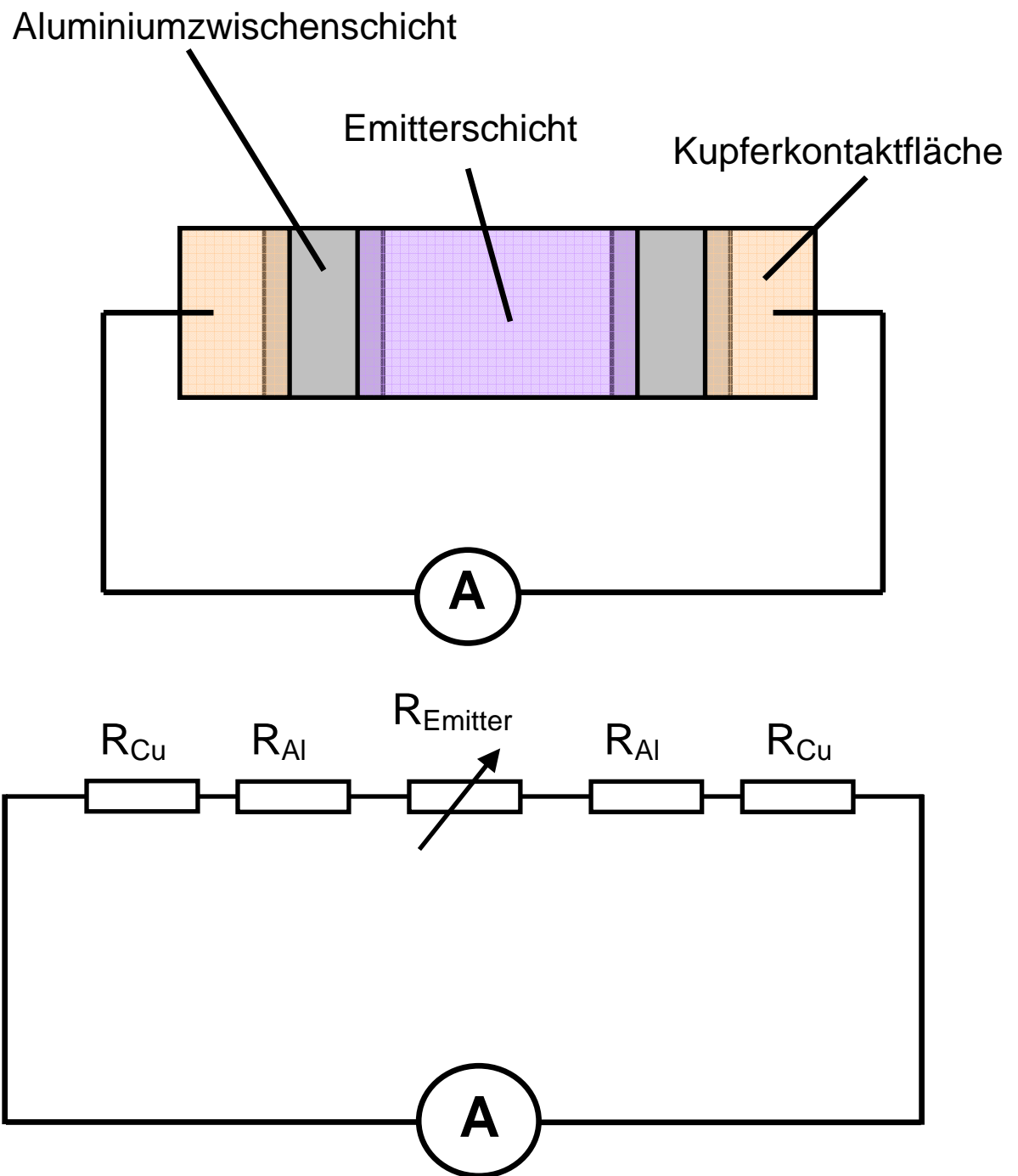


Abbildung 6.1: Aufbau und Ersatzschaltbild des Messsystems für die Widerstandsmessungen.

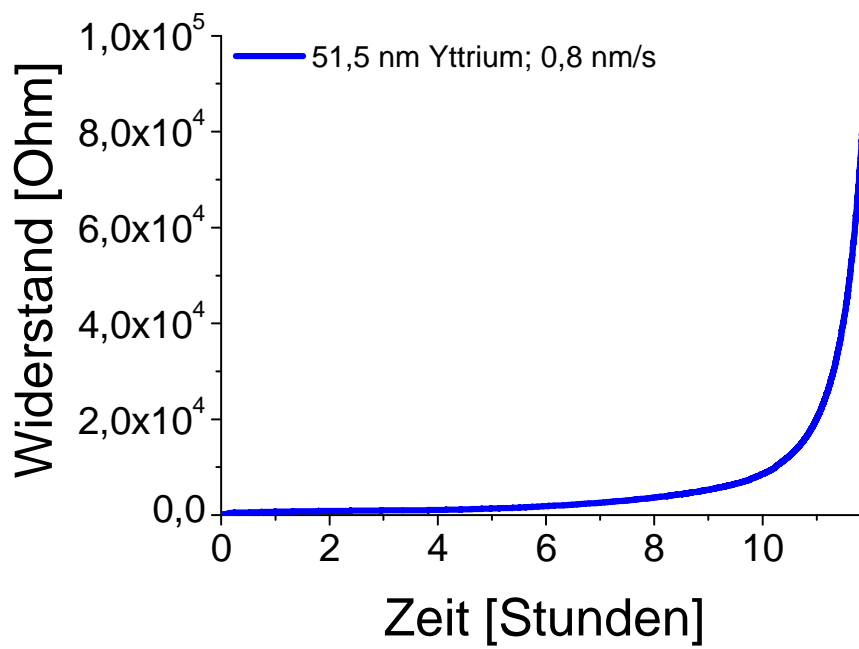


Abbildung 6.2: Widerstandsänderung einer aufgedampften Yttriumschicht.

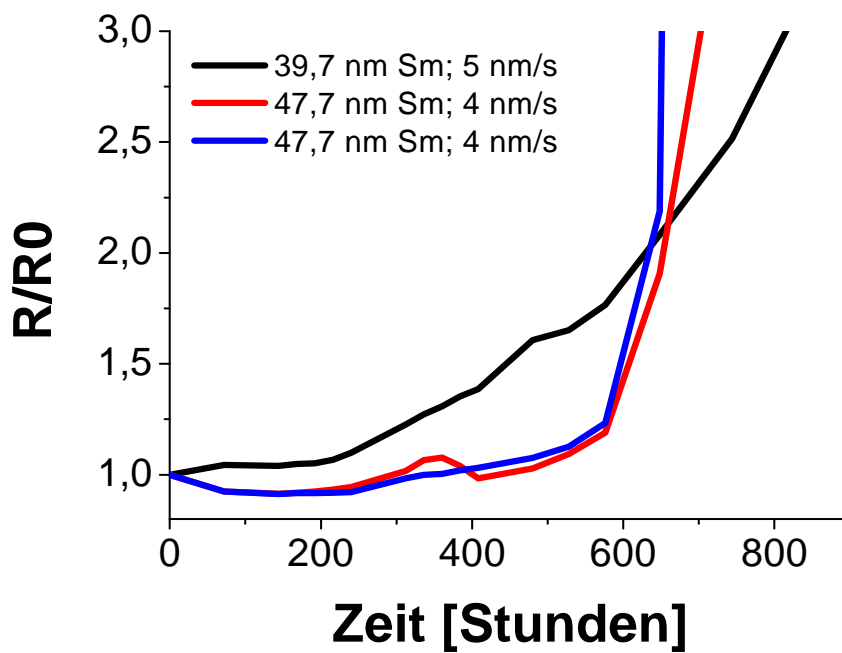


Abbildung 6.3: Widerstandsänderung aufgedampfter Samariumschichten. Aufdampftrate niedriger oder gleich 5 nm/s.

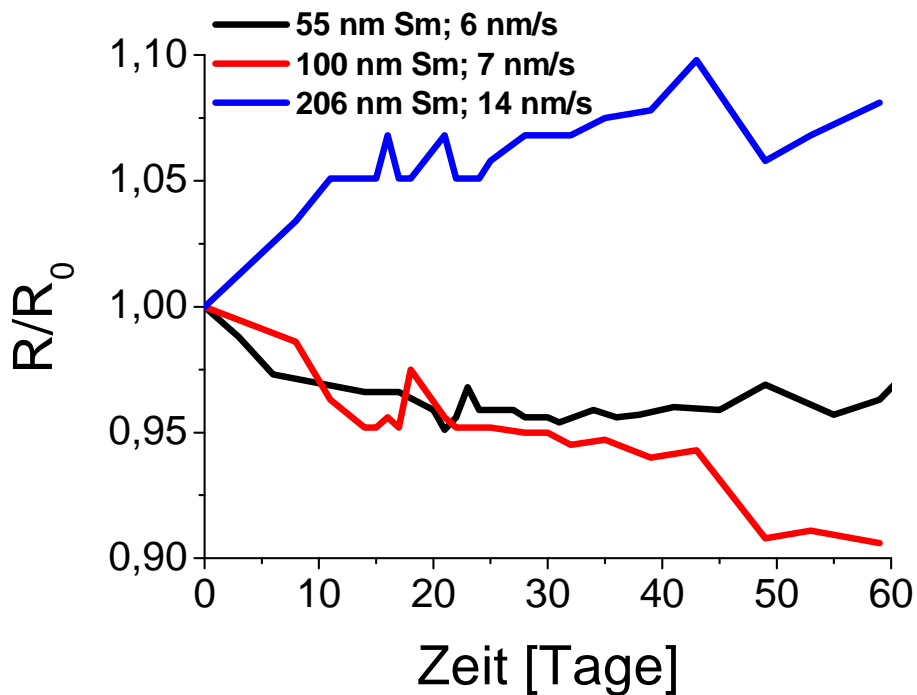


Abbildung 6.4: Widerstandsänderung aufgedampfter Samariumschichten. Aufdampftrate höher als 6 nm/s.

6.1.3.2 Transmissionsmessungen

Die Photonentransmissionsmessungen wurden mit dem Messgerät Specord 200 der Firma „Analytik Jena“ im Wellenlängenbereich von 300 bis 700 nm durchgeführt, was der Photonenenergie von 1,77 bis 4,13 eV entspricht. Es ist darauf hinzuweisen, dass die Transmissionsmessungen nur für Schichten mit Dicken bis zu 50 nm möglich sind. Für dickere Schichten wird die Anzahl der transmittierten Photonen mit dem Messfehler vergleichbar.

Wie im Abschnitt 4.1. gezeigt, kann die Photonenabsorption mit der Formel (4.15) berechnet werden.

Für die Transmission ist entscheidend, dass mit der Zunahme der Schichtdicke die Anzahl der durchgegangenen Photonen exponentiell abnimmt.

Der Oxidationsprozess einer dünnen Samariumschicht mit einer Dicke von 21,5 nm ist in Abbildung 6.5 dargestellt. Die unmittelbar nach dem Aufdampfen durchgeführten

Messungen (Zeitabstand weniger als 5 min) haben eine über das ganze gemessene Spektrum stabile Transmission von etwa 30 % gezeigt. Ein leicht ausgeprägtes lokales Minimum ist bei 450 nm zu sehen: Hier sinkt die Transmission auf ca. 25 %. Die maximalen Werte finden sich in den Randpunkten der Messung (300 und 700 nm): Hier steigt der Transmissionskoeffizient auf etwa gleiche Werte von 32 bis 33 %. In den nach einem vorgegebenen Zeitabstand wiederholten Messungen (1 und 2,5 Stunden) ändert sich die Form der Messkurve im Prinzip nicht, der Transmissionskoeffizient weist aber eine deutlich steigende Tendenz über den ganzen Wellenlängenbereich auf. Die Steigerungsrate wird mit der Zeit geringer. Nach 2,5 Stunden liegt die durchschnittliche Photonentransmission bei 40 % bzw. steigt ausgehend vom Anfangspunkt um 10 % an. Eine andere Tendenz zeigen Messungen, die 8 Tage nach der Schichtabscheidung durchgeführt wurden. Deutlich zu erkennen ist die Änderung der Kurvenform, nämlich eine wesentliche Transparenzerhöhung im Bereich der höheren Wellenlängen (bis zu 90 %). Gleichzeitig bleibt der Transmissionskoeffizient bei niedrigeren Wellenlängen (bis zu 350 nm) nahezu unverändert. Die Kurvenformänderung kann mit der Änderung des in der Schicht überwiegend vorhandenen Materials erklärt werden: Aus dem metallischen Samarium bildet sich sein Oxid, das die Photonen wesentlich leichter durchlässt (die Ordnungszahl für Samarium ist 62, für Sauerstoff 8 und für Samariumoxid 29,6). Die Ergebnisse der Transmissionsmessungen haben die Resultate der Widerstandsmessungen bezüglich der Instabilität der Samariumschichten dünner als 50 nm bestätigt. Um die erhaltenen Messdaten mit den Literaturwerten zu vergleichen, wurden die Absorptionskoeffizienten des abgeschiedenen Samariums im relevanten Wellenlängenbereich berechnet (s. Abbildung 6.6):

$$\beta = \frac{\lambda * \ln(\frac{I_0}{I})}{4 * \pi * d} \quad (6.1)$$

Dabei stellt β den Absorptionskoeffizienten und λ die Wellenlänge dar. Dieser Koeffizient entspricht dem Maß der Abschwächung elektromagnetischer Strahlung beim Durchgang durch ein Material.

Die erhaltenen Werte des Absorptionskoeffizienten stimmen weitgehend mit den Literaturwerten [98, 99] überein. Die berechnete Kurve fällt mit den Daten aus der Literatur

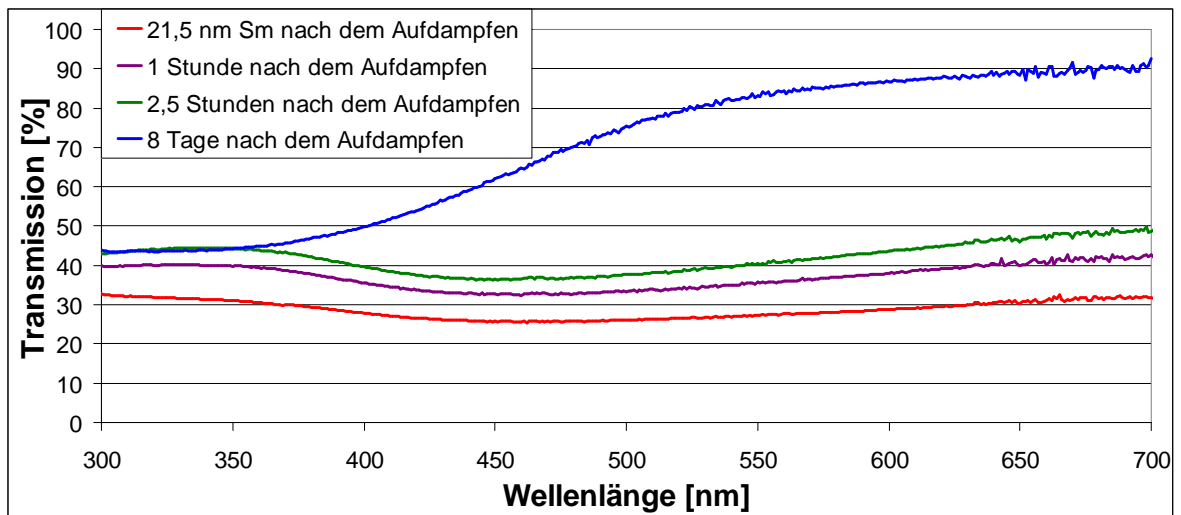


Abbildung 6.5: Zeitabhängige Transmissionsänderungen durch eine 21,5 nm dicke Samariumschicht in Abhängigkeit von der Wellenlänge.

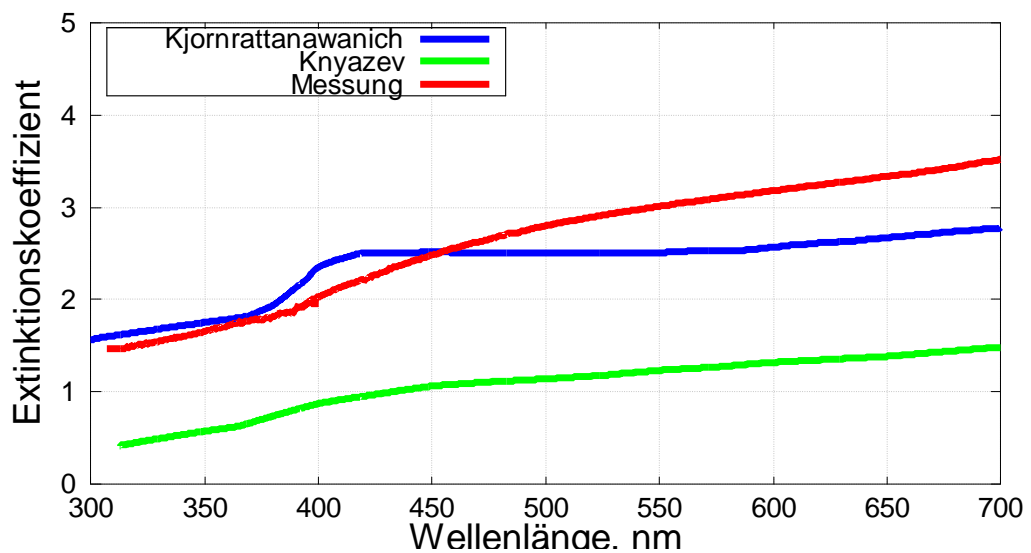


Abbildung 6.6: Der berechnete Absorptionskoeffizient der aufgedampften Samariumschicht im Vergleich zu den Literaturwerten für metallisches Samarium.

[98] bis zu einer Wellenlänge von 450 nm fast zusammen, dann gehen die Kurven etwas auseinander (die berechneten Werte liegen höher). Im Vergleich zur Kurve aus [99] verläuft die Messkurve zwar verschoben im festen Abstand, aber über den ganzen Messbereich parallel. Alle drei Kurven haben eine starke Krümmung zwischen 350 und 450 nm gemeinsam, die auf der Kurve aus [98] stärker ausgeprägt ist als auf der Kurve aus [99] bzw. auf der berechneten Kurve. Die Unterschiede der beiden Literaturkurven berücksichtigend, können die Messergebnisse als der Theorie entsprechend angenommen werden.

6.1.3.3 Emissionsmessungen

Im Unterschied zu den oben beschriebenen Verfahren ist die Emissionsmessung eine direkte Methode, mit der die Stabilität der Emitterschichten bestimmt werden kann. Um die Zeitabhängigkeit der Größe des emittierten Elektronenstroms zu prüfen, wurden zwei Arten der Messungen durchgeführt: die ununterbrochene Messung einer frisch aufgedampften Emitterschicht (bis 2 Stunden lang) und eine Reihe von in regelmäßigen Abständen wiederholten Messungen (es wurden 7 Messungen innerhalb von 22 Tagen nach der Abscheidung durchgeführt).

Messungen direkt nach dem Aufdampfen geben die Möglichkeit, den kurzfristigen Trend der Emissionsfähigkeit abzuschätzen. Als Photonenquelle wurde die 365-nm-UV-LED mit einer optischen Leistung von 120 mW verwendet. Die Messung wurde beim Luftdruck mit minimal möglichem Zeitabstand nach dem Abscheiden unmittelbar in der Vakuumkammer gestartet (die reale Verzögerung betrug ca. 2 min). Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.7 dargestellt. Hier ist der Zeitpunkt des UV-LED-Anschaltens als Elektronenstromsprung zu sehen. Die Lampe wurde nach dem Messstart möglichst schnell eingeschaltet, damit keine Information verloren geht. Die Größe dieses Stromsprungs beträgt 200 pA, der Strom nimmt in den ersten Minuten der Messung rasch ab: Nach 3 min fällt er auf 30 pA, in den weiteren 25 min bis auf 15 pA. Der exponentiell abklingende Charakter der Messkurve ist in der Abbildung deutlich zu sehen. In diesem

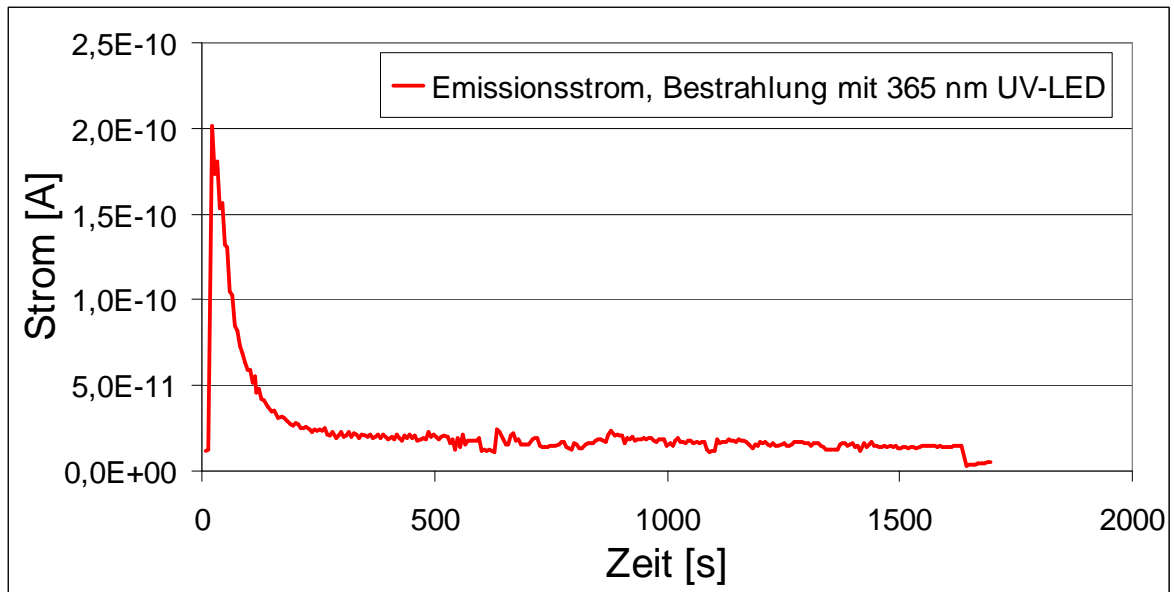


Abbildung 6.7: Emissionsänderung der aufgedampften Samariumschicht über eine kurze Zeitperiode (bis ca. 25 min).

Abfall ist nicht nur der Verlust der Emissivität wegen der Änderung der Schichteigenschaften enthalten, sondern auch wegen der Erwärmung der UV-LED und der damit verbundenen Reduktion der optischen Leistung der Photonenquelle.

Der Verlauf der gemessenen Kurve nach 300 s hat die Möglichkeit einer langfristigen Stabilität in Aussicht gestellt. Um diese Hypothese zu prüfen, wurde eine Reihe von Messungen in einem Zeitintervall von 3 bis 4 Tagen durchgeführt. Um ein vollständigeres Bild zu erhalten, wurden vier Messreihen bei Drücken von 1 bar, 130 mbar, 16 mbar und 1 mbar parallel durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der Abbildung 6.8 dargestellt. Da sich die Stromwerte in den ersten Minuten nach dem Aufdampfen schnell ändern, wurden die ersten Messpunkte (auf der Grafik als Zeitpunkt „0 Tage“ markiert) erst zwei Stunden nach der Schichtabscheidung aufgenommen. Ein weiterer Grund dafür ist die Notwendigkeit der Druckänderung im Messsystem, was auch eine Zeit von 2 bis 5 min braucht. Wegen des schnellen Stromabfalls würde eine direkte Messung zu einem Messfehler führen, der größer als die Messwerte an sich wäre. Auf der Grafik ist zu sehen, dass die Anzahl der emittierten Elektronen mit der Druckreduktion wächst (diese Tendenz wird weiter im nächsten Abschnitt betrachtet). Es ist wichtig anzumerken, dass obwohl die Größe des Elektronenstroms nach 22 Tage im Schnitt um 20 Mal niedriger war als 2 Stunden nach

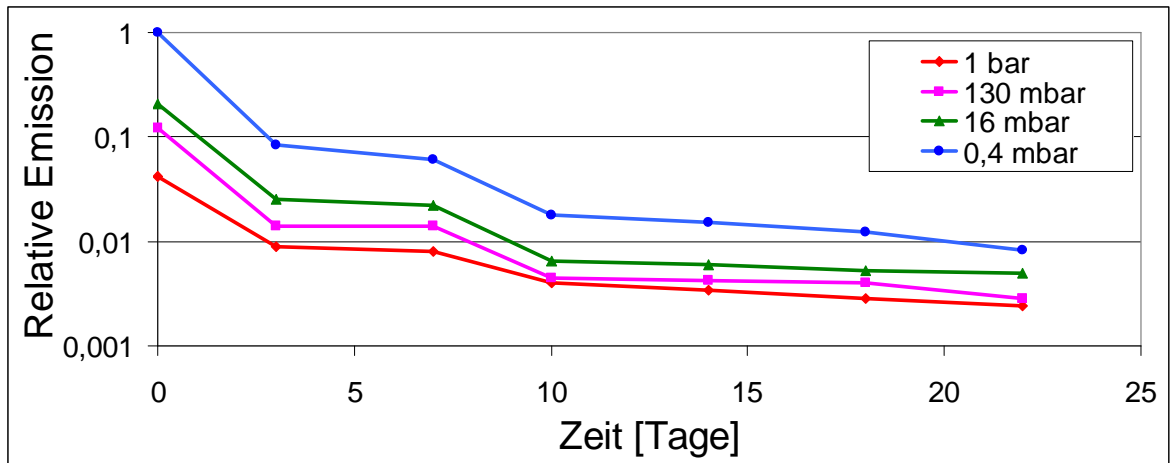


Abbildung 6.8: Emissionsänderung einer aufgedampften Samariumschicht über eine mittlere Zeitperiode (bis 22 Tage).

dem Aufdampfen, diese Werte bei allen Drücken einschließlich des Atmosphärendrucks noch gut messbar waren.

Aufgrund der durchgeführten Messungen wurde festgestellt, dass die erhaltenen Samariumdünnschichten in der mittelfristigen Perspektive (bis zu einem Monat nach dem Abscheiden) in ausreichendem Maße stabil sind und als Elektronenquelle für die Gasionisationsversuche genutzt werden können.

6.1.4 Effizienz der Emitterschicht

Zusammen mit der Stabilität der Emitterschicht ist die Größe des Elektronenstroms auch ein entscheidendes Kriterium bei der Entwicklung von ePID. Die beste Auflösung lag im Rahmen dieser Arbeit bei 10 fA, die typische Auflösung bei 100 fA (s. Abschnitt 5.4). Es sollte auch berücksichtigt werden, dass bei der Ionisation der Gase ein zusätzlicher Stromsprung in der Höhe der emittierten Größe nur dann auftritt, wenn jedes aus der Emitterschicht ausgeflogene Elektron, das sich auf dem Weg zur Anode befindet, ein Gasmolekül ionisiert. Ein solches Ergebnis kann nur bei hohen Gaskonzentrationen in der Messkammer erreicht werden. Bei niedrigen Gaskonzentrationen limitiert gerade die

Anzahl der vorhandenen Elektronen in der Gaskammer die untere Gasdetektionsgrenze. Das heißt, um diese Grenze weiter nach unten zu verschieben bzw. die Empfindlichkeit des Messsystems zu erhöhen, sollte die Größe des Elektronenstroms maximiert werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden folgende Maßnahmen zur Elektronenstromerhöhung umgesetzt:

- Einsatz von möglichst leistungsstarker Photonenquellen;
- Verwendung von Substraten, auf denen die aufgedampften Emitterschichten am langsamsten oxidieren;
- Erhöhung der Abscheiderate dünner Schichten;
- Auswahl einer optimalen Dicke der Emitterschicht bei Bestrahlung von der Rückseite.

Als zusätzliche Möglichkeiten, um die Qualität der erhaltenen dünnen Schichten zu verbessern, sollten eine weitere Druckreduktion in der Aufdampfkammer während des Abscheideprozesses oder die Verwendung einer anderen Dünnschichttechnik-Methoden (z. B. Magnetronsputtering) genannt werden.

Die erste Samariumemitterschicht, mit der ein Elektronenstromsprung bei der Bestrahlung mit der UV-LED bei atmosphärischen Bedingungen detektiert worden war, wurde auf einem Glassubstrat mit einer Abscheiderate von 0,2 bis 0,4 nm/s aufgebracht. Die Messungen wurden bei Drücken von 0,14 mbar bis 1 bar durchgeführt. Als Photonenquelle wurde eine 375-nm-UV-LED der nominalen optischen Leistung von 2 mW verwendet. Die Größe des Stromsprungs ist vom Umgebungsdruck abhängig, sinkt aber bei Erhöhung auf atmosphärische Bedingungen auf 15 fA. Es ist ausdrücklich zu betonen, dass diese Messung die erste war, bei der eine Elektronenemission nach dem ePID-Prinzip bei einem Druck von 1 bar (Atmosphärendruck) gemessen wurde.

Die kontinuierliche Verbesserung der Emissionsstromgröße ist in Abbildung 6.10 dargestellt. Die oben beschriebene Anfangsvariante des Emitterschicht-Photonenquellesystems ist in Abbildung 6.10 als Variante 1 zu finden. Ein signifikanter Anstieg der Elektronenstromgröße (Abbildung 6.10, Variante 2) von 15 fA auf 0,1 pA wurde erreicht, indem eine optisch stärkere UV-LED (nominale optische Leistung von 30 mW) mit einem Strahlungsspeak bei 365 nm verwendet wurde. Maßnahmen zur Schichtstabilitätserhöhung haben gezeigt, dass die mit einer Geschwindigkeit von mehr als 5 nm/s aufgedampften Samariumschichten eine um eine Größenordnung höhere Stabilität aufweisen (siehe Abschnitt 6.1.3.1), die in diesem Fall mit der Größe des Elektronenstroms direkt korreliert. Bei der Verwendung solch schnell aufgedampfter

Schichten steigt der Elektronenstrom auf ca. 2 pA (Abbildung 6.10, Variante 3). Als nächster Schritt wurde eine noch stärkere UV-LED mit einer nominalen optischen Leistung von 230 mW und einem Strahlungsspeak bei 365 nm verwendet. Wichtig ist anzumerken, dass bei der Verwendung dieser Lampe im Volleleistungsmodus ein Problem mit der Wärmeabfuhr auftrat, da die optische Leistung einer LED mit anwachsender Betriebstemperatur sehr schnell absinkt (s. z. B. [100]). Im Fall der verwendeten UV-LED gewinnt dieses Problem eine zentrale Bedeutung ab einer Leistung von 100 mW. Die Mobilitätsanforderung an ein ePID-System schließt die Verwendung aktiver Wärmeabfuhrmethoden (z. B. eines Ventilators) aus. Die passive Wärmeabfuhr erhöht zwar die Geschwindigkeit des Wärmetransports aus dem System, ist aber durch die Eigenschaften des verwendeten Materials (Wärmewiderstand) und durch die Radiatorgeometrie mit der Berücksichtigung des Wärmeflusses in ihrer Effizienz begrenzt [101]. Dies widerspricht der Herausforderung, die Größe der entwickelten Detektoren zu minimieren. Messungen im Rahmen dieser Arbeit haben gezeigt, dass bei der Verwendung eines Kühlkörpers mit einem thermischen Widerstand von 4,5 K/W die optische Leistung der verwendeten 365-nm-UV-LED nicht höher als 120 mW sein darf, damit die Temperatur im Messsystem 25 °C nicht überschreitet. Der Einsatz der UV-LED in einem solchen Arbeitsmodus hat den Elektronenstrom auf 21 pA erhöht (Abbildung 6.10, Variante 4).

Als letzter Schritt bei der Emissionsstromerhöhung wurde das Aufdampfen auf 1-0-0-Siliziumsubstrat realisiert. Der Silizium-Wafer wurde unter Reinraumbedingungen in eine Waferbox eingepackt und nach dem Auspacken möglichst schnell in der Aufdampfkammer platziert. Die Anwendung eines Substrats mit Reinraumqualität hat den Oxidationsprozess weiter deutlich verlangsamt. Der gemessene Elektronenstrom (Abbildung 6.10, Variante 5) erreichte 85 pA. Alle Maßnahmen zur Elektronenstromvergrößerung haben diesen Parameter in Summe um mehr als 3,5 Größenordnungen erhöht, nämlich um mehr als 5.500-mal.

Von Interesse ist auch die Bestimmung der Abhängigkeit des Elektronenstroms vom Druck in der Messkammer. Um Messfehler zu minimieren, wurden diese Messungen 7- bis 8-mal wiederholt und dann die Mittelwerte berechnet. Die erhaltenen Daten sind in der Abbildung 6.11 dargestellt. Wichtig ist anzumerken, dass die durchschnittlichen Stromwerte bei 7 mbar nur 7-mal höher als bei 1 bar sind, wobei die Druckdifferenz etwa das 140-fache beträgt. Da die Anzahl der Gasmoleküle bzw. die damit direkt proportional verbundene Wahrscheinlichkeit, ein Molekül zu ionisieren, mit der Druckreduktion linear abnimmt, wird

klar, dass die für die Gasionisation mithilfe der aufgedampften Samariumemitterschichten idealen Konditionen unter atmosphärischen Bedingungen gegeben sind.

In der Arbeit [102] ist ein Berechnungsverfahren des Elektronenaustritts aus dem Material in Abhängigkeit von der Anregungsphotonenenergie beschrieben. Es wird die Formel (4.27) verwendet (genauer s. Abschnitt 4.2.).

Der lineare Schwächungskoeffizient und die mittlere freie Weglänge des Elektrons sollen gleiche Einheiten haben (Standard nm^{-1} bzw. nm). Letztere wird wie folgt [103] berechnet:

$$\lambda(E) = \frac{A_e}{E^2} + B_e \cdot E^{0,5} \quad (6.2)$$

wobei E die Energie in eV, A_e und B_e die Koeffizienten (A_e ist für Elemente gleich 143 und B_e gleich 0,054) ist.

Es wird angenommen, dass die gesamte Photonenenergie an die Elektronen übertragen wird. Basierend auf den Daten aus [47] und aus den berechneten Werten des Transmissionskoeffizienten für Samarium wird der lineare Schwächungskoeffizient kalkuliert:

$$\mu_l = \frac{\ln\left(\frac{100}{T(\%)}\right)}{d} \quad (6.3)$$

Hier ist $T(\%)$ die Transmission (in %) und d die Schichtdicke (in nm).

Die Ergebnisse für den Wellenlängenbereich von 300 bis 700 nm sind in der Abbildung 6.12 dargestellt. Es ist zu sehen, dass die Wahrscheinlichkeit, ein Elektron aus dem Material herauszuschlagen, mit der Vergrößerung der Photonenwellenlänge bzw. mit der Reduktion seiner Energie steigt. Dies gilt natürlich nur dann, wenn die Energie des einfallenden Photons höher ist als die Austrittsarbeit des Materials (für den konkreten Fall der aufgedampften Sm-Emitterschichten ist die Austrittsarbeit in dem Diagramm angegeben). Wenn die Photonenenergie niedriger als die Austrittsarbeit des Materials ist, ist die Wahrscheinlichkeit gleich Null. Das heißt: Um den maximalen Elektronenstrom zu erhalten ist es notwendig, Photonen mit einer Energie, die möglichst minimal größer als die Austrittsarbeit des Emittermaterials ist, zu verwenden.

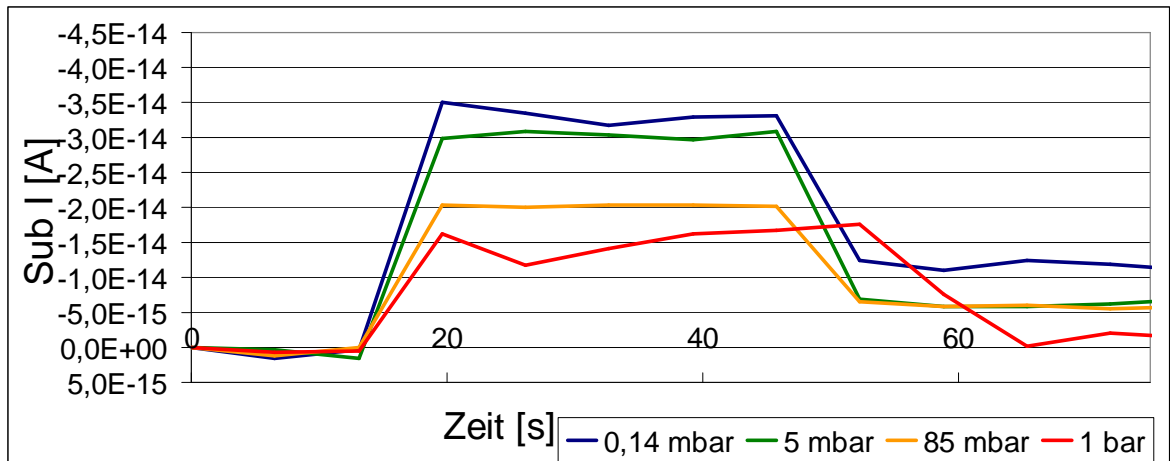


Abbildung 6.9: Erste Versuche der Elektronenemission bei verschiedenen Umgebungsdrücken.

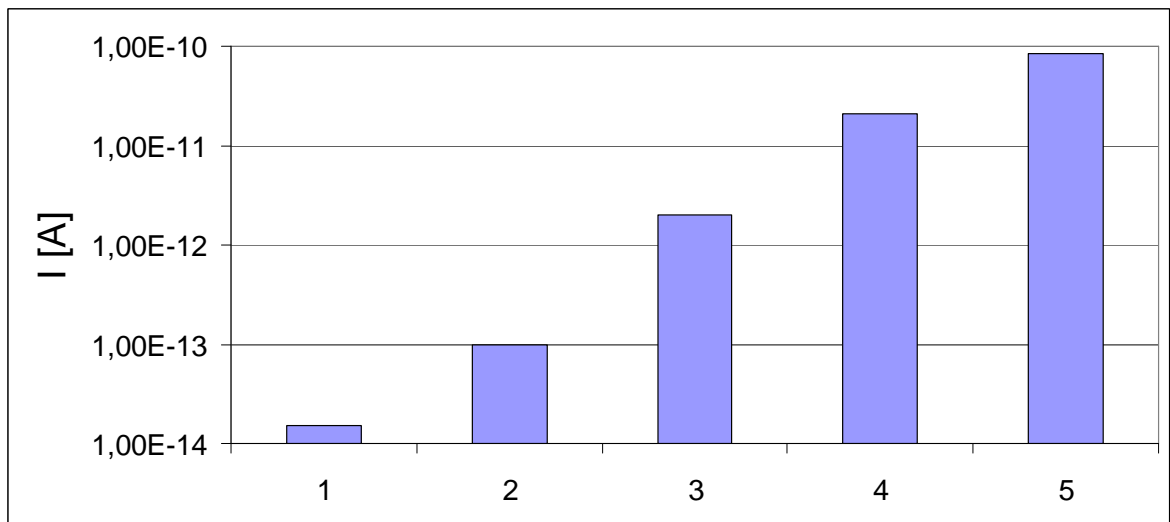


Abbildung 6.10: Entwicklung der Größe des emittierten Elektronenstroms: a) 375-nm-UV-LED, optische Leistung 2 mW; b) 365-nm-UV-LED, optische Leistung 30 mW; c) 365-nm-UV-LED, optische Leistung 30 mW, schneller als 5 nm/s aufgedampfte Samariumemitterschicht; d) 365-nm-UV-LED, optische Leistung 120 mW; e) 365-nm-UV-LED, optische Leistung 120 mW, 1-0-0-Siliziumsubstrat.

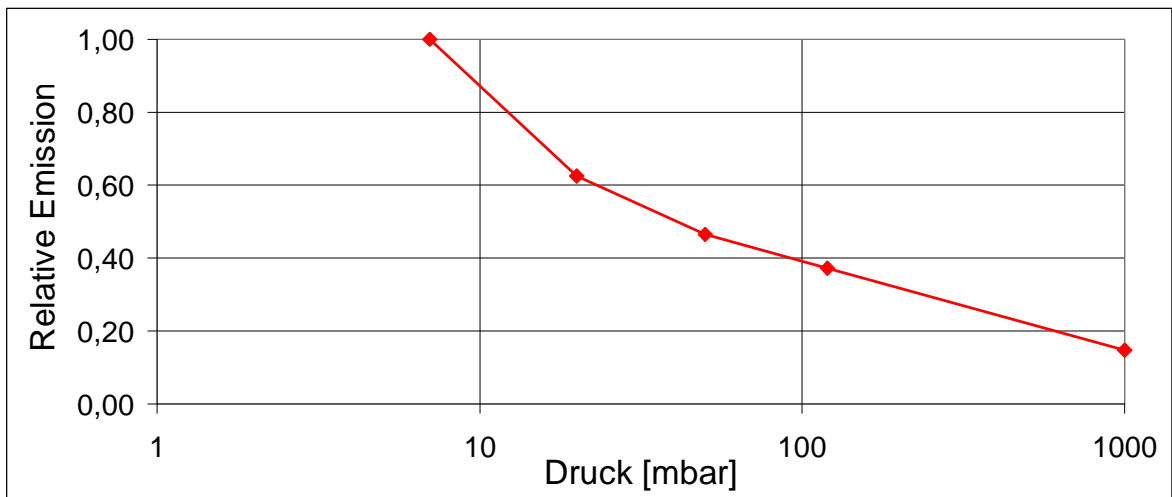


Abbildung 6.11: Relative Emissivität der Samariumemitterschichten in Abhängigkeit vom Druck in der Messkammer.

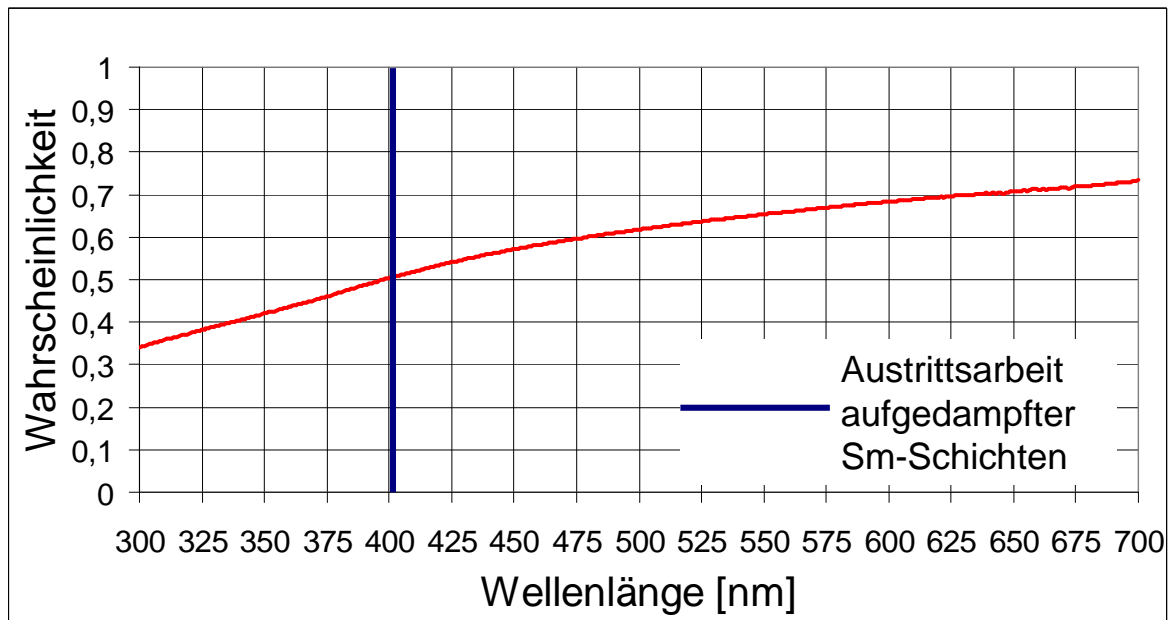


Abbildung 6.12: Berechnete Elektronenaustrittswahrscheinlichkeit als Funktion der Anregungsphotonenwellenlänge. Austrittsarbeit der aufgedampften Sm-Schichten ist als Referenz angegeben.

6.1.5 Materialanalyse

Um die Struktur und Materialzusammensetzung der erhaltenen dünnen Schichten zu untersuchen, wurde eine Reihe von Experimenten durchgeführt, deren Ergebnisse in diesem Abschnitt zusammengefasst sind.

6.1.5.1 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Zuerst wurden die Samariumschichten in einem Rasterelektronenmikroskop (REM) der Firma Reith untersucht. In der Abbildung 6.13.a und 6.13.b sind unterschiedlich vergrößerte Fragmente der dünnen Filme dargestellt. Dabei ist deutlich zu erkennen, dass die Struktur auf dem Bildteil a homogen scheint. Die Körner werden aber bei weiterer Vergrößerung (um das ca. 10-fache) im Bildteil b sichtbar. Die Größe der gut sichtbaren Körner kann auf etwa 10 nm geschätzt werden. Ein solcher polykristalliner Charakter der aufgedampften Strukturen wird durch die oben beschriebenen Besonderheiten der Wachstumsmechanismen bei den relativ hohen Drücken erklärt (s. Absatz 6.1.3.1).

In der Abbildung 6.13.c ist die Seitenansicht eines dünnen Samariumfilms (erhalten durch das Brechen des Siliziumsubstrats mit der aufgedampften Schicht) dargestellt. Das Bild zeigt, dass die Schicht nicht aus zweidimensionalen Säulen besteht, sondern auch eine körnige Struktur in der dritten Dimension hat. Die Schichtstruktur weist eine hohe Homogenität auf und hat keine bei der ausgewählten REM-Auflösung erkennbare Defekte. Die Schicht haftet auf der ganzen Fläche dicht auf dem Substrat.

Es wurde ebenfalls ein Versuch unternommen, den Samariumfilm mit der maximal möglichen Vergrößerung dreidimensional abzubilden. Das Ergebnis ist in der Abbildung 6.13.d dargestellt. Zusätzlich zu den oben beschriebenen Charakteristika ist die wellige Struktur der Oberflächentopografie gut sichtbar. Die Dickenschwankungen können auf ca. 10 % der Gesamtdicke (in diesem Fall etwa 10 von 100 nm) geschätzt werden. Diese Oberflächentopografie hat einen ausgeprägt körnigen Charakter, das heißt, sie wird durch die polykristalline Schichtstruktur bestimmt.

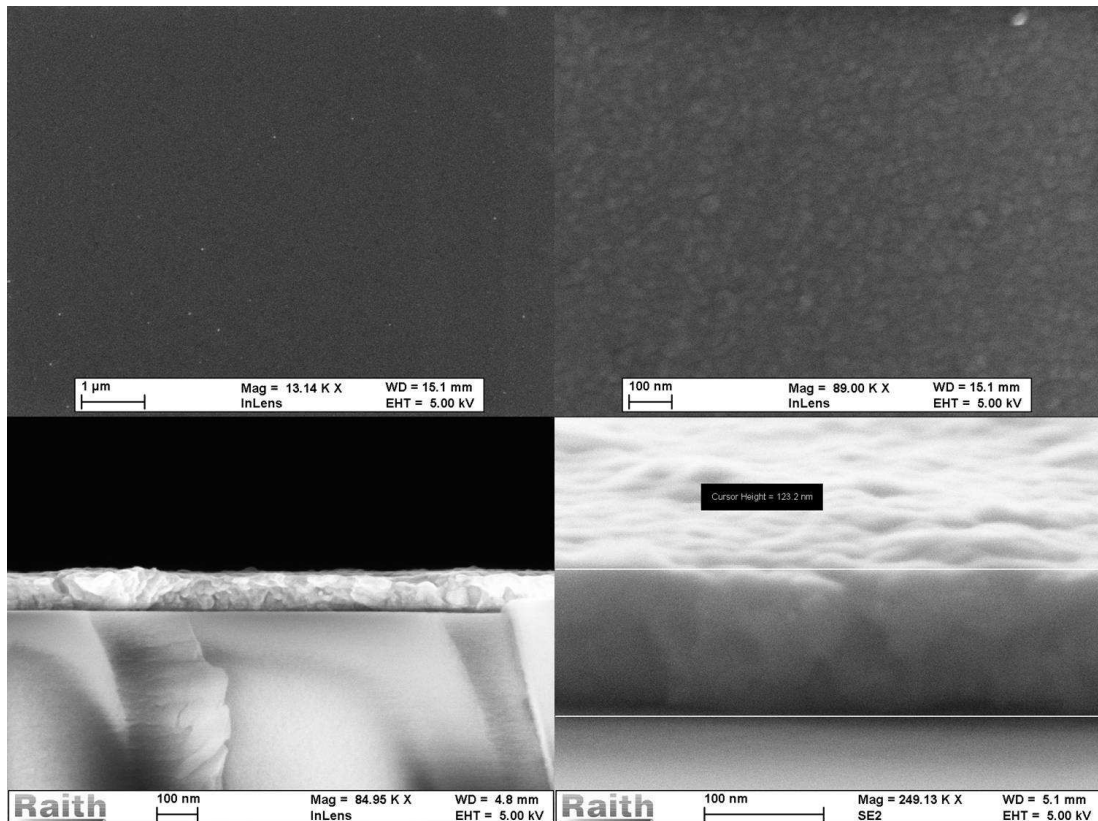


Abbildung 6.13: REM-Analyse der aufgedampften Samariumschicht. a und b: Sicht von oben in verschiedenen Vergrößerungen; c: gebrochene Schicht, Sicht von der Seite; d: 3D-Darstellung der Schichtstruktur, die Welligkeit der Oberfläche ist gut erkennbar (mit Dank an Hrn. Dr.-Ing. Klaus Kallis, TU Dortmund, Lehrstuhl für Intelligente Mikrosysteme).

6.1.5.2 Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Die Materialzusammensetzung in den aufgedampften Filmen wurde mit dem Verfahren der Energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) analysiert. Ein Strahl beschleunigter Elektronen mit Energien im kV-Bereich wird auf die Probe gerichtet. Mithilfe dieser Elektronen werden die Photonen der für jedes Element charakteristischen Energie aus der Probe herausgeschlagen. Dadurch wird die qualitative und quantitative Zusammensetzung der Elemente in der Probe festgestellt. Die Abbildung 6.14 zeigt die Ergebnisse der EDX-Analyse für den auf dem Glassubstrat abgeschiedenen Samariumfilm mit einer Dicke von 120 nm. Die Energie der einfallenden Elektronen ist gleich 10 keV. Die Samariumpeaks sind zwar deutlich sichtbar (M-Serie Peaks bei 1,1 keV), haben aber eine geringere absolute Höhe als die Silizium- und Sauerstoffpeaks. Dies kann mit der relativ kleinen

Probendicke erklärt werden: Die auf die Probe einfallenden Elektronen haben genug Energie, um das Glassubstrat zu erreichen und die Atome, aus denen der Substrat besteht (Silizium und Sauerstoff), anzuregen. Auch zu sehen sind Peaks von Metallen wie Mangan, Calcium und Natrium, die die Dotierkomponenten des Glassubstrats sind. Um die Struktur der Samariumschicht präziser zu testen, wurde die Elektronenstrahlenergie bis auf 2 keV reduziert, was eine Verringerung der Eindringtiefe zur Folge hatte. Dies bot die Möglichkeit, den Oberflächenbereich bzw. die abgeschiedene Samariumschicht zu analysieren. Die erhaltenen Daten sind in der Abbildung 6.15 dargestellt. Es fällt auf, dass der Samariumpeak der größte ist und dass der Siliziumpeak aus dem Spektrum vollständig verschwunden ist. Jedoch ist ein relativ hoher Rauschpegel zu beachten. Deswegen ist es korrekter zu sagen, dass die Höhe des Siliziumpeaks kleiner geworden ist als der Messfehler. Der zweitgrößte Peak gehört dem Sauerstoff. Dies kann durch das Substrat nicht erklärt werden, da in dem Fall auch Silizium im Spektrum vorhanden sein müsste. Es ist logisch zu vermuten, dass das Vorhandensein von Sauerstoff auf die Oxidation der Samariumdünnschicht zurückzuführen ist. Die Höhe des Rauschen im Messsignal verhindert die Analyse der aufgedampften Struktur bei noch niedrigeren Elektronenstrahlenergien (bei der Energie von 1 kV werden die Peakhöhen mit dem Rauschpegel vergleichbar groß).

6.1.5.3 Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS)

Die Größe der Austrittsarbeit hergestellter dünner Filme wurde mithilfe der Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS) bestimmt. Bei der Untersuchung mit dieser Methode wird ein energetisch homogener Photonenstrahl auf die Probe gerichtet. Die Photonenenergie muss dazu für das Anregen der Valenzelektronen ausreichend sein. Als Photonenquelle werden in der Regel Heliumgasentladungslampen mit einem Strahlungsspeak bei 21,2 eV (He-I-Lampe) oder 40,8 eV (He-II-Lampe) verwendet. Für die vorliegende Arbeit wurde eine Leybold-Gasentladungslampe mit differenzieller Pumpstufe und einer Photonenenergie von 21,2 eV eingesetzt. Die aus dem Kristallgitter herausgeschlagenen Elektronen haben in Abhängigkeit von ihrer Bindungsenergie im Festkörper unterschiedliche Werte der kinetischen Energie. Aus dem gemessenen Spektrum der Verteilung dieser kinetischen Energien kann auf die Verteilung der Bindungsenergien in der untersuchten Probe geschlossen werden. Die Austrittsarbeit kann nach folgender Formel berechnet werden [104]:

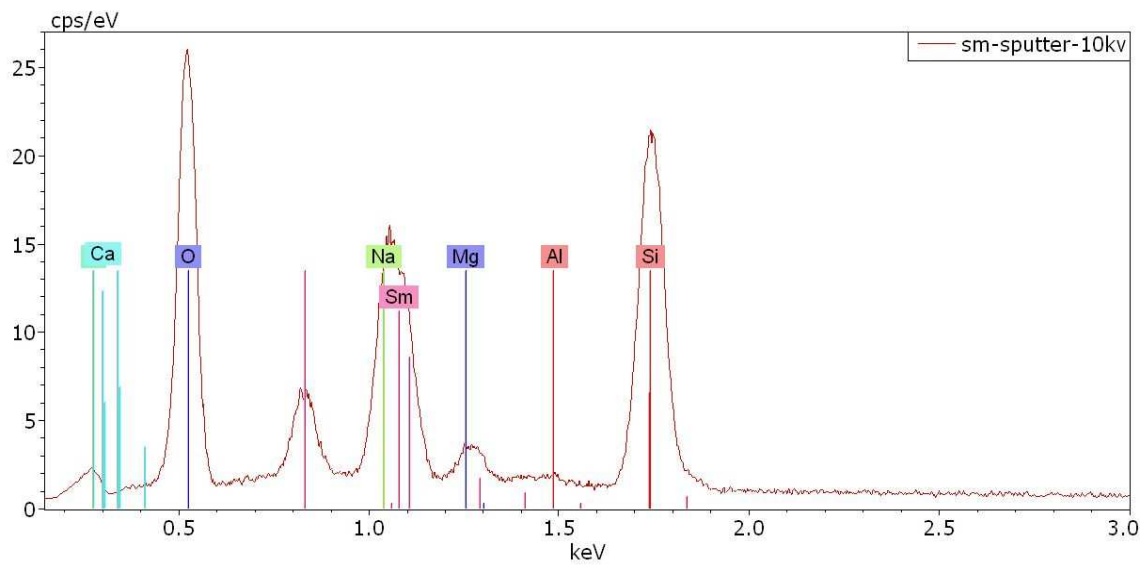


Abbildung 6.14: EDX-Spektrum der aufgedampften Samariumschicht. Die Elektronenstrahlenergie beträgt 10 keV (mit Dank an Hrn. Dr. Detlef Faßhauer, Institut für Qualitätssicherung und angewandte Schadensanalyse GmbH).

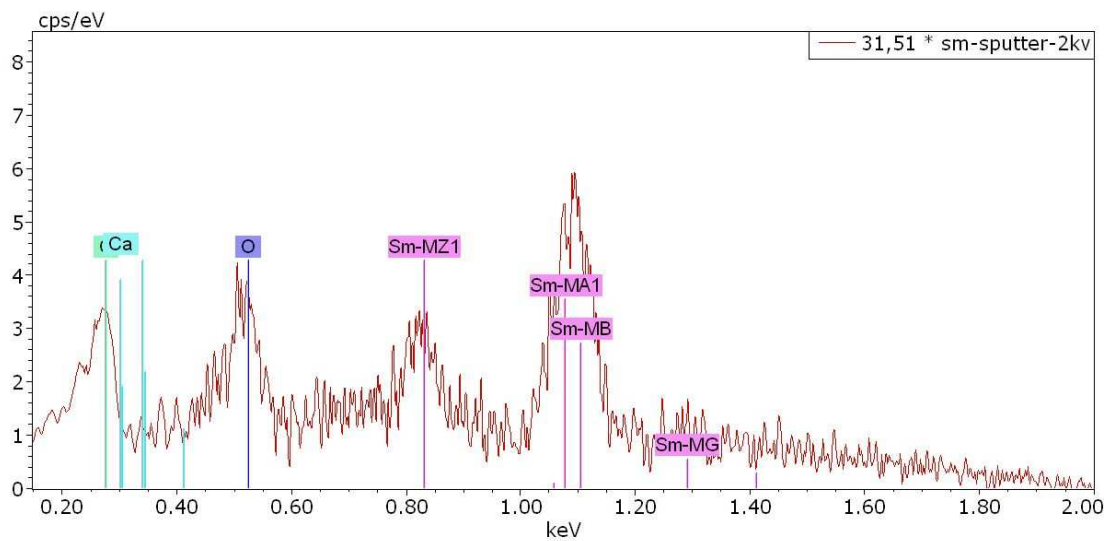


Abbildung 6.15: EDX-Spektrum der aufgedampften Samariumschicht. Die Elektronenstrahlenergie beträgt 2 keV (mit Dank an Hrn. Dr. Detlef Faßhauer, Institut für Qualitätssicherung und angewandte Schadensanalyse GmbH).

$$\Phi = h\nu - W \quad (6.4)$$

wobei Φ für die Austrittsarbeit, h für die Plancksche Konstante, ν für die Frequenz der eingefallenen Photonen (Produkt h mal ν ergibt die Photonenenergie) und W für die Energiebandbreite der emittierten Elektronen steht.

W wird als:

$$W = E_{kin}^{max} - E_{kin}^{min} \quad (6.5)$$

mit E_{kin}^{max} für die maximale und E_{kin}^{min} für die minimale kinetische Energie der emittierten Elektronen berechnet.

Die Werte maximaler und minimaler kinetischer Energie werden als lokale Maxima der ersten Ableitung der empfangenen Elektronenanzahl über das Energiespektrum definiert. Für jede untersuchte Probe wurden fünf bis zehn Messungen durchgeführt (die konkrete Anzahl war von der Probenqualität abhängig). Die Größe der Austrittsarbeit wurde als Mittelwert dieser Messungen kalkuliert. Abbildung 6.16 zeigt die Ergebnisse einer der Austrittsarbeitsmessungen für die aufgedampften Samariumschichten. Der direkt gemessene Parameter war die Anzahl der Elektronen als Funktion ihrer kinetischen Energie (blaue Kurve). Um die Messergebnisse zu verdeutlichen, wird die Kurve der ersten Ableitung des Elektronenstroms mit aufgetragen (rote Kurve). Der Wert der minimalen kinetischen Energie (Cut-off von langsamen Elektronen) ist in der Grafik eindeutig definierbar (rascher Fall der Anzahl der detektierten Elektronen bei 23,0 eV auf 0), dem gegenüber ist die Höhe des Fermi-Niveaus (die kinetische Energie der schnellsten Elektronen) nicht so klar ablesbar. Der Wert wurde als die Energie der ersten eindeutig erkennbaren Elektronenanzahländerung verwendet. In der Abbildung 6.16 ist dieser Bereich unten vergrößert dargestellt. Es ist zu sehen, dass sich der erste Peak bei einer Energie von 4,82 eV befindet und die Gesamtanzahl der Elektronen ab diesem Energiewert zu steigen beginnt. Obwohl es auch Peaks gibt, die bei niedrigeren Energien liegen, ist bei denen die absolute Anzahl der Elektronen weniger als 50. Der ausgewählte Peak ist der erste, der diesen absoluten Wert überschreitet. Im nicht vergrößerten oberen Teil der Abbildung 6.16 ist diese Änderung der Elektronenanzahl kaum zu erkennen, da sie im Vergleich zu den bei höheren Energien liegenden Werten sehr klein ist (die maximale Größe der ersten Ableitung beträgt – den oben beschriebenen Cut-off der

langsamen Elektronen ausgeschlossen – ca. $5 \cdot 10^4$ detektierte Elektronen pro Sekunde). Demgemäß ist die genauere und sorgfältige Betrachtung des interessanten Spektrumbereichs für die Berechnung der Austrittsarbeit von besonderer Bedeutung. Eine dünne Goldfolie wurde zur Kalibrierung der Messdaten verwendet. Die Austrittsarbeit von Gold wurde auch mit der UPS-Methode gemessen und betrug $5,03 \pm 0,15$ eV, was den Literaturwerten entspricht [90]. Die berechnete Austrittsarbeit der aufgedampften Samariumschichten war gleich $3,04 \pm 0,24$ eV. Dieser Wert stimmt gut mit den Literaturwerten überein.

Mit derselben Methode wurde die Austrittsarbeit der Yttriumdünnschichten gemessen. Die Messergebnisse sind in der Abbildung 6.17 dargestellt. Der Mittelwert der Austrittsarbeitsmessungen war $4,63 \pm 0,24$ eV, was deutlich über den Literaturwerten (ca. 3,1 eV) liegt; dies kann mit der schnellen und vollständigen Schichtoxidation erklärt werden kann. Es sei darauf hingewiesen, dass die Messungen der Austrittsarbeit ein bis zwei Tage nach dem Aufdampfen durchgeführt wurden. Die Samariumschichten blieben nach dieser Zeit stabil (s. Abschnitt 6.1.3.), Yttriumproben oxidieren aber beim Kontakt mit der Atmosphärenluft innerhalb der ersten Minuten bis Stunden. Das bedeutet, dass im Falle von Yttrium nicht die metallischen Proben, sondern die Proben aus Yttriumoxid untersucht wurden.

In den Austrittsarbeitsmessungen für Samariumdünnschichten ist deutlich zu sehen, dass die Anzahl der herausgeschlagenen Elektronen exakt bei der Austrittsarbeit relativ klein ist und nur ab einem Energiewert, der 6 bis 7 eV höher liegt, eine stabil hohe Größe erreicht (s. Abbildung 6.16). Es kann vermutet werden, dass die Emissivität der Emitterschicht vervielfacht werden kann, wenn eine Photonenquelle mit einem um diese 6 bis 7 eV höheren Strahlungsspektrum (z. B. eine PID-Lampe) als Photonenquelle verwendet wird. Der Einsatz solcher Lampen widerspricht aber der geforderten Universalität des entwickelten Systems: Bei der Verwendung der hochenergetischen Photonen ist es völlig unmöglich, die Ionisation der Gase mit Ionisierungsenergien, die unter der Energie dieser Photonen liegen (im Falle des PIDs unter 10,6 eV) zu vermeiden. Genau aus diesem Grund muss die Strahlungsspektrumenergie der Photonenquelle niedriger bleiben als die minimale Ionisierungsenergie der gasförmigen Substanzen, die sich bei ca. 7,5 eV befindet (genauer s. Anhang A).

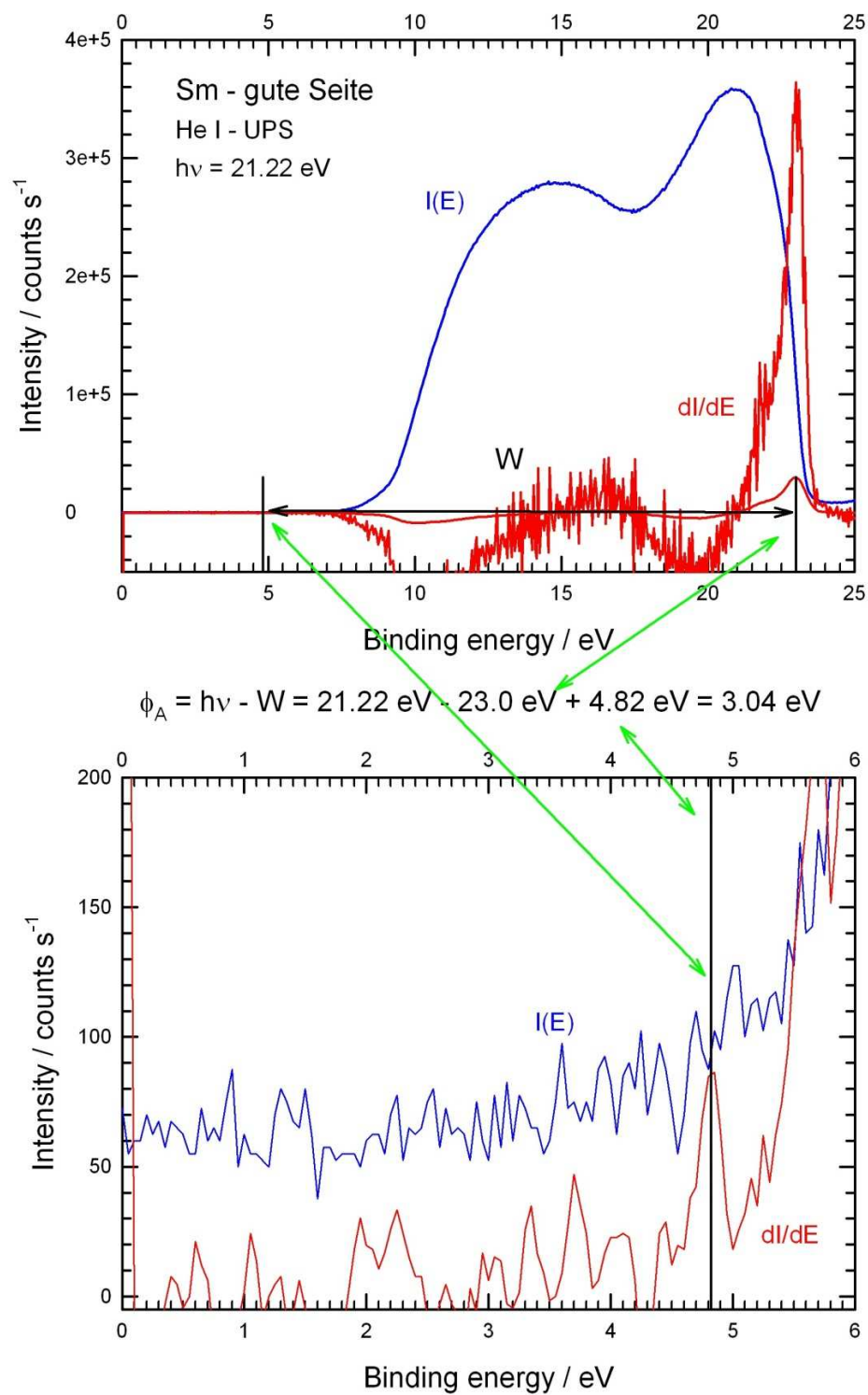


Abbildung 6.16: UPS-Spektrum der aufgedampften Samariumschicht. Unten ist der Bereich des Fermi-Niveaus vergrößert dargestellt (mit Dank an Hrn. Dr. Dirk Lützenkirchen-Hecht, Bergische Universität Wuppertal, Fachbereich C- Abteilung Physik).

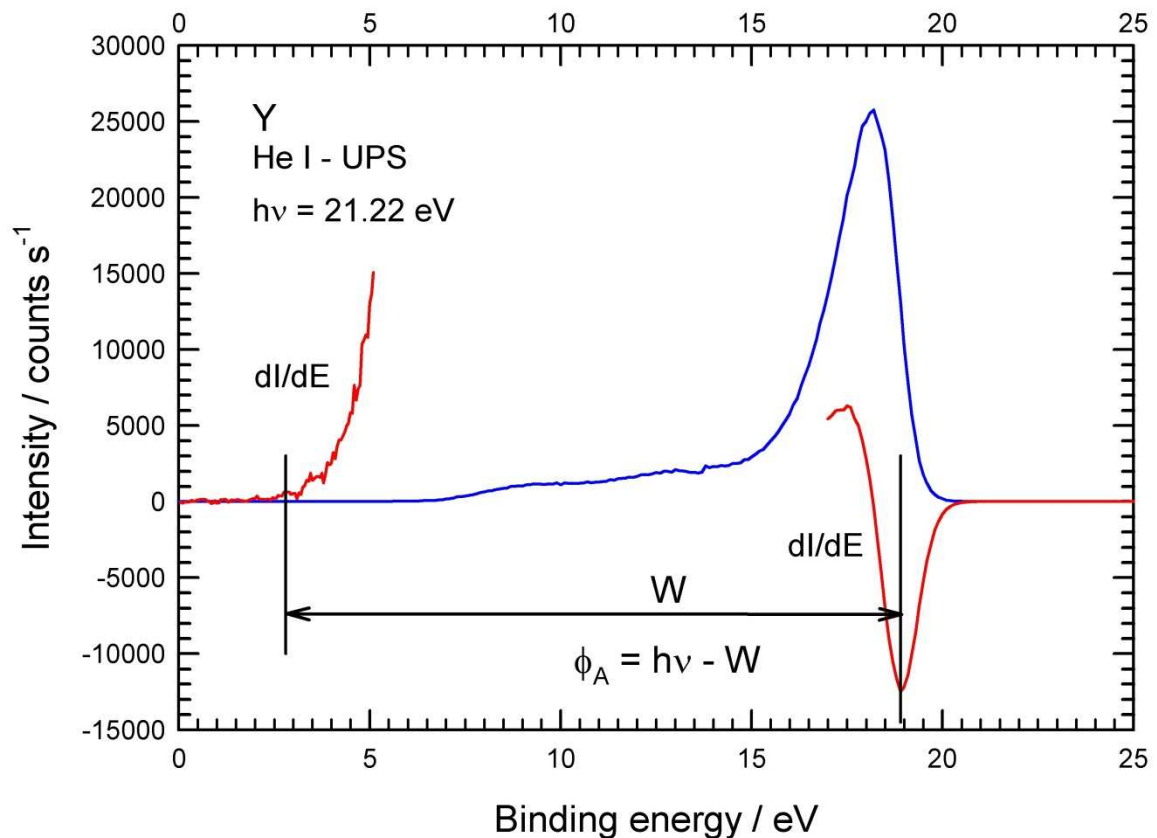


Abbildung 6.17: UPS-Spektrum der aufgedampften Yttriumschicht (mit Dank an Hrn. Dr. Dirk Lützenkirchen-Hecht, Bergische Universität Wuppertal, Fachbereich C- Abteilung Physik).

6.1.5.4 Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS)

Die Samariumschichten wurden mithilfe der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) untersucht, um die Schichtstruktur und die Materialzusammensetzung genauer zu bestimmen. Ein Unterschied zwischen der XPS-Methode und der UPS-Methode besteht nur in der Photonenenergie, was eine Differenz in der Eindringtiefe zur Folge hat. Wenn eine Photonenquelle mit einer Energie bis zu 100 eV verwendet wird, spricht man von der UPS-Methode, wenn diese höher ist, spricht man von der XPS-Methode. Die in der XPS-Analyse typischerweise verwendeten Photonen besitzen Energien im kV-Bereich, die die Elektronen nicht nur in den Valenzorbitalen anregen können (was der Fall bei der UPS-Analyse ist), sondern auch in den energetisch höher liegenden inneren Orbitalen. Diese Bindungsenergien für ein und dasselbe Element unterscheidenden sich in den

verschiedenen Verbindungen voneinander. Das energetische Spektrum der Probe wird basierend auf der Elektronenenergieverteilung aufgebaut und gibt die Möglichkeit abzuschätzen, aus welchen Elementen bzw. Verbindungen die Probe besteht.

Für die Messung wurde eine 220 nm dicke Sm-Probe verwendet. Die Probe wurde auf 100-Siliziumsubstrat mit einer Aufdampftrate von 7 nm/s aufgedampft. In Abbildung 6.18 ist das erhaltene Spektrum dargestellt. Gut erkennbar sind die Samarium- (4d, 3d³ und 3d⁵), Sauerstoff- (kll, 1c und 2c) und Kohlenstoffpeaks (kll, 1c). Das Vorhandensein des Kohlenstoffpeaks im Spektrum kann mit einer Verschmutzung erklärt werden, was eine Folge des relativ schlechten Vakuums ist. Das Vorhandensein des Sauerstoffs bestätigt die Hypothese, dass das metallische Samarium beim Kontakt mit der Atmosphärenluft oxidiert. Dabei sind zwei Szenarien möglich: Samarium oxidiert entweder vollständig bzw. die Probe besteht im Endeffekt nur aus Samariumoxid, oder in der Schicht existieren gleichzeitig beide Fraktionen – sowohl die metallische als auch die oxidierte. Um diese Frage zu beantworten, wurde eine zusätzliche Messung mit einer höheren Auflösung über die Energie in Bereichen des Samariumpeaks (s. Abbildung 6.19) und des Sauerstoffpeaks (s. Abbildung 6.20) durchführt. Da das Vorhandensein vom Samariumoxid in der Probe unstrittig ist (was über das metallische Samarium anfangs nicht gesagt werden kann), wurden die Bindungsenergien der Elemente im Samariumoxid als Referenzwerte verwendet (531,4 eV für Sauerstoff und 1031,7 eV für Samarium [105]). In den Grafiken 6.19.a und 6.20.a ist zu sehen, dass beide Peaks bei höheren Energien liegen, als es aufgrund der Literaturwerte zu erwarten wäre. Es wurde vermutet, dass dies mit der Oberflächenbeladung der Samariumprobe erklärt werden kann. Um diese Hypothese zu überprüfen, wurde die Oberfläche mit Argonionen präpariert bzw. gereinigt (das sogenannte Tiefensputtering). Der Oberflächenreinigungsprozess hat 30 min gedauert, was einer Behandlungstiefe von ca. 15 nm entspricht. Die Verschiebung der Peakenergien über die Zeit ist in den Abbildungsteilen 6.19.b und 6.20.b dargestellt. Vor allem fällt auf, dass die beiden Peaks sich in die erwartete Richtung der theoretischen Werte bzw. zu den niedrigeren Bindungsenergien verschieben. Wenn in der Probe nur eine Samariumoxid-Oberflächenschicht mit einer Dicke von weniger als 15 nm existieren würde, würden sich die Peaks in die Gegenrichtungen verschieben, was die Existenz der rein metallischen Phase in einer bestimmten Tiefe bestätigen würde. Daraus kann die Schlussfolgerung gezogen werden, dass die Oberfläche vor der Behandlung mit Argonionen tatsächlich geladen war.

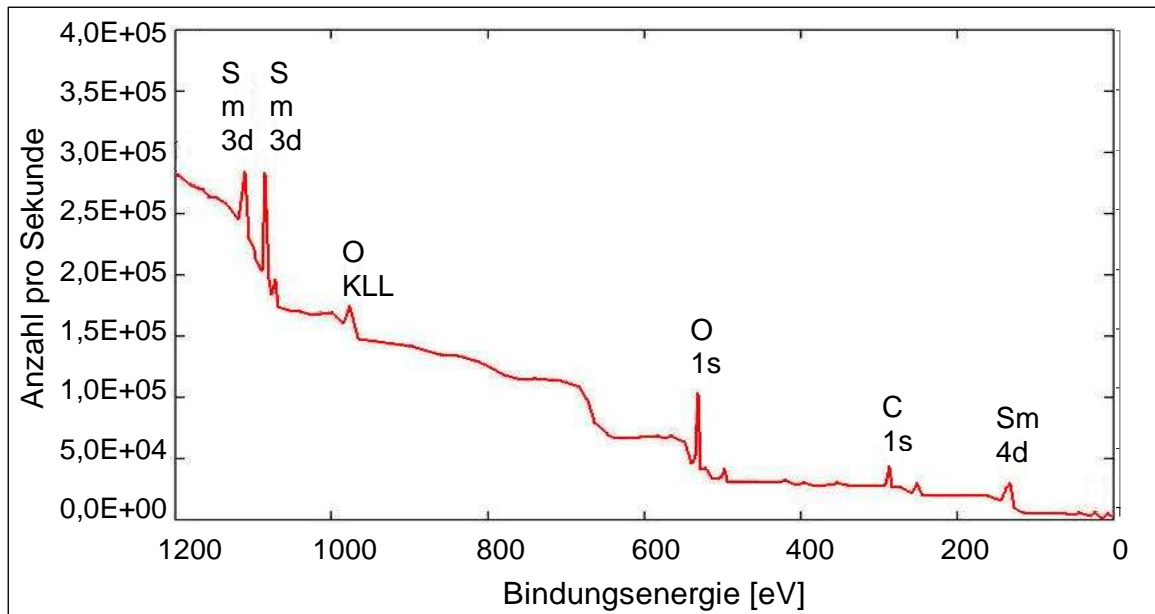


Abbildung 6.18: XPS-Spektrum der aufgedampften Samariumschicht (mit Dank an Hrn. Prof. Victor Fuenzalida, Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Fisicas y Matematicas).

Die Breite der Samariumpeaks trägt auch eine signifikante Information. Sie ist in allen Messungen größer als die des Sauerstoffs, beträgt im Schnitt etwa 10 eV (6 eV beim Sauerstoff) und besteht aus zwei überlappend nebeneinanderliegenden Peaks. Dies unterstützt die Hypothese, dass die metallische und die oxidierte Samariumphasen in der Schicht parallel existieren. Die Samariumpeakbreite nimmt bei der Bewegung in die Probertiefe nicht ab. Das bedeutet, dass die beiden Phasen nicht nur im Oberflächenbereich, sondern auch in der Tiefe zeitgleich vorhanden sind.

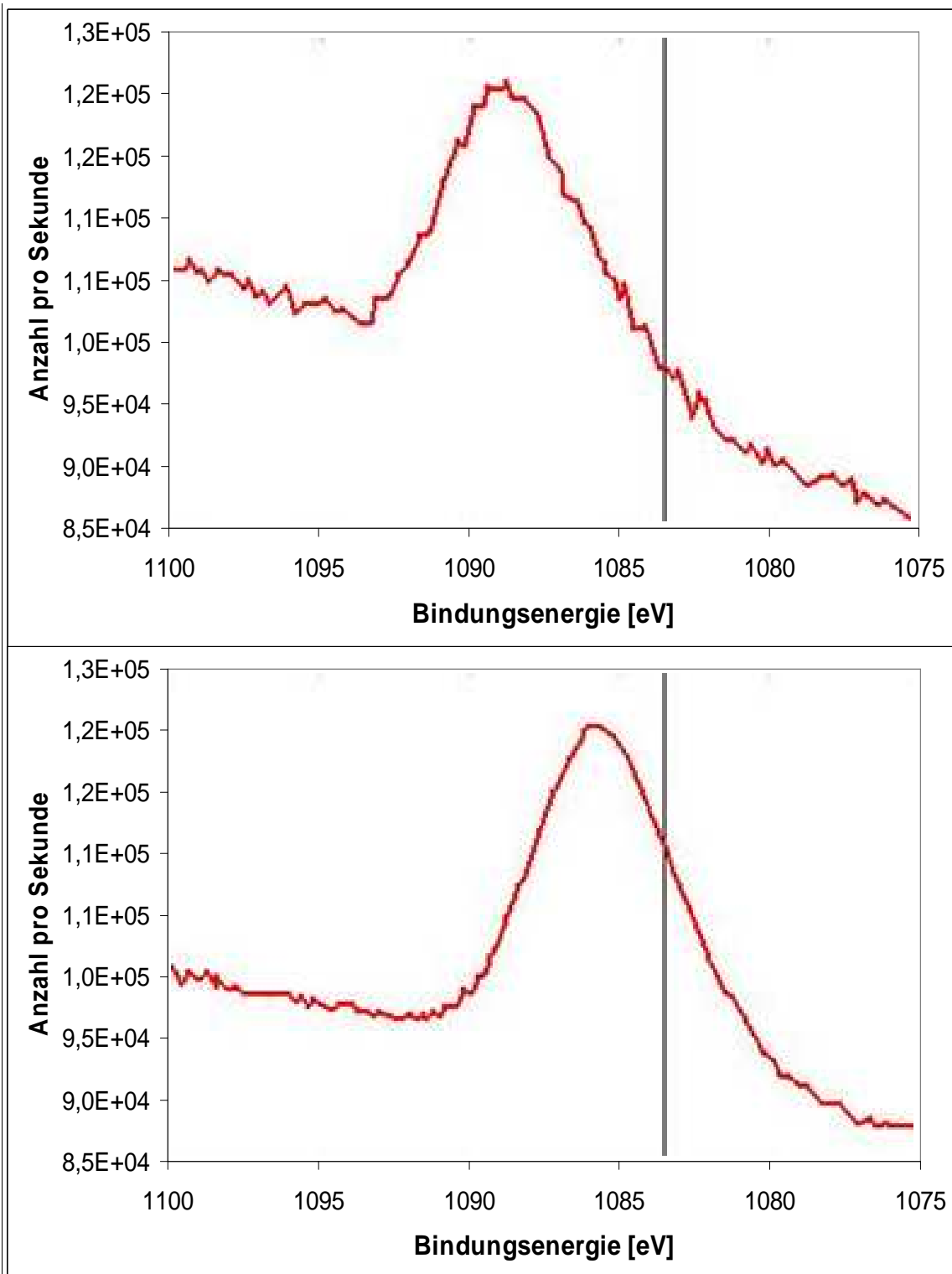


Abbildung 6.19: Verschiebung des Samariumpeaks als Folge der Argonreinigung (mit Dank an Hrn. Prof. Victor Fuenzalida, Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas).

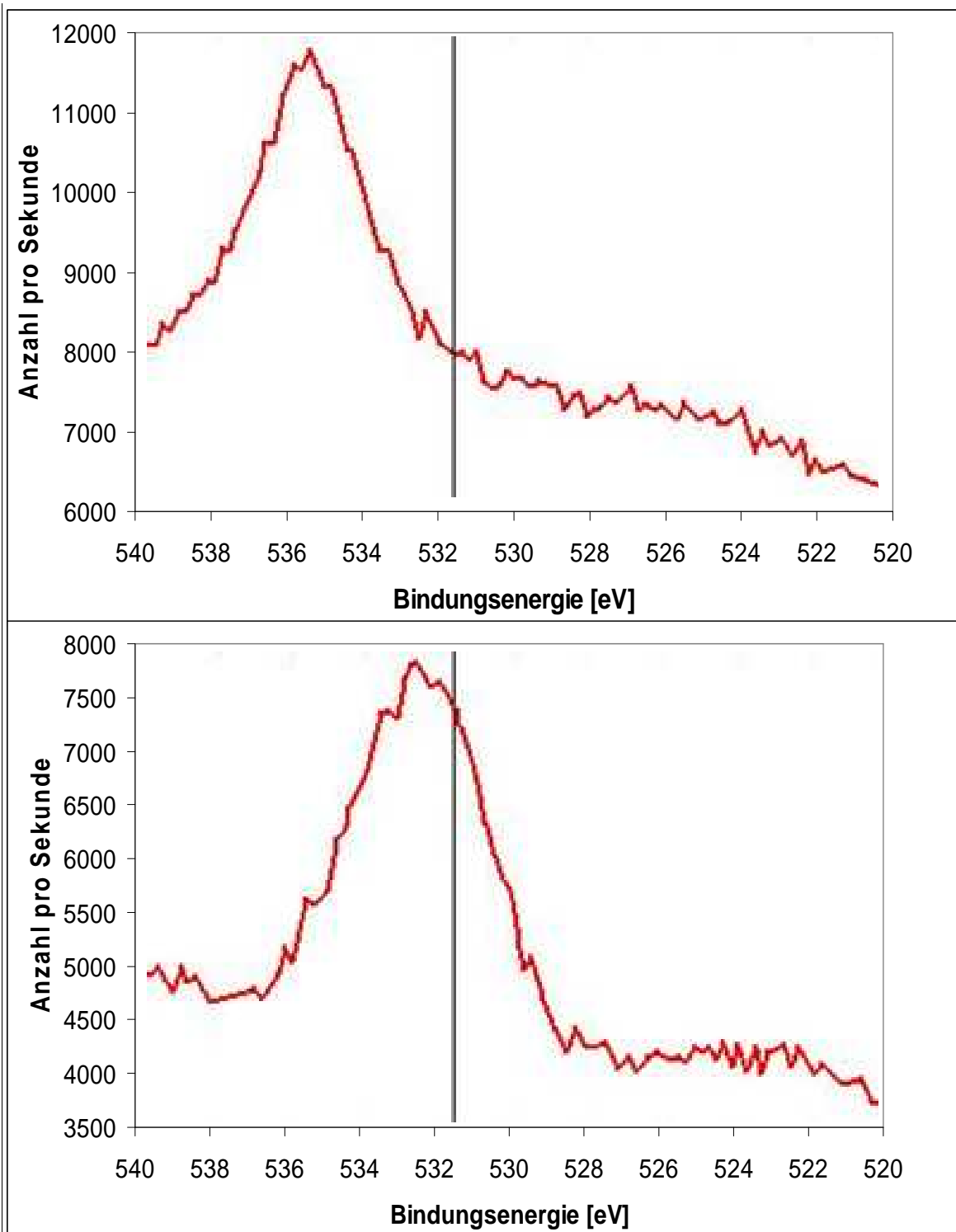


Abbildung 6.20: Verschiebung des Sauerstoffpeaks als Folge der Argonreinigung (mit Dank an Hrn. Prof. Victor Fuenzalida, Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas).

6.2 Bestimmung der optimalen Schichtdicke

Das Problem der optimalen Emitterschichtdicke wird beim Platzieren der Photonenquelle von der äußeren Seite bezüglich der Messkammer aktuell. Bei einer solchen Variante wird die Emitterschicht von der Rückseite bestrahlt – das heißt: Die Photonen gehen zuerst durch das Substrat durch und danach durch die Emitterschicht. Ihre Dicke muss so gewählt werden, dass die Größe des Elektronenstroms maximal ist. Eine solche Konfiguration des Messsystems wird bei den stabilen Emitterschichten relevant, weil (wie festgestellt wurde) ihre Stabilität der Schichtdicke umgekehrt proportional ist. Da die Erhöhung der Emitterschichtstabilität von besonderem Interesse für die Entwicklung des ePID-Sensors ist, wurde die Untersuchung der effektivsten Schichtdicke für die Emission mithilfe der Transmissions- und Emissionsmessungen durchgeführt.

6.2.1 Transmissionsmessungen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Glas und Silizium als Substrate für die aufgedampften Filme verwendet. Von den beiden Materialien ist nur Glas für die Photonen im Bereich von 350 bis 400 nm quasi transparent. Deswegen wurde das Glassubstrat für die Transmissionsmessungen bei der Emitterschichtbestrahlung von der Rückseite verwendet. Die Transmissivität wurde mit dem Gerät Specord 200 von der Firma „Analytik Jena“ im Wellenlängenbereich von 300 bis 600 nm analysiert. Die Resultate sind in der Abbildung 6.21 dargestellt. Das Glassubstrat lässt keine Photonen bis ca. 300 nm durch. Ab dieser Wellenlänge beginnt die Transmissivität zu steigen und erreicht einen stabilen Wert bei etwa 350 nm. Dieser Wert bleibt bis 600 nm fast konstant. Der Transmissionsgrad über 90 % erlaubt die Verwendung des Glases als transparentes Substrat. In der Abbildung 6.21 ist auch die Transmission durch das Glassubstrat mit der 24 nm dicken aufgedampften Samariumschicht dargestellt. Der Kurvenverlauf ist dem des Glassubstrats ähnlich, liegt aber logischerweise bei niedrigeren Werten und hat eine nicht stark ausgeprägte Krümmung nach unten mit einem Minimum bei ca. 450 nm.

Im nächsten Schritt wurden die Transmissionen durch die Samariumschichten verschiedener Dicke gemessen. Die erhaltenen Werte sind in Abbildung 6.22 aufgelistet. Vom Transmissionskoeffizienten wurde die Absorption in dem Glassubstrat abgezogen. Erwähnenswert ist, dass die Pause zwischen dem Schichtabscheiden und

dem Messstart möglichst kurz war (eine bis zwei Minuten), um die Einwirkung des Oxidationsprozesses möglichst auszuschließen. Das Diagramm zeigt eine deutlich sichtbare Abnahme des Transmissionsgrads mit zunehmender Schichtdicke. Das Transmissionsminimum bei der Wellenlänge von 450 nm ist auch zu sehen. Die Samariumschicht mit einer Dicke von 40,7 nm lässt im ganzen Spektrum von 300 bis 600 nm nicht mehr als 5 % der einfallenden Photonen durch. Messversuche mit Schichten dicker als 50 nm haben einen mit dem Messfehler vergleichbaren Transmissionsgrad gegeben.

6.2.2 Emissionsmessungen

Das Ziel der Emissionsmessungen war die Abhängigkeit des emittierten Elektronenstroms von der Samariumschichtdicke zu untersuchen. Die Emitterschichtdicke wurde von 3 nm (die minimal mit einer akzeptablen Abweichung aufgedampfte Schicht) bis 80 nm (2-mal dicker als die im vorherigen Abschnitt bestimmte Dicke, bei der die Transmission noch gut messbar ist) verwendet. Die Messungen wurden in der Vakuumkammer bei einem Druck von 4 bis $5 \cdot 10^{-6}$ mbar direkt nach dem Aufdampfen durchgeführt, um die Messgenauigkeit zu verbessern (die Verzögerung nach der Schichtabscheidung war nicht größer als 30 s). Während der Analyse wurde folgender Messablauf eingesetzt: Zunächst wurde eine Schicht möglichst geringer Dicke aufgedampft und die Emissivität gemessen. Der Prozess wurde im weiteren Schritt mit gleicher Dicke wiederholt (hier wird über die Emission aus der in zwei Durchgängen aufgedampften Samariumschicht gesprochen). Diese Schritte wurden bis zum Erreichen der als Maximum gewählten Schichtdicke wiederholt. Als Abscheidungsrate wurde ca. 1 nm/s verwendet, was es erlaubt hat, die Schichten mit einer Genauigkeit von nicht schlechter als 1 nm zu erhalten. Da die Messungen im Vakuum stattgefunden haben, hat die Reduktion der Abscheiderate die Dünnschichteigenschaften nicht beeinflusst (wie es bei Atmosphärendruck der Fall wäre). Die 365-nm-UV-LED mit der optischen Leistung von 230 mW wurde als Photonenquelle verwendet. Die Tatsache berücksichtigend, dass die Wärmeabfuhr im Vakuum erschwert ist und die optische Leistung einer UV-LED mit dem Temperaturanstieg fällt, was zum Verfälschen der Messergebnisse führen würde, haben die Messungen nicht länger als 30 s gedauert. Es wurden drei Messreihen aufgenommen, die Messmittelwerte sind in der Abbildung 6.23 in der normierten Form zu finden. Die maximale gemessene Schichtemissivität wurde gleich

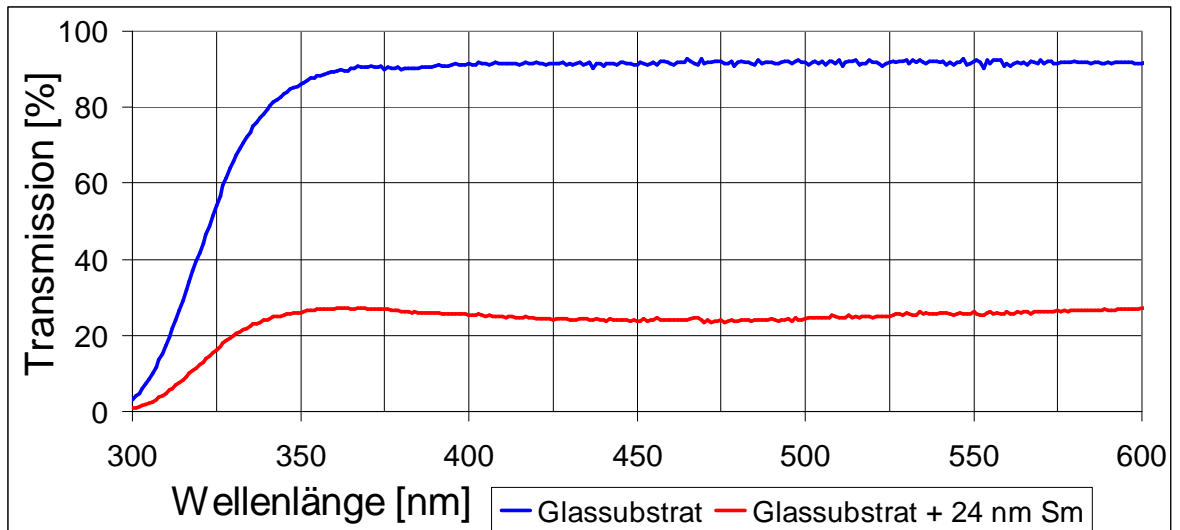


Abbildung 6.21: Transmission durch die auf dem Glassubstrat aufgedampfte 24 nm dicke Samariumschicht und durch das Glassubstrat als Funktion der Wellenlänge.

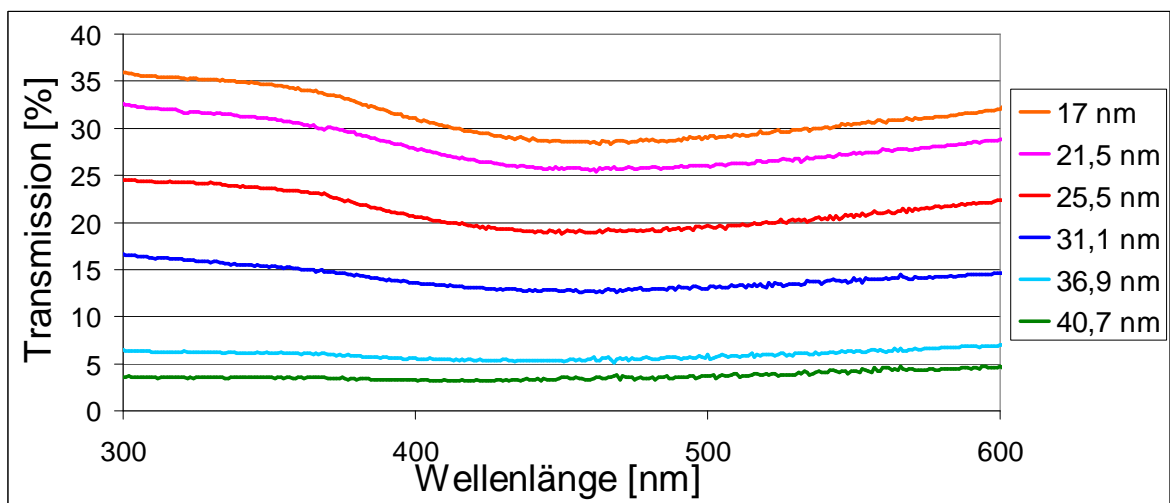


Abbildung 6.22: Änderung der Transmission durch die aufgedampfte Samariumschicht in Abhängigkeit von der Schichtdicke.

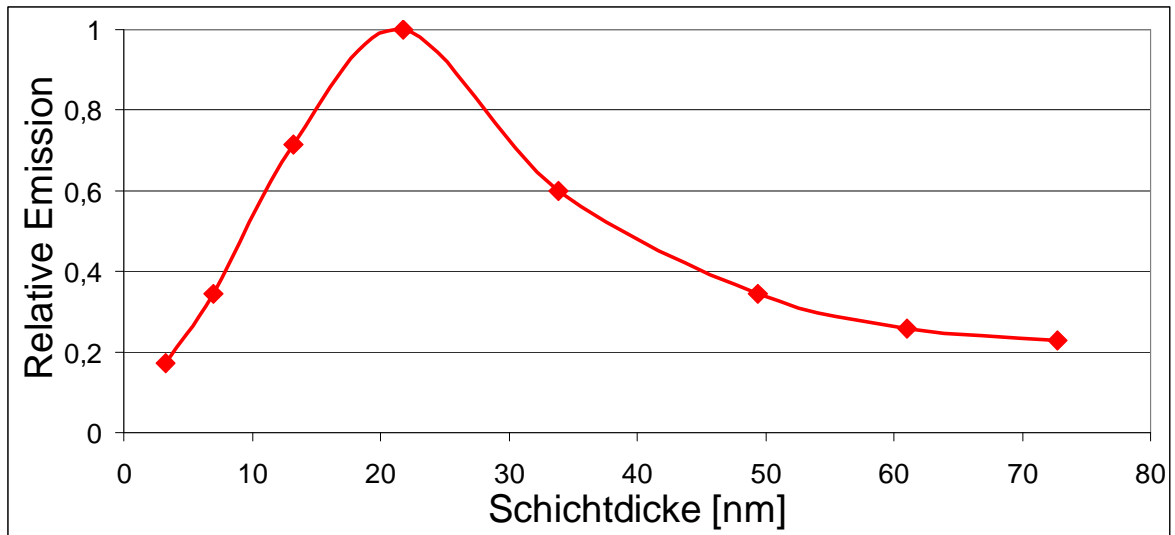


Abbildung 6.23: Größe des emittierten Elektronenstroms in Abhängigkeit von der Samariumemitterschichtdicke bei Bestrahlung von der Rückseite.

eins gesetzt. Die Messungen haben gezeigt, dass schon die dünnsten untersuchten Sm-Filme (Dicke 3 nm) messbare Elektronenströme emittieren. Die Größe dieses Stroms nimmt mit zunehmender Schichtdicke zunächst zu und erreicht einen maximalen Wert zwischen 20 und 25 nm. Bei weiterer Erhöhung der Schichtdicke nimmt der Elektronenstrom ab. Es wurde festgestellt, dass die optimale Emitterschichtdicke bei der Bestrahlung von der Rückseite zwischen 20 und 25 nm liegen sollte, um den maximalen Elektronenstrom zu erhalten, was mit den theoretischen Werten übereinstimmt (s. Abschnitt 4.2, Abbildung 4.2). Die erhaltenen Samariumfilme haben bei solchen Schichtdicken jedoch keine ausreichende Stabilität. Davon ausgehend wurden in den Gasionisationsversuchen 100 bis 150 nm dicke Emitterschichten verwendet. Die Photonenquelle wurde vor der Vorderseite (von der Seite der Messkammer) platziert (genauer s. Kapitel 7).

7 Ionisation der Gase

Das Ziel dieser Arbeit war die Gasionisation bei atmosphärischen Bedingungen unter Benutzung der entwickelten Emitterschichten. Dieses Kapitel ist der Lösung der Aufgabe gewidmet.

7.1 Messkammer und Beschleunigungselektrode

Die letzten wesentlichen Komponenten des Messsystems, deren Aufbauten noch zu charakterisieren sind, sind die Messkammer und die Beschleunigungselektrode. Ihre Konstruktion ist in der Abbildung 7.1 schematisch dargestellt.

Die Beschleunigungselektrode, die für die Messungen verwendet wurde, ist in Form einer dünnen Kupferfolie umgesetzt (Dicke 150 μm) worden. Die äußeren Abmessungen dieser Elektrode entsprechen den Abmessungen der Emitterschicht (50-mal 50 mm^2). Damit die Elektronen an der Elektrode vorbeifliegen können, wurden in die Elektrode Kanäle gefräst, die jeweils 40 mm lang und 1 mm breit sind. Der Abstand zwischen den Kanälen beträgt 1 mm. Die Photonenquelle ist an der Seite der Messkammer platziert, das heißt, die auf die Emitterschicht fallenden Photonen passieren diese Kanäle.

Da die Photonenenergie nur unwesentlich höher als die Austrittsarbeit des Emitttermaterials ist, wird fast die ganze Energie zum Überführen des Elektrons auf das Vakuumniveau genutzt und die als Produkt des Emissionsprozesses herausgeschlagenen Elektronen besitzen eine Energie, die im Allgemeinen bei Null liegt. Um die Elektronenverluste durch das Zurückkehren in die Emitterschicht zu vermeiden, wird auf die Emittierelektrode eine negative Spannung und an die Beschleunigungselektrode eine gegenüber der Emittierelektrode höhere Spannung angelegt.

Die Ionisierungsenergien der meisten Gase liegen im Bereich von 8 bis 15 eV (s. Anhang A). Die Ionisierungsquerschnitte berücksichtigend (s. Abschnitt 4.5) beginnt die für die Gasionisierung ausreichende Elektronenenergie ab ca. 10 eV. In dieser Arbeit wurden Beschleunigungsspannungsdifferenzen (Differenz zwischen den Potenzialen an der Emittierelektrode und an der Beschleunigungselektrode) zwischen 0 und 40 V verwendet.

Der Abstand zwischen den beiden Elektroden wurde zu 80 µm ausgewählt. Es wurden drei Varianten der Realisierung der Beschleunigungselektrode getestet:

- Kupferfolie ohne Isolierungsschichten von beiden Seiten;
- Kupferfolie auf der Seite der Emitterschicht isoliert. Als Isolationsschicht wurde eine 80 µm dicke Kunststoffolie verwendet;
- Kupferfolie auf beiden Seiten isoliert.

Diese Differenzierung wird aufgrund folgender Überlegungen begründet: Sowohl die emittierten Elektronen als auch die Produkte des Ionisierungsprozesses können im allgemeinen Fall nicht nur an der Fängerelektrode abfließen (gewünschter Fall), sondern auch über die Beschleunigungselektrode (ungewünschter Fall). Dadurch wird die Nutzsignalgröße verkleinert, was ein Messfehlerwachstum verursacht. Die Isolationsschichten wurden in das Messsystem deswegen eingeführt, weil sie wegen ihrer elektrischen Nichtleitfähigkeit nicht als Ladungsträgersenke dienen können. Das heißt: Eine größere Anzahl der Ladungsträger erreicht die Messelektrode, was die Detektion niedrigerer Gaskonzentrationen erlaubt. Alle Messungen wurden unter Laborbedingungen bei ca. 25 °C und 25 % rel. Feuchte durchgeführt.

Als erstes wurde die Grenze der Adäquanz des Messsystems in Abhängigkeit von den an die Elektroden angelegten Spannungen definiert. An die Emittierelektrode wurde eine Spannung von -20 V angelegt, an die Fängerelektrode von 0 V und die Spannung an der Beschleunigungselektrode wurde von -20 bis 20 V variiert. Die Stromsänderung an allen drei Elektroden wurden gemessen. Wenn das Messsystem als ein geschlossenes System betrachtet wird – was auch der gewünschte Fall ist –, sollte die Stromgröße, die die Emitterschicht emittiert, gleich der Summe der angekommenen Elektronenströme an den beiden anderen Elektroden sein. Die Messergebnisse sind in der Abbildung 7.2 dargestellt. Für die Berechnung wurde folgende Formel verwendet:

$$K_1 = \frac{I_{\text{Fängerelektrode}} + I_{\text{Beschleunigungselektrode}}}{I_{\text{Emittierelektrode}}} \cdot 100 \quad (7.1)$$

wobei K_1 der berechnete Koeffizient (in %), $I_{\text{Fängerelektrode}}$ die Stromänderung an der Fängerelektrode, $I_{\text{Beschleunigungselektrode}}$ die Stromänderung an der Beschleunigungselektrode und $I_{\text{Emittierelektrode}}$ die Stromänderung an der Emittierelektrode ist.

Es ist gut erkennbar, dass das System bei Spannungen an der Beschleunigungselektrode von 20 bis ca. -15 V als geschlossen betrachtet werden kann. Bei weiterem Absenken der

Spannung unter -15 V steigt die Summe der an den beiden Senkeelektroden angekommenen Ströme und ihre Korrelation mit dem emittierten Elektronenstrom sinkt (in der Abbildung 7.2 steigt der Koeffizient K_1 bei der Spannung an der Beschleunigungselektrode gleich -20 V bis zu 200 %). Dieses Phänomen kann dadurch erklärt werden, dass bei der Annäherung der Spannung an der Beschleunigungselektrode zu dieser an der Emittierelektrode die Elektronen schwächer beschleunigt werden. Obwohl die Fängerelektrode nach wie vor eine dafür scheinbar ausreichende Spannung besitzt, sollte die Abschirmungsfunktion der Beschleunigungselektrode nicht vergessen werden, was die Wechselwirkung zwischen den zwei anderen Elektroden verhindert. Das Resultat dieses stetigen Abfalls der Beschleunigungspotenzialdifferenz ist die Tatsache, dass mehr und mehr Elektronen, die sich nach der Emission in der Nähe der Emitterschichtoberfläche befinden, kehren in das Emittermaterial zurück. Andererseits ist die Größe des Leckstroms an der Elektrode der angelegten Spannung direkt proportional (s. Abschnitt 5.4.3). Das heißt: parallel mit der Verringerung des an der Beschleunigungs- und an der Fängerelektrode detektierten Anteils des emittierten Elektronenstroms steigen die Werte der ungewünschten Stromarten im System (wie z.B. Leckströme und Kriechströme). Infolgedessen verschiebt sich die Verteilung der gemessenen Ströme an den Messelektroden und der Koeffizient K_1 wird größer als 100 %.

Aus den durchgeführten Experimenten kann beschlossen werden, dass die minimale Potenzialdifferenz, bei der das System quasi geschlossen bleibt (oder anders formuliert: die Rauschgröße noch akzeptabel kleiner als die Größe der gemessenen Elektronenströme ist), und die Gasionisationsmessergebnisse noch als der Realität entsprechende anerkannt werden können, bei allen drei untersuchten Beschleunigungselektrodenvariationen bei 5 V liegt.

Im nächsten Schritt wurde die effektivste Variante der Beschleunigungselektrode von den drei untersuchten Versionen bestimmt. Dazu wurden die Messungen der Elektronenstromänderungen bei eingeschalteter Photonenquelle (365-nm-UV-LED) im Vergleich zu der ausgeschalteten durchgeführt. Die Spannung an der Emittierelektrode betrug -20 V, an der Fängerelektrode 0 V, und an der Beschleunigungselektrode wurde sie zwischen -15 bis 20 V variiert. Das Ziel der Messungen war es festzustellen, bei welcher der Varianten ein relativ höherer Anteil der Elektronen die Fängerelektrode erreicht bzw. auf dem Weg von der Emittierelektrode nicht verlorenggeht. Die Summe der Elektronenströme an den Fänger- und Beschleunigungselektroden wurde als Gesamtstrom des Systems verstanden. Die Berechnung wurde wie folgt durchgeführt:

$$K_2 = \frac{I_{\text{Fängerelektrode}}}{I_{\text{Fängerelektrode}} + I_{\text{Beschleunigungselektrode}}} \cdot 100 \quad (7.2)$$

Hier stellt K_2 den Koeffizienten der Effizienz für jede der untersuchten Varianten der Beschleunigungselektrode dar.

Die Messergebnisse sind in der Abbildung 7.3 dargestellt. Es ist deutlich zu sehen, dass bei den Spannungen an der Beschleunigungselektrode, die größer als 10 V sind, bei allen Realisierungsvarianten nicht weniger als 95 % des Gesamtstroms genau an dieser Elektrode abfließt. Das ist logisch und kann wie folgt erklärt werden: Erstens ist das Potenzial der Beschleunigungselektrode bzw. die Anziehungskraft, die auf die Elektronen wirkt, höher als die der konkurrierenden Fängerelektrode, zweitens liegt sie räumlich näher zu der Emitterschicht. Mit der Spannungsabnahme an der Beschleunigungselektrode beginnt die Umverteilung des Ladungsträgerabflusses zugunsten der Fängerelektrode. Diese Umverteilung beginnt bei der nicht isolierten Variante ab einer Spannung von -2 V, bei der von einer Seite isolierten Elektrode ab -5 V und bei der von beiden Seiten isolierten Elektrode schon ab -10 V. Die Vermutung wurde bestätigt: je stärker die Beschleunigungselektrode isoliert ist, desto weniger Elektronen zieht sie an. Bei einer weiteren Spannungsreduktion liefen alle drei gemessenen Kurven quasi parallel zueinander und behielten die Reihenfolge, die sich bei höheren Spannungen abgezeichnet hatte. Das heißt, die von beiden Seiten isolierte Beschleunigungselektrode zieht eine minimale Elektronenanzahl an und die maximale Elektronenzahl erreicht die Fängerelektrode bzw. kann für die Gasionisation verwendet werden. Es ist zu beachten, dass auch in dem Fall, dass die Spannung an der Beschleunigungselektrode gleich -15 V ist, nur bei der von beiden Seiten isolierten Variante mehr als die Hälfte der Elektronen (70 %) die Fängerelektrode erreicht. Für die einseitig isolierte Elektrode liegt dieser Anteil knapp unter 50 % und für die nicht isolierte bei 45 %.

Basierend auf den Versuchsergebnissen wurde die Variante der Fängerelektrode mit den Isolierungsschichten von beiden Seiten für die Gasionisierungsexperimente gewählt.

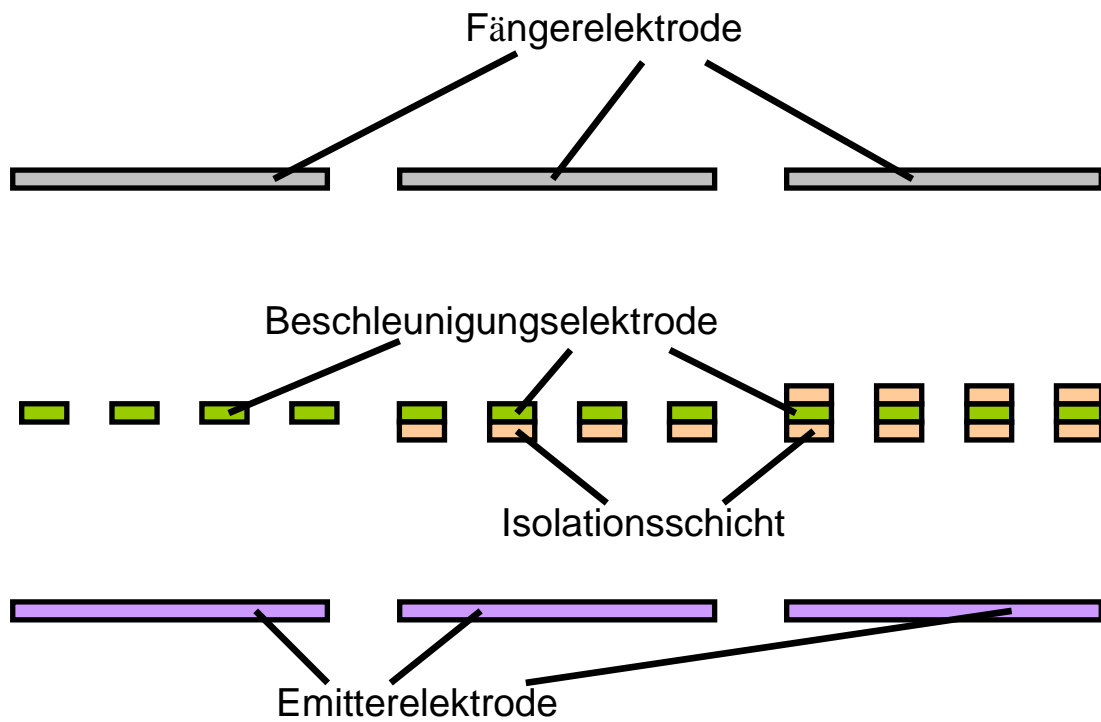


Abbildung 7.1: Aufbauvarianten der Gitter- bzw. Beschleunigungselektrode.

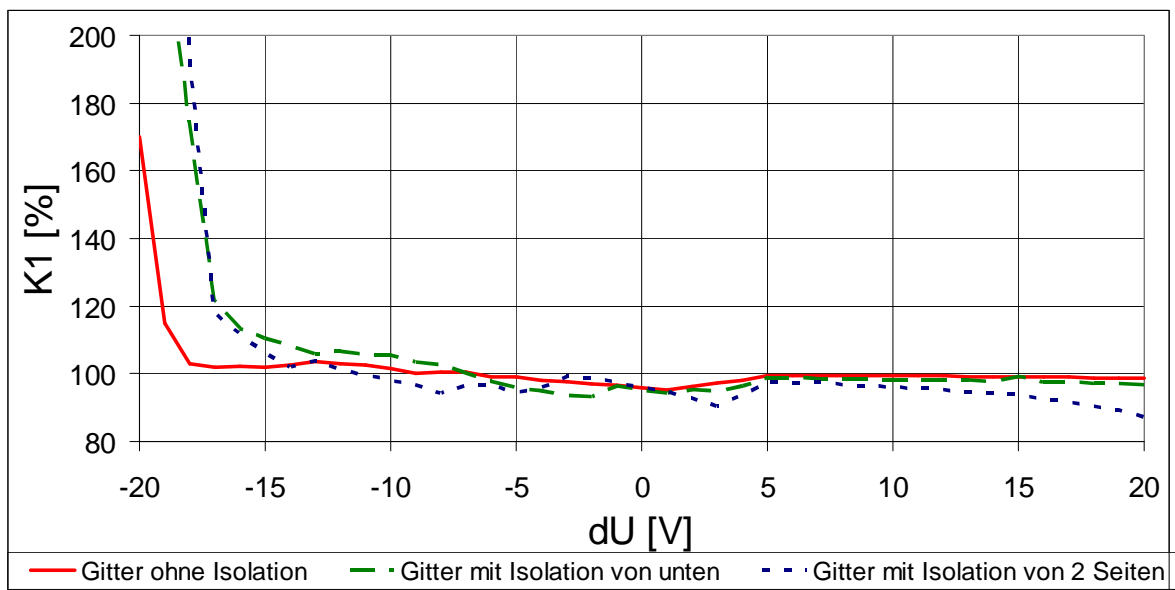


Abbildung 7.2: Summe der Ströme an der Beschleunigungs- und an der Fängerelektrode im Verhältnis zu dem emittierten Strom als Funktion der Beschleunigungsspannungsdifferenz.

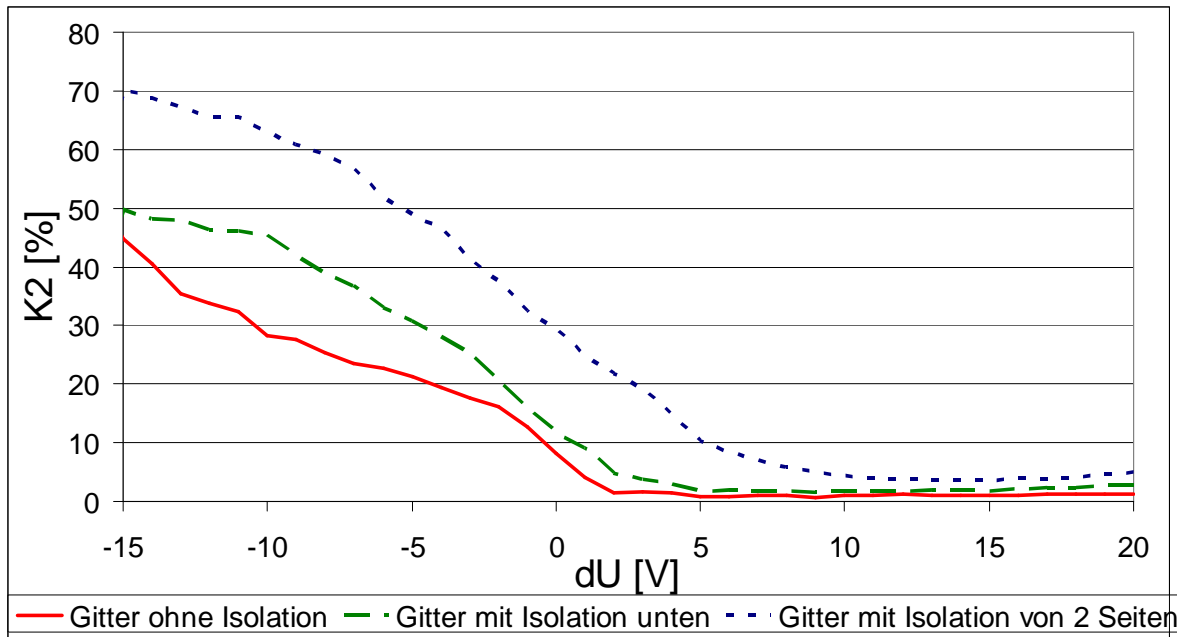


Abbildung 7.3: Verhältnis des Stroms an der Fängerelektrode zu der Summe der Ströme an der Fängerelektrode und an der Beschleunigungselektrode als Funktion der Beschleunigungsspannungsdifferenz.

7.2 Auswahl der Gase für die Ionisationsversuche

Für die Gasionisationsexperimente werden zuerst die Versuchsgase ausgewählt. Dabei sollten die Ionisationsversuche mit der Anwendung der ausgewählten Gase nicht nur dem Stand der Technik entsprechen, sondern auch dieses Niveau übertreffen. Als Referenzsystem für den entwickelnden Ionisator wurde der PID verwendet, der die Gase mit einer Ionisierungsenergie bis zu 10,6 eV ionisieren kann. Deswegen ist es logisch, die Versuchsgase so zu wählen, dass das eine Gas eine Ionisierungsenergie niedriger als 10,6 eV aufweist und das andere eine höhere als diese Größe besitzt. Mithilfe der Daten aus dem Anhang A wurden für die Ionisationsexperimente folgende Gase gewählt:

- Isopropanol (IPA): Die Ionisierungsenergie ist 10,16 eV;
- Methanol: Die Ionisierungsenergie ist 10,85 eV.

Alle Ionisationsversuche, die in dieser Arbeit dargestellt sind, wurden mit beiden Gasen durchgeführt. Zusätzliche Experimente, in denen andere Gase verwendet wurden (p-Xylol) und deren Ergebnisse in diesem Kapitel weiter beschrieben sind, haben zum Ziel gehabt,

die Besonderheiten und die Anwendungsgrenzen der Ionisierungsmethode unter Verwendung der Photoelektronen zu untersuchen und aufzuzeigen.

7.3 Gasionisationsversuche

7.3.1 Erste Versuche der Ionisation der Gase

Die Ionisationsversuche wurden in einer Vakuumkammer durchgeführt, bei der nicht nur der Druck einstellbar, sondern die auch mit einer Pumpe ausgestattet war, was die ständige Zirkulation des Gases während des Ionisationsprozesses erlaubt. Dadurch wurde die Relaxationszeit des Systems nach einer Messung deutlich (bis zu 5-mal) reduziert und die Reinigung der Messkammer von den Gasresten aus den vorherigen Experimenten beschleunigt. Dort, wo es möglich war, wurde der PID als Referenzgerät verwendet (das heißt für Gase mit einer Ionisierungsenergie unter 10,6 eV). Genau aufgrund der Vergleichsmöglichkeit der ePID-Messergebnisse mit den PID-Messergebnissen wurde als erstes Gas Isopropanol für die Ionisationsversuche verwendet. Während der Messungen wurde das im Abschnitt 7.1 beschriebene Messsystem verwendet. Die Potenzialdifferenz zwischen der Emitter- und der Beschleunigungselektrode wurde zu 20 V gewählt: -20 V und 0 V. Die Messungen wurden unter Atmosphärendruck durchgeführt. Die Konzentration des Isopropanols wurde mit dem PID gemessen und hat 45 ppm betragen. Als Photonenquelle wurde die UV-LED mit der Wellenlänge von 365 nm und der optischen Leistung von 30 mW verwendet. Die Ergebnisse des ersten Gasionisationsversuches sind in der Abbildung 7.4 dargestellt. Zu Beginn der Messung waren keine Gase außer der Laborluft im System vorhanden, die UV-LED war ausgeschaltet. Es kann festgehalten werden, dass sich das Messsystem im deaktivierten Zustand befunden hat. Unmittelbar nach dem Messstart wurde die UV-LED eingeschaltet, was in der Abbildung als Elektronenstromsprung nach oben deutlich zu sehen ist. Die absolute Größe dieses Sprungs betrug $1,2 \cdot 10^{-11}$ A. Der Strom war mit der Zeit nicht konstant, sondern hat die Tendenz zur Erniedrigung, was in der Abbildung als gestrichelte Trendlinie markiert ist. Diese tendenzielle Veränderung des gemessenen Stroms über die Zeit kann durch nicht ideale Charakteristik des Messsystems erklärt werden, z. B. durch die kapazitiven Eigenschaften der Messkabel.

Der nächste Faktor, der den Kurvenverlauf beeinflusst, ist das Aufwärmen der UV-LED aufgrund der Dissipation der thermischen Energie, was eine Reduktion ihrer optischen Leistung zufolge hat. Da das Messsystem sich unter Atmosphärendruck befindet und die optische Leistung der UV-LED relativ klein ist, hat dieser Prozess einen kurzfristigen Charakter: In den dafür extra durchgeführten Messungen hat sich die Temperatur des Messsystems innerhalb von 10 s stabilisiert (Messung mithilfe des Pt1000 Temperatursensors durchgeführt). Der deutlich stärkere Abfall der gemessenen Stromgröße unmittelbar nach dem Einschalten der UV-LED ist jedoch deutlich zu sehen. Mit der Zeit kommt der Elektronenstrom in die Sättigung zu einem Wert von ca. $6 \cdot 10^{-11}$ A, was im rechten Teil der Abbildung 7.4 dargestellt ist. Etwa 10 s nach dem Messstart wurde Isopropanol in die Messkammer eingelassen. Aufgrund der kurzen Reaktionszeit des Systems, was durch das permanente Durchpumpen durch die Messkammer verursacht wird, wurde die Erhöhung des Elektronenstroms fast sofort detektiert (schon am nächsten Messpunkt nach dem Gaseinlass). Das Einlassen des Isopropanols in die Messkammer wurde 20 s nach dem Messstart abgebrochen. Die Zunahme des Elektronenstroms lief jedoch noch ca. 10 s inertial weiter. Ähnlich ist auch die Referenzmessung mit dem PID verlaufen, die eine maximale Konzentration von 45 ppm gezeigt hat. Nachdem die Zufuhr des Isopropanols in die Messkammer gestoppt und der größte Anteil des Gases abgepumpt wurde, begann der Elektronenstrom zu sinken. Charakteristisch ist, dass die Relaxationszeit des Messsystems deutlich länger ist als ihre Reaktionszeit. Das Phänomen ist im allgemeinen Fall für alle Arten der chemischen Sensoren charakteristisch und das Verhältnis liegt in der Regel bei etwa 3. Parallele Messungen mit dem PID haben einen ähnlichen Verlauf der Konzentrationsänderung gezeigt. Nachdem sich die Größe des gemessenen Stroms an der Trendlinie stabilisiert hat, wurde die UV-LED ausgeschaltet (ca. 135 s nach Messbeginn). Die Elektronenstromgröße fiel auf eine Stufe ab, die mit Berücksichtigung der oben beschriebenen kapazitiven Effekte zu erwarten war. Nach der erfolgreichen Ionisierung des Isopropanols wurden die Ionisationsexperimente mit Methanol durchgeführt. Die Messsystemparameter und der Messverlauf sind außer dem Versuchsgas unverändert geblieben. Die Ergebnisse sind in der Abbildung 7.5 dargestellt. Als Vergleich ist die oben beschriebene Ionisationsmessung von Isopropanol angegeben. Auffällig ist die Ähnlichkeit des Messkurvenverlaufes beider Messungen. Dies ist wichtig, weil die Ionisation des Methanols mit der Verwendung des 10,6 eV PID unmöglich ist, was während der Referenzmessung bestätigt wurde. Dementsprechend wurde die Aufgabe der Gasionisation mit der Ionisierungsenergie sowohl niedriger als

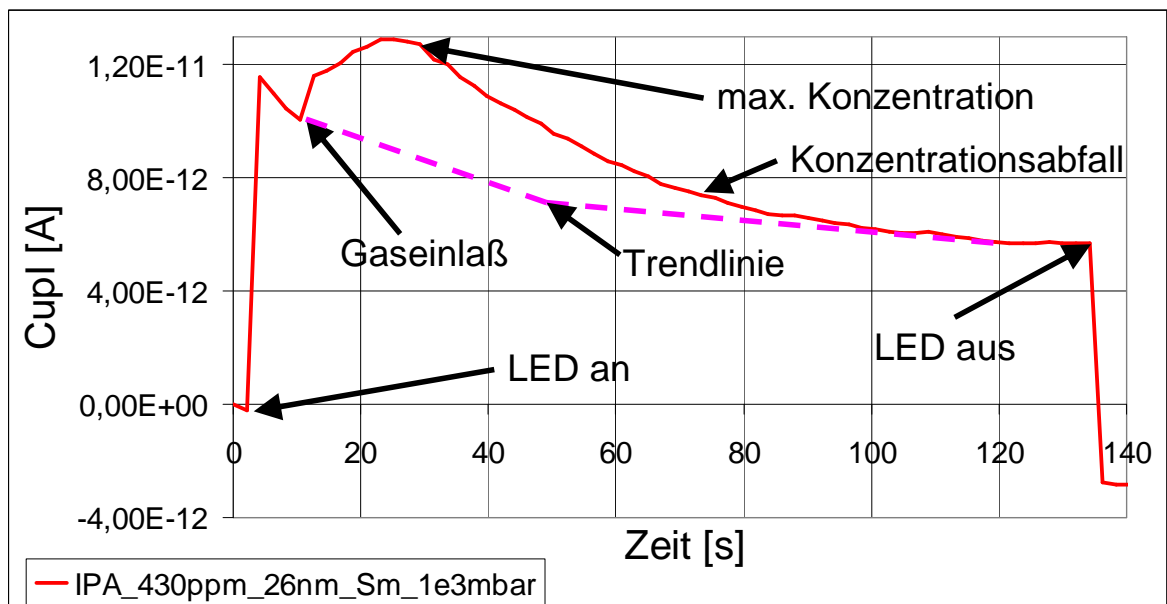


Abbildung 7.4: Verlauf des Ionisationsprozesses am Beispiel des Isopropanols.

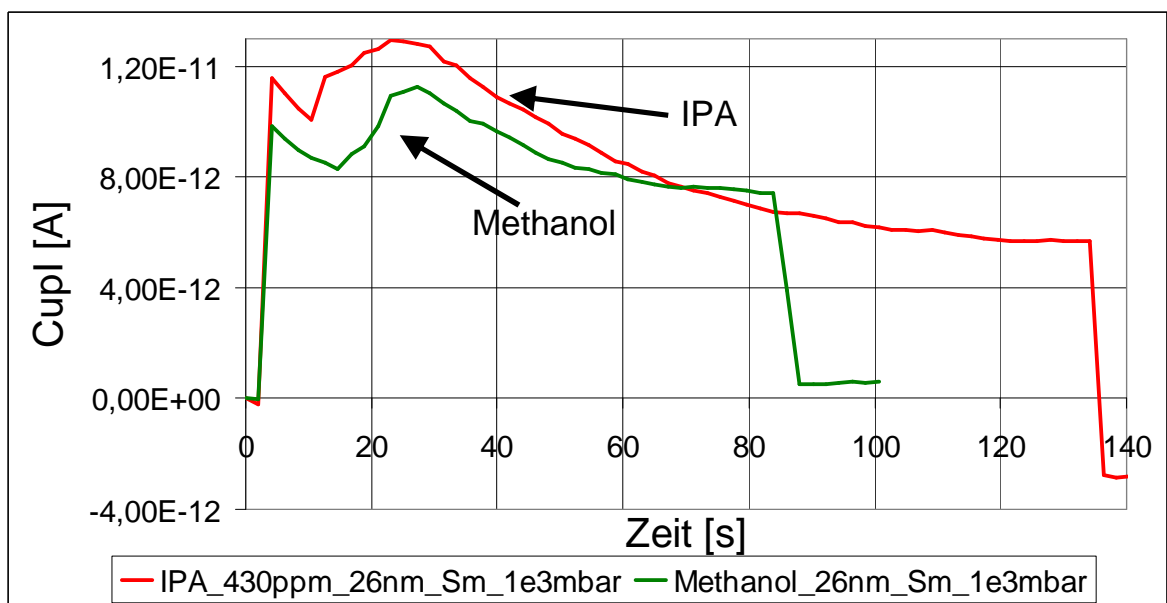


Abbildung 7.5: Vergleich der Ionisation des Isopropanols und des Methanols.

auch höher als 10,6 eV gelöst. Weitere Versuche der Gasionisation und der Optimierung des Messsystems sind in den nächsten Abschnitten dieses Kapitels dargestellt.

7.3.2 Ionisation der Gase als Funktion der Elektronenenergie

Nach der Bestätigung der prinzipiellen Möglichkeit der Gasionisation mit dem ePID ist es wichtig festzustellen, ob die Gase nach ihren Ionisierungsenergien eingeordnet werden können. Mit anderen Worten: Wie weit liegen die für die Ionisation der Gase minimal notwendigen realen Energiewerte von den Literaturwerten der Ionisierungsenergien entfernt. Nehmen wir z. B. ein abstraktes Gas G_x mit der Ionisierungsenergie IE_x . Die Potenzialdifferenz zwischen der Emitter- und der Beschleunigungselektrode wird zuerst zu null eingestellt und danach allmählich erhöht. Im Idealfall erfolgt bis zu Energie IE_x kein Ionisationsereignis, und ab dieser Energie wird eine sprunghafte Änderung des gemessenen Stroms an der Messelektrode detektiert, das heißt, dass das Gas G_x ionisiert wird. Bei weiterer Erhöhung der Potenzialdifferenz wird auch der Ionisierungsquerschnitt bzw. die Ionisationswahrscheinlichkeit dementsprechend erhöht (s. Abschnitt 4.5). Bei einem solchen Idealfall ist es unumgänglich, dass die im elektrischen Feld beschleunigten Elektronen die für die Gasionisation notwendige Energie genau auf der Ebene der Beschleunigungselektrode erreichen und dass diese Energie auf dem weiteren Weg zur Fängerelektrode konstant bleibt. Offensichtlich ist wegen der Bedingung der räumlichen Kontinuität der ersten Ableitung eine diskrete Änderung der elektrischen Feldstärke unmöglich.

Zur Schätzung der Abweichung des entwickelten Systems von dem Idealsystem wurde die Verteilung des elektrischen Feldes in der Messkammer simuliert. Dafür wurde die Software „Comsol Multiphysik Version 3.4“ verwendet [106]. Die Simulationsergebnisse sind in der Abbildung 7.6 dargestellt. Das zur Simulation verwendete System entspricht dem realen Messsystem in seinen wesentlichen Punkten: es ist ein System mit drei Elektroden in der Messkammer, wobei an die Fängerelektrode das Potenzial 0 V angelegt ist, an die Emittierelektrode -20 V und an die Beschleunigungselektrode, die in der von beiden Seiten isolierten Variation verwendet wurde, -3 V. Diese Elektrode ist in der Abbildung 7.6 in Form eines Satzes linienförmiger Segmente abgebildet, was ihrem Querschnitt entspricht. Die Abstände zwischen den beiden Elektrodenpaaren sind vergleichbar groß. Dies wurde bewusst gemacht, damit die Auflösung der Dichte der Äquipotentialflächen zwischen der Emittierelektrode und der Beschleunigungselektrode höher wird. Diese Linien sind in der

Abbildung von -19 bis -1 V im Abstand von 2 V dargestellt (insgesamt zehn Stück). Es fällt sofort auf, dass die Dichte der Äquipotentialflächen der Potenzialdifferenz pro Längeneinheit direkt proportional ist. Fast der gesamte Spannungsabfall ist zwischen der Emitter- und der Beschleunigungselektrode lokalisiert, was in den Simulationsergebnissen deutlich zu sehen ist. Noch wichtiger ist der Verlauf der Äquipotentialflächen in der Messkammer. Die Äquipotentialflächen verlaufen der Elektroden nicht parallel, sondern ihre Krümmungen wiederholen die Konturen der Kanäle in der Beschleunigungselektrode. Diese Krümmungen sind desto ausgeprägter, je näher sich die entsprechende Feldfläche zu der Beschleunigungselektrode befindet. Das ist deswegen wichtig, weil die Ionisation in der Messkammer nur ab dem Punkt möglich ist, wo die Potentialdifferenz zwischen der Emittierelektrode und der entsprechenden Äquipotentialfläche größer als die Ionisierungsenergie des zu ionisierenden Gases ist.

Ein weiteres interessantes Phänomen stellt die Richtung der Feldflächenkrümmung dar. Da diese zur Fängerelektrode ausgerichtet ist, erreichen die Elektronen die durch die Potenzialdifferenz zwischen der Emittierelektrode und der Beschleunigungselektrode eingestellte Energie nicht bei dem Passieren der Beschleunigungselektrode, sondern später, schon in der Messkammer. Es ist wichtig zu bemerken, dass die beschriebenen Phänomene bei beliebiger Konfiguration des ePID nicht zu vermeiden sind und sollen bei dem Entwickeln des Gasdetektionssystem auf Basis von ePID berücksichtigt werden. Konkret bedeutet das, dass die optimalen Abmessungen der Messkammer (vor allem der Abstand zwischen der Fänger- und der Beschleunigungselektrode und auch zwischen der letzten und der Emittierelektrode) experimentell gefunden werden soll. Das Entscheidungskriterium ist dabei die Höhe des an der Fängerelektrode detektierten Ionisationsstroms, wenn alle anderen Systemparameter gleich bleiben.

Um die Simulationsergebnisse zu überprüfen, wurde eine Reihe von Ionisationsmessungen durchgeführt, wobei die Beschleunigungsspannung der variierende Parameter war. Das Isopropanol mit der Konzentration von 180 ppm wurde als Versuchsgas in allen Messungen verwendet. Die Höhe des Elektronenstroms bei ausgeschalteter UV-LED wurde als Referenzwert für die Ionisationsströme bei allen Spannungsdifferenzen verwendet. Die verarbeiteten Messergebnisse sind in der Abbildung 7.7 dargestellt. Die berechnete Größe, die über die Y-Achse dargestellt ist, ist nach folgender Formel berechnet:

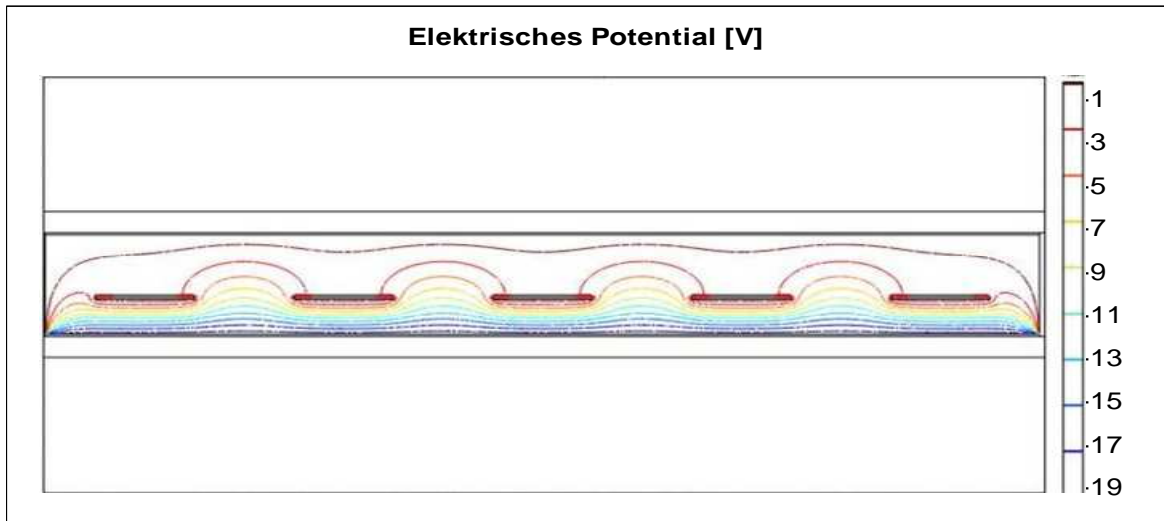


Abbildung 7.6: Simulation der Verteilung der Äquipotentialflächen des elektrischen Feldes im Messsystem.

$$K_3 = \frac{I_{\text{Fängerelektrode(LEDan,Gas)}} - I_{\text{Fängerelektrode(LEDan)}}}{I_{\text{Fängerelektrode(LEDan)}} - I_{\text{Fängerelektrode(LEDaus)}}} \cdot 100 \quad (7.3)$$

hier ist K_3 der berechnete Koeffizient (in %), $I_{\text{Fängerelektrode(LEDan,Gas)}}$ - Stromänderung an der Fängerelektrode, wenn die UV-LED angeschaltet ist (Versuchsgas in der Messkammer), $I_{\text{Fängerelektrode(LEDan)}}$ - Stromänderung an der Fängerelektrode, wenn die UV-LED angeschaltet ist (kein Versuchsgas in der Messkammer) und $I_{\text{Fängerelektrode(LEDaus)}}$ - Stromänderung an der Fängerelektrode, wenn die UV-LED ausgeschaltet ist.

Das untersuchte Verhältnis bleibt bei Eins solange die Beschleunigungsspannung nicht größer als 10 V ist. Wenn aber die Potenzialdifferenz die Ionisierungsenergie des Isopropanols überschreitet (10,16 eV), ändert sich die Größe des Elektronenstroms sprunghaft. Das bedeutet, dass die Abmessungen der verwendeten Messkammer für die Ionisation des Isopropanols mit den Konzentration von 180 ppm sogar unter Berücksichtigung des realen Verlaufes der Äquipotentialflächen in der Messkammer ausreichend sind. Es ist jedoch zu vermuten, dass die niedrigste noch detektierbare Gaskonzentration bzw. die untere Detektionsgrenze eines Gases den Abmessungen der Messkammer direkt proportional ist.

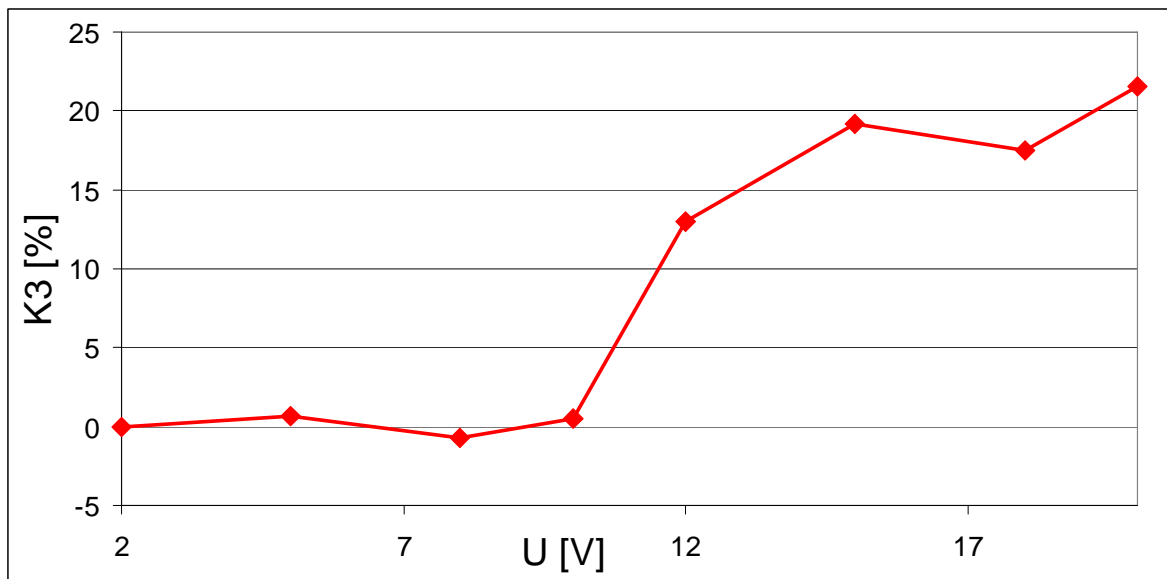


Abbildung 7.7: Effizienz der Ionisation des Isopropanols als Funktion der Beschleunigungsspannungsdifferenz.

7.3.3 Ionisation der Gase mit verschiedenen Konzentrationen

Die minimale Gaskonzentration, die in den bis jetzt dargestellten Experimenten verwendet wurde, war 45 ppm. Die in der Praxis interessanten Konzentrationen liegen aber normalerweise bei wesentlich niedrigeren Werten, z. B. sind die zugelassenen Konzentrationen für Benzol nur maximal $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ in der Außenluft (143 ppt) [107]. Um die Detektionsgrenzen des entwickelten ePID-Systems festzustellen, wurden Ionisationsversuche mit verschiedenen, kontinuierlich abnehmenden Konzentrationen des Isopropanols durchgeführt. Isopropanol-Luft-Gemische wurden in die Messkammer nacheinander eingelassen. Zwischen den Messungen wurde die für die Relaxation des Messsystems notwendige Zeit verwendet. Diese Zeit wurde mithilfe des 10,6 eV PID bei jeder Messung einzeln bestimmt, die Pause wurde so lange gehalten, bis das Referenzgerät keine messbare Isopropanolkonzentration gezeigt hat. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in der Abbildung 7.8 dargestellt. Die erste verwendete Konzentration entsprach 230 ppm. Um die Stabilität des Messsystems zusätzlich abzuschätzen, wurden zwei aufeinanderfolgende Messungen mit fast gleichen Konzentrationen wiederholt durchgeführt: 65 und 68 ppm; 25 und 27 ppm. Die minimale, während der Messversuche eindeutig detektierte Konzentration war 8 ppm. Die Änderung

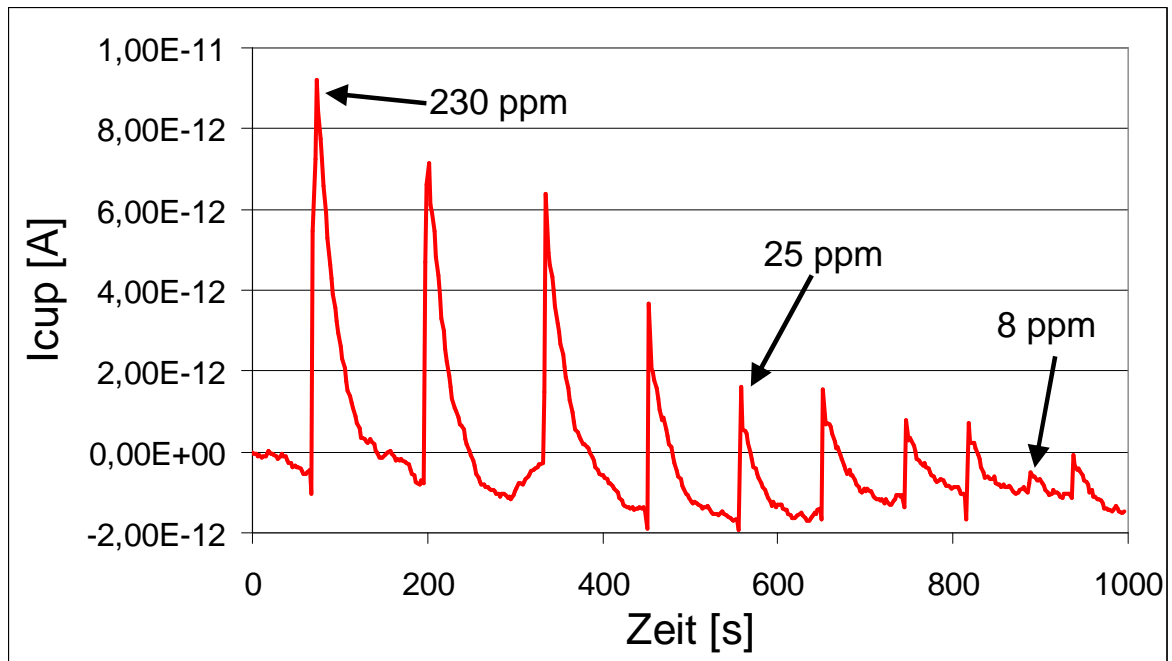


Abbildung 7.8: Ionisation des Isopropanol mit verschiedenen Konzentrationen.

des gemessenen Elektronenstroms liegt bei dem Konzentrationswert bei etwa $1 \cdot 10^{-13}$ A. Zuletzt wurde die Messung mit einer erhöhten Isopropanolkonzentration durchgeführt (12,5 ppm), um die Reaktion des Messsystems noch einmal zu testen. Auf den Messergebnissen basierend kann gesagt werden, dass die minimalen Gaskonzentrationen, die der entwickelte ePID detektieren kann, zwischen 5 und 10 ppm liegen und die Auflösung des System etwa 5 ppm beträgt.

7.3.4 Stabilität des Ionisationsstroms über die Zeit

Zusätzlich zu den Experimenten, bei denen die Stabilität des emittierten Stroms über die Zeit untersucht wurde (s. Abschnitt 6.1.3.3), wurden ähnliche Gasionisationsversuche durchgeführt. Für die Messungen wurde Isopropanol mit den Konzentrationen von 45 bis 50 ppm verwendet. Die Messversuche wurden in Abständen von 3 bis 4 Tagen innerhalb von 22 Tagen wiederholt. Die Ergebnisse sind in der Abbildung 7.9 dargestellt. Über die Y-Achse ist die Größe des relativen Ionisationsstroms dargestellt. Dieser Wert entspricht der

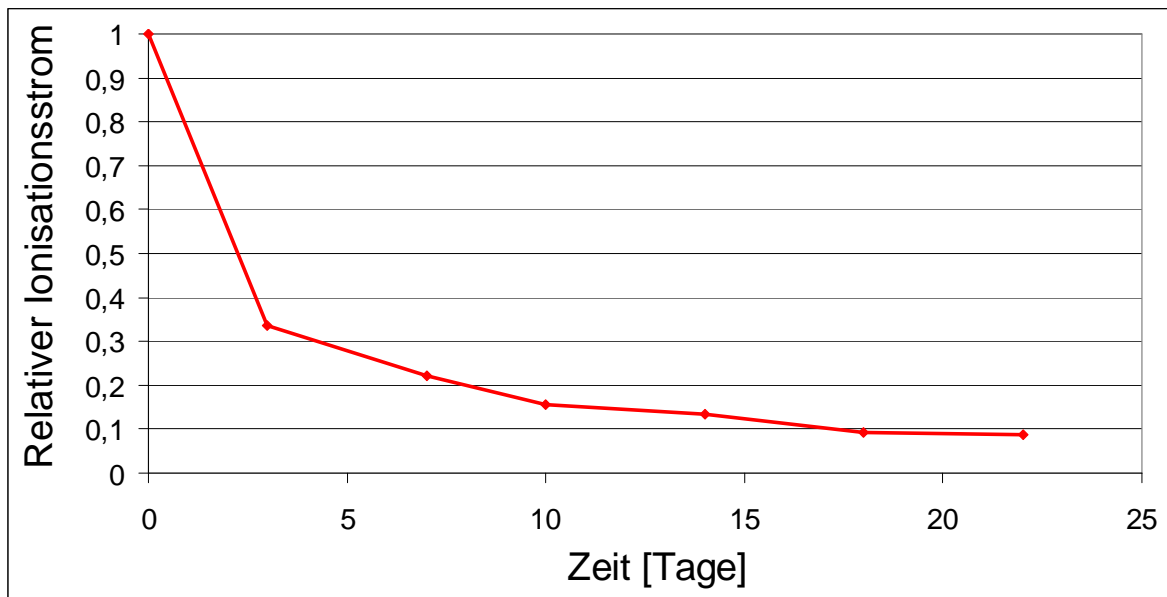


Abbildung 7.9: Abnahme des Ionisationsstroms über die Zeit (Der erste Messpunkt (0 Tage) entspricht dem Zeitpunkt 2 Stunden nach dem Schichtaufdampfen).

Elektronenstromänderung mit Berücksichtigung der Gaskonzentration. Als Referenzwert wurde das Ergebnis der ersten Messung verwendet. Allgemein kann gesagt werden, dass der Verlauf der Kurve dem aus der Abbildung 6.8 ähnlich ist (Änderung der Emitterschichtemissivität über die Zeit). Im Unterschied zu der Abbildung 6.8 ist die Größe des gemessenen Stroms während des betrachteten Zeitraums nicht um ca. 100-fache kleiner geworden, sondern nur um das ca. 10-fache. Dies lässt sich durch die Verbesserung der atmosphärischen Stabilität der abgeschiedenen Schichten erklären. Es ist wichtig anzumerken, dass die Reduktion des emittierten Elektronenstroms die untere Detektionsgrenze des zu ionisierenden Gases direkt proportional erhöht. Das heißt: Für die weitere Verschiebung der unteren Detektionsgrenze ist es notwendig, die Stabilität der Emitterschichten weiter zu erhöhen.

Dennoch ist es wichtig zu beachten, dass die Gasionisation mit den aufgedampften Samariumemitterschichten noch über 20 Tagen nach dem Schichtabscheiden möglich war.

7.3.5 Ausblick: Ionisationsversuche der einigen weiteren Gase

Gase, die in diesem Kapitel für die Ionisationsversuche als Standard verwendet wurden, zeigen günstige Ionisierungsquerschnitte. Diese Tatsache hat sogar bei atmosphärischen Bedingungen und bei den Gaskonzentrationen unter 10 ppm erlaubt, eine Größe für den Ionisationsstrom zu erhalten, der mit dem Emissionsstrom vergleichbar ist. Die dafür notwendige Beschleunigungspotenzialdifferenz ist dabei nur unbedeutend höher als die theoretischen Werte der Ionisierungsenergien. Anders ausgedrückt: Die Ionisationsquerschnitte der verwendeten Gase steigen rasch unmittelbar ab dem theoretischen Wert der Ionisierungsenergie an. Es gibt jedoch eine andere Gruppe von Gasen, die ein anderes Verhalten der Ionisationsquerschnittskurve als Funktion der Energie besitzt. Für Gase dieser Gruppe bleibt die Wahrscheinlichkeit, ionisiert zu werden, sogar bei Energien, die deutlich die Ionisierungsenergie übertreffen, sehr niedrig. Eines der charakteristischen Beispiele dafür ist p-Xylol. Trotz der relativ niedrigen Ionisierungsenergie ($8,44 \pm 0,05$ eV [108]) hat das Gas einen sehr ungünstigen Ionisierungsquerschnitt. In der Abbildung 7.10 sind die Ergebnisse der Ionisationsversuche mit p-Xylol dargestellt. Die Messung ist absichtlich in der unbearbeiteten Form dargestellt. Das Gas wurde 15 bis 20 s nach dem Messstart in die Messkammer eingelassen. Die Erhöhung des Ionisationsstroms ist auf dem Diagramm zu sehen und beträgt etwa $4 \cdot 10^{-13}$ A. Für die Messung wurde aber eine Konzentration von 790 ppm (PID-Referenzmessung) und eine Beschleunigungsspannung von 20 V verwendet! Das ist ca. 100-mal mehr, als gebraucht wird, um vergleichbare Ergebnisse für Isopropanol zu erhalten. Die Experimente, bei denen versucht wurde, p-Xylol mit der Verwendung des entwickelten ePID in Konzentrationen niedriger als 500 ppm zu ionisieren, haben keine messbaren Elektronenströme gezeigt.

Um die Ionisierung der dem p-Xylol ähnlichen Gase in den Konzentrationen unter 10 ppm zu ermöglichen ist es notwendig, entweder die Stromgröße der emittierten Elektronen um zwei Größenordnungen zu erhöhen, oder den Rauschpegel im Messsystem um zwei Größenordnungen zu senken.

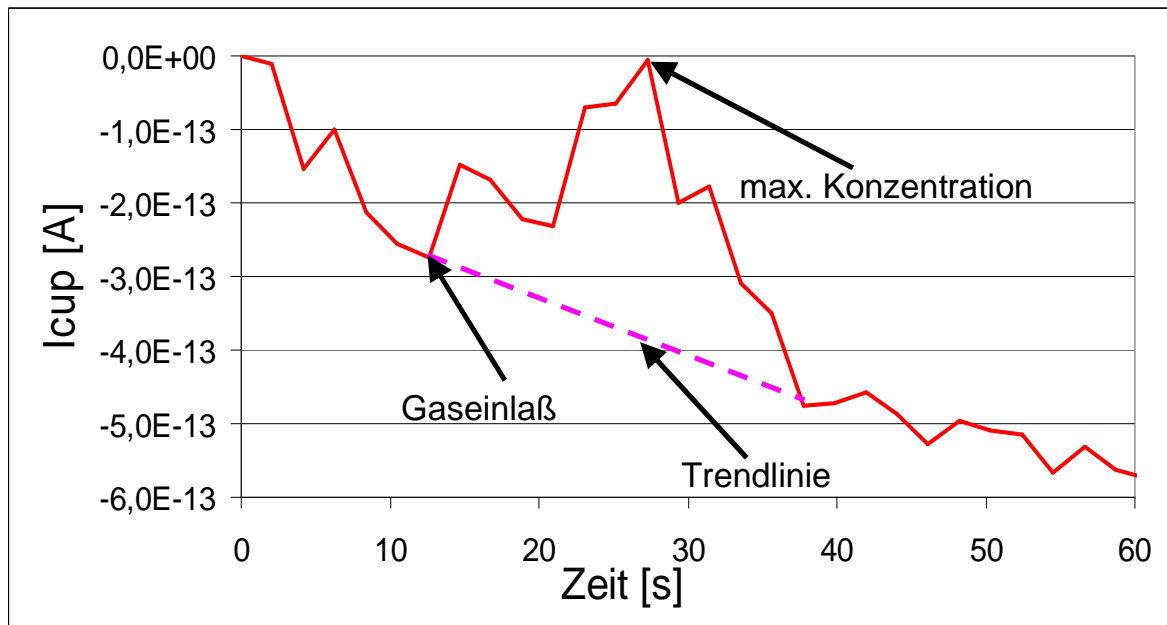


Abbildung 7.10: Ionisation des p-Xylol mit einer Konzentration von 790 ppm.

8 Diskussion

In den vorherigen Kapiteln wurden der Aufbau der Messeinrichtung beschrieben und die erzielten Ergebnisse vorgestellt: Herstellung stabiler Sm-Emitterschichten, Erhöhung der Größe des emittierten Elektronenstroms und Experimente der Gasionisation mittels beschleunigter Elektronen im elektrischen Feld. Dieses Kapitel wiederum widmet sich der Auswertung der Ergebnisse und den Konsequenzen, die daraus gezogen werden können.

8.1 Elektronenemission bei atmosphärischen Bedingungen

Die Mehrzahl aller Studien, die sich mit der Entwicklung neuer oder mit der Verbesserung bereits existierender Emitterschichten beschäftigt, befasst sich mit unter Vakuum funktionierenden Systemen. Es ist wichtig hervorzuheben, dass in dieser Arbeit die verwendete Elektronenanregungsmethode – nämlich die Photoemission – in der Vakuumtechnik nicht verwendet wird. Die wichtigsten Methoden, die hier ihre Anwendung finden, sind die thermische Emission und die Feldemission. Es wurde die Anwendbarkeit dieser Methoden in den tragbaren, beim atmosphärischen Druck funktionierenden Geräten unter Berücksichtigung des Stands der Technik und Technologie durchgeführt.

Die thermische Emission basiert auf der Elektronenemission aus dem aufgeheizten Emittiermaterial. Als Emitter wird ein dünner Draht mit einem hohen spezifischen Widerstand verwendet und beim Durchlauf des elektrischen Stroms erhitzt. Solche Systeme sind durch einen hohen Energieverbrauch bzw. durch die hohe dabei entstehende Wärmeenergie (Wirkungsgrad nicht mehr als 5 %) charakterisiert (ein Beispiel sind Glühlampen, die genau aus diesem Grund aus dem Kandidatenkreis wegfallen). Darüber hinaus sind die Materialien, die nach diesem Prinzip bei Atmosphärendruck über lange Zeit stabil funktionsfähig sind, nicht bekannt [109].

Die Feldemissionsmethode ist wesentlich interessanter. Es ist bekannt, dass jedes leitende Material bei ausreichender Größe des elektrischen Felds pro Längeneinheit beginnt, Elektronen zu emittieren. Gemäß der Fowler-Nordheim-Gleichung [110] ist dafür eine Feldstärke von mindestens 10^9 V/m erforderlich. Die Verkleinerung der

geometrischen Abmessungen ist offensichtlich viel mehr perspektivisch als das Erhöhen des elektrischen Feldes. Die Klasse der Feldspitzenemitter wurde auf solchen Überlegungen basierend entwickelt. Die Fortentwicklung der Mikrotechniken und deren Methoden während der letzten Jahrzehnte berücksichtigend, die es heute erlauben, Strukturen in der Größenordnung weniger Mikrometer herzustellen, wird diese Möglichkeit zunehmend interessanter. Trotz intensiver Recherche wurde bis jetzt keine Publikation zu mikrotechnischen Feldemitter beim atmosphärischen Druck gefunden. Den vorhandenen Vorentwicklungen gemäß schien die Photoemissionsmethode viel größere Anwendungsaussichten zu haben. Aus diesem Grund wurde diese Methode für die Weiterentwicklung ausgewählt.

Der nächste Schritt war die Wahl des Emittermaterials. Wie bereits gesagt wurde, ist der wichtigste Parameter, der zu berücksichtigen ist, die Größe der Austrittsarbeit (weitere Anforderungen sind in Abschnitt 6.1.1 aufgelistet). Obwohl es zahlreiche Studien gibt, in denen dieser Parameter gemessen und berechnet wurde, wurden fast alle Analysen unter Hochvakuumbedingungen durchgeführt. In Anbetracht dieser Fakten heißt das, dass die Eigenschaften der theoretisch interessanten Materialien praktisch überprüft werden mussten. Folgende Tests sollten durchgeführt werden: von einer Seite war die Austrittsarbeit nach dem Kontakt des Materials mit der Atmosphärenluft zu messen und von der anderen Seite war die Langzeitstabilität des Materials unter normalen Bedingungen zu überprüfen. Unter dem letzten Punkt wird vor allem die Oxidationsbeständigkeit verstanden (s. Abschnitt 4.4). Im Ergebnis wurde kein Material gefunden, das alle Anforderungen zu 100 % erfüllt. Als weitgehend passende Kandidaten wurden Samarium und Yttrium ausgewählt. Dünne Schichten von diesen beiden Materialien wurden mithilfe des Elektronenstrahlverfahrens aufgedampft. Die Austrittsarbeit der erhaltenen Schichten wurde gemessen und betrugen $3,04 \pm 0,25$ eV bei Samarium und $4,63 \pm 0,24$ eV bei Yttrium (s. Abschnitt 6.1.5.3). Der wichtigste Nachteil beider Materialien ist die Veranlagung zur Oxidation. Alle aufgedampften Yttrium-Schichten sind innerhalb kurzer Zeit (maximal 12 Stunden) komplett oxidiert. Dies wurde mithilfe von Widerstandsmessungen festgestellt (s. Abschnitt 6.1.3.1). Die Stabilität der Sm-Schichten hat eine starke, direkt proportionale Korrelation mit der Aufdampftrate. Obwohl alle erhaltenen Schichten mit der Zeit oxidieren, können die schnell abgeschiedenen Sm-Schichten (Aufdampftrate höher als 5 nm/s) innerhalb von mindestens drei Wochen nach dem Aufdampfen Elektronen unter atmosphärischen Bedingungen emittieren (s. Abschnitt 6.1.3). Es ist jedoch möglich, die Stabilität der dünnen Filme zu

verbessern. Dafür sollte eine andere Herstellungsmethode ausgewählt werden: Magnetronspütern im Hochvakuum von 10^{-12} mbar und bei Abscheideraten von 0,01 bis 0,02 nm/s. Dieser Schluss kann auch aus den Ergebnissen der XPS-Messungen gezogen werden (s. Abschnitt 6.1.5.4): In den abgeschiedenen Strukturen ist nicht nur metallisches Samarium, sondern auch Samariumoxid vorhanden. Darüber hinaus ist eine solche Zusammensetzung nicht nur für die Oberflächenschicht charakteristisch, sondern auch in der Tiefe von mindestens 20 nm feststellbar. Dies wurde mithilfe der Argonreinigung der abgeschiedenen Sm-Schichten festgestellt, nach der keine Änderung der Materialzusammensetzung in der Tiefe der Schicht gemessen wurde. Die gemessene Breite des Sm-Peaks hat zu der Schlussfolgerung geführt, dass das Schichtmaterial auch in der Tiefe aus zwei parallel existierenden Phasen besteht: aus metallischem Samarium und aus Samariumoxid. Diese Tatsache bedeutet, dass der Sauerstoff bereits während des Aufdampfprozesses in die Schicht eingebracht wurde. Dies ist eine Folge des relativ hohen Drucks in der Vakuumkammer während des Schichtabscheidens: bei allen Versuchen lag dieser über 10^{-6} mbar.

In Anbetracht der Ergebnisse erscheint es sinnvoll, ein umfassendes praktisches Studium der Eignung der chemischen Verbindungen durchzuführen. Von besonderem Interesse sind Verbindungen, die Lanthan, Yttrium und Cer enthalten.

8.2 Größe des Elektronenstromes

Maßnahmen zur Erhöhung des Elektronenstroms und zur Reduzierung des Rauschpegels im Messsystem sind neben der Verbesserung der Emissionsfähigkeit des Elektronenemitters ebenfalls zu einem wesentlichen Teil des Inhaltes der vorliegenden Arbeit geworden. Dazu gehören Aufgaben wie Auswahl der Photonenquelle, Kalibrierung und Definition des Aufbaus des Messsystems sowie die Auswahl des Materials und der Geometrie der Fängerelektrode.

Als einfachste Aufgabe wirkt auf den ersten Blick die Auswahl der Photonenquelle. Doch auch dabei müssen zahlreiche Parameter und Eigenschaften berücksichtigt werden. Die größte Bedeutung hat jedoch die Anforderung der Mobilität des zu entwickelnden Systems und daran geknüpft ein möglichst niedriger Stromverbrauch bzw. möglichst geringe geometrische Abmessungen, was z. B. die Verwendung der Gasentladungslampen komplett ausschließt (s. Abschnitt 5.5). In dieser Arbeit wurden nur UV-LEDs als Photonenquellen verwendet. Für den Erfolg der durchgeführten Arbeit haben die

Entwicklungsfortschritte, die in den letzten Jahren in der Entwicklung der neuen UV-LEDs geleistet wurden, eine nicht unerhebliche Rolle gespielt. Verbesserungen in den Modellreihen der UV-LEDs der Wellenlängen 365 bis 375 nm haben vor allem die optische Leistung der auf dem Markt vorgestellten Modelle gezeigt. Im Jahr 2009 verfügte die optisch stärkste UV-LED über eine Leistung von 2 mW; zwei Jahre später, in der ersten Hälfte 2011, betrug die Leistung bereits 30 mW und am Ende des Jahres 2011 230 mW. Alle diese UV-LEDs wurden für die durchgeführten Messungen nacheinander verwendet. Es ist wichtig anzumerken, dass bei der Verwendung von UV-LEDs mit einer optischen Leistung größer als 100 mW die Wärmeabfuhr zum zentralen Problem wird. Das hat natürlich für die Messsysteme, die sich im Vakuum befinden, eine besonders hohe Bedeutung. Da die optische Leistung einer UV-LED mit dem Temperaturanstieg linear abfällt (ab ca. 30 °C), bringt die Verwendung einer UV-LED ohne Berücksichtigung dieser Korrelation keine erwartete Steigerung der Photonenzahl, was eigentlich das Ziel ist. Aus diesem Grund wurde die reale optische Leistung (nominale Leistung gleich 230 mW), die im Rahmen dieser Arbeit benutzt wurde, auf 130 mW beschränkt. Aufgrund der kontinuierlichen Verbesserung der optischen Leistung der verwendeten UV-LEDs und der Messsystem-Aufbauoptimierungen ist es gelungen, die Elektronenstromgröße, die die aufgedampften Samariumschichten unter Bestrahlung mit den Photonen emittieren, um mehr als den Faktor 5.500 zu erhöhen, d. h. von 15 fA bis auf 85 pA (s. Abschnitt 6.1.4). Weiteres Potenzial zur Erhöhung des emittierten Elektronenstroms ist in erster Linie mit der Verbesserung der Emitterschichtqualität verbunden, was genauer im vorherigen Abschnitt dieses Kapitels beschrieben wurde (Abschnitt 8.1). Als perspektivisch stellt sich auch der Einsatz von UV-LEDs mit einem Strahlungspicak, der bei niedrigeren Wellenlängen liegt. Selbstverständlich muss dieser Peak auf einem solchen Energielevel liegen, dass es unmöglich ist, die Elektronen aus allen anderen Materialien des Messsystems außer dem Emittiermaterial herauszuschlagen. Diese Grenze kann ohne Versuche nur grob geschätzt werden, sie liegt aber mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit zwischen 250 und 300 nm.

Bei der Verwendung von UV-LEDs der Wellenlänge 285 nm mit einer optischen Leistung von 100 mW (am Anfang 2012 hatten die leistungsfähigsten Lichtquellen dieser Wellenlänge eine optische Leistung von nur 2 mW) sowie der Sputteringmethode für die Herstellung dünner Emitterschichten im Hochvakuum (besser als 10^{-10} mbar) wird eine Größe des emittierten Elektronenstroms von 1 bis 10 nA erwartet, was um zwei bis drei Größenordnungen höher liegt als die in dieser Arbeit erhaltenen Werte.

Ein alternativer Weg, um die Effizienz des ePID zu verbessern, ist die Reduktion des Rauschpegels. Die theoretische Auflösung des Messsystems ist gleich der Größe der Elektronenladung. Die erreichten Ergebnisse sind aber um einige Größenordnungen schlechter. In Messsystemen, die sich nicht im Hochvakuum befinden, wurde eine Auflösung von 10^{-16} Q erhalten [87, 111]. Es ist dennoch zu beachten, dass eine solche Präzision mit der Verwendung der Integration über die Zeit und mit der anschließenden Berechnung des Mittelwerts des gemessenen Elektronenstroms erreicht wurde. Diese Methode bietet zwar eine Genauigkeit, die mit alternativen Verfahren nicht zu erreichen ist, sie ist jedoch für praktische Anwendungen nur beschränkt einsetzbar. Dies liegt an der hohen Messdauer, was der Anforderung einer möglichst schnellen Gaserkennung nicht entspricht: In der zitierten Arbeit [87] hat jede Messung ca. 50 Sekunden gedauert. In Erinnerung gerufen werden sollte ebenfalls, dass sowohl die durchgeführten Messungen als auch die maximal erreichte Messgenauigkeit [87] mithilfe des universellen Halbleiteranalysators Keithley 4200 erreicht wurden. Bei der Entwicklung des ePID in Form eines mobilen Systems müssen autonome Mess- und Auswertungsmodule entwickelt werden.

Für die Variante, dass die Photonenquelle an der Rückseite der Emitterschicht platziert wird, wurde untersucht, bei welcher Schichtdicke die Größe des Elektronenstromes maximal ist. Eine solche Platzierungsvariante ist vor allem für langfristig stabile Emitterschichten wichtig. Um den Einfluss des Oxidationsprozesses auszuschließen, wurden die Versuche unmittelbar nach dem Aufdampfen im Vakuum durchgeführt. Es wurde festgestellt, dass die optimale Samarium-Schichtdicke bei der Bestrahlung mit der 365-nm-UV-LED ca. 20 nm beträgt (s. Abschnitt 6.2.2).

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass der Weg der Erhöhung des Stroms an emittierten Elektronen für die Weiterentwicklung des ePID viel mehr versprechend aussieht als die Aktivitäten, die mit der Reduktion des Rauschens im Messsystem verbunden sind.

8.3 Effizienz der Gasionisation

Die Effizienz der Gasionisation ist nicht nur von den oben beschriebenen Parametern abhängig (Größe des Elektronenstromes und Rauschpegel in dem Messsystem), sondern auch von der Nutzungseffizienz der aus der Emitterschicht erhaltenen Elektronen. D. h. der möglichst maximale Anteil der Elektronen soll für die Gasionisation verwendet werden.

Alle Elektronen in der Messkammer können in zwei aus der Sicht des ePID prinzipiell sich voneinander unterscheidende Gruppen eingeteilt werden: Elektronen, deren Energie für die Ionisation des zu detektierenden Gases ausreicht, und Elektronen, die eine solche Energie nicht besitzen. Wie oben bereits erwähnt, findet die Energieübergabe an die Elektronen durch ihre Beschleunigung im elektrischen Feld zwischen der Emittierelektrode und der Beschleunigungselektrode statt. Dagegen wirkt das Abbremsen der Elektronen wegen ihrer stochastischen Zusammenstöße mit den Molekülen der Gasphase (bei normalen Bedingungen sind das vor allem Stickstoff- und Sauerstoffmoleküle). Wie bereits gesagt (s. Abschnitt 4.5) beträgt die mittlere freie Weglänge der Elektronen in dem gasförmigen Medium unter atmosphärischem Druck etwa 67 nm. Dieser Wert allein könnte das entwickelte ePID-System unbrauchbar machen, wenn es nicht die Tatsache gäbe, dass nur einer von 100 bis 1.000 Stöße unelastisch ist. Dies hat es ermöglicht, den Abstand zwischen den Emitter- und Beschleunigungselektroden zu etwa 80 µm zu wählen. Die Reduktion des Abstands zwischen den beiden Elektroden hat jedoch eine positive Wirkung auf die Elektronennutzungseffizienz. Dafür ist es notwendig, unter Verwendung der Reinraumtechnologien (Lithographie, Aufdampfen bzw. Sputtern dünner Filme, Ätzen) das Subsystem Emittierelektrode-Beschleunigungselektrode so zu strukturieren, dass der Abstand zwischen ihnen minimal ist. Dabei sind die Isolationseigenschaften des zwischen beiden Elektroden liegenden Materials wegen des möglichen elektrischen Durchbruchs zu berücksichtigen. Obwohl im Rahmen dieser Arbeit die prinzipielle Machbarkeit eines atmosphärischen Gasionisationssystems auf Basis von ePID und unter Verwendung einer UV-LED als Photonenquelle gezeigt wurde, sollte dieser Weg als eindeutig perspektivisch genannt werden. Bei der Weiterentwicklung des ePIDs ist die Verwendung der Mikrostrukturierung mithilfe der Reinraumtechnologien nicht zu vermeiden. Diese Aufgabe könnte das Thema einer weiteren separaten Dissertation sein.

Das letzte wichtige Ergebnis, das im Rahmen der durchgeführten Arbeit erzielt wurde, ist die Feststellung, dass verschiedene Gase mit weit voneinander liegender Effizienz mittels ePID ionisiert werden können (s. Abschnitt 7.3.5). Die Differenz zwischen dem Ionisationsstrom des Isopropanols, das in Konzentrationen bis zu 8 ppm erfolgreich ionisiert wurde, und dem des p-Xylols, dessen Ionisation nur bei Konzentrationen höher als 500 ppm detektierbar war, hat zwei Größenordnungen betragen. Dies kann mit dem Unterschied der Ionisierungsquerschnitte erklärt werden (s. Abschnitt 4.5). Das heißt: Unabhängig davon, welche Verbesserungen im Aufbau des Messsystems umgesetzt werden (z. B. Reduktion des Rauschpegels, Erhöhung der Emissionseigenschaften der

Emitterschicht oder effizientere Nutzung emittierter Elektronen), sind diese grundlegenden Unterschiede der Ionisierungsquerschnitte nicht zu beseitigen. Eine direkte Folge dieser Tatsache ist die proportionale Verschiebung der unteren Erkennungsgrenze bei der Detektion ungünstigerer Gase. Als optimale Lösung dieses Problems scheint die Einbeziehung weiterer Gassensoren ins Messsystem zu sein, die auf mit dem ePID schwer detektierbare Gase empfindlich sind (s. Kapitel 2).

Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung eines universellen chemischen Sensors, der den ePID (elektronischer Photoionisationsdetektor) für die Gasionisation nutzt. Die Alleinstellungsmerkmale dieses Detektors sollten sein: seine Mobilität, seine Fähigkeit, die Gase unter atmosphärischen Bedingungen zu ionisieren sowie die theoretische Erkennungsfähigkeit beliebiger Gase (optional: bei möglichst niedrigen Konzentrationen). Es ist wichtig darauf hinzuweisen, dass kein derzeit auf dem Markt vorhandenes System die Gesamtheit aller oben genannten Voraussetzungen erfüllt.

Die Materialanalyse nach dem Kriterium der Austrittsarbeitsgröße wurde durchgeführt. Dabei wurden sowohl Elemente des Periodensystems (vor allem Metalle) als auch Verbundmaterialien betrachtet. Für praktische Versuche wurden Samarium und Yttrium ausgewählt. Dünne Schichten aus diesen Materialien wurden mittels des Vakuumelektronenstrahlverfahrens bei einem Druck von 4 bis $6 \cdot 10^{-6}$ mbar auf dem Glassubstrat und auch auf dem (100)-Silizium-Wafer aufgedampft. Die Abscheidungsrate wurde von 0,1 bis 15 nm/s variiert. Die atmosphärische Stabilität der abgeschiedenen Filme wurde sowohl kurzfristig als auch mittelfristig (bis zu einem Monat) untersucht. Dafür wurden die Widerstandsmessungen der aufgedampften Strukturen, die Emissionsexperimente (unter Bestrahlung mit einer UV-LED der Strahlungswellenlänge 365 nm) und die Transmissionsversuche (Transmissivitätsänderung durch die abgeschiedenen Schichten im Bereich von 300 bis 700 nm über die Zeit) durchgeführt. Es stellte sich heraus, dass alle erhaltenen Yttrium-Filme unabhängig von den Herstellungsprozessparametern sogar kurzfristig atmosphärisch instabil waren (vollständige Oxidation innerhalb von 12 Stunden maximal). Der entscheidende Parameter, der die Qualität der Samarium-Schichten bestimmt hat, war die Abscheidungsrate. Je höher sie war, desto langsamer verlief der Oxidationsprozess. Die mittelfristig stabilen Schichten (mindestens zwei Monate) wurden ab der Abscheidungsrate von 6 nm/s bekommen. Die weiteren für die Qualität der Samariumschichten wichtigen Parameter waren die Schichtdicke und die Reinheit des Substrates: die stabilsten Filme wurden ab der Schichtdicke von 100 nm und auf dem (100)-Silizium-Wafer-Substrat abgeschieden.

Die Messung der Austrittsarbeit mithilfe der UPS-Methode ergab als Ergebnis $3,04 \pm 0,25$ eV, was mit den Werten aus der Literatur übereinstimmt. Die XPS-Analyse hat gezeigt, dass das Material der Samarium-Dünnschicht aus zwei parallel existierenden Fraktionen besteht: aus dem metallischen Samarium und aus dem Samariumoxid (Sm_2O_3). Diese Konsequenz wurde aus der Breite des Samarium- und des Sauerstoffpeaks im XPS-Spektrum der Probe gezogen. Die Samarium- und die Samariumoxidphasen sind nicht nur in dem Oberflächenbereich der abgeschiedenen Schichten, sondern auch in der Tiefe von mindestens 15 nm parallel vorhanden. Das wurde mithilfe der Argonreinigung festgestellt.

Anschließend wurden Maßnahmen zur Erhöhung der Größe des emittierten Elektronenstroms durchgeführt. Dies wurde durch folgende Schritte implementiert: die Optimierung der Schichtabscheidungsparameter (Erhöhung der Abscheidungsrate und Anpassung der Schichtdicke), die Anwendung optisch stärkerer UV-LEDs (bis zu 120 mW) mit kürzeren Strahlungswellenlängen (365 nm statt 375 nm) und das Aufdampfen der Schichten auf einem besser geeigneten Substrat ((100)-Silizium-Wafer statt dem Glassubstrat). Das Ergebnis der realisierten Maßnahmen war eine Zunahme des emittierten Elektronenstroms von 1,5 fA auf bis zu 85 pA (mehr als 5.500 Mal höher).

Für den Fall der Platzierung der Photonenquelle von der Rückseite der Emitterschicht wurden Versuche zum Feststellen der optimalen Schichtdicke durchgeführt. Das Auswertungskriterium war die Größe des emittierten Elektronenstroms. Als Photonenquelle wurde die 365 nm UV-LED genommen. Es hat sich ergeben, dass die optimale Schichtdicke zwischen 20 und 25 nm liegt, was mit den theoretischen Werten der freien Weglänge eines Elektrons im Material übereinstimmt. Da aber die abgeschiedenen Samariumemitterschichten erst ab der Schichtdicke von 100 nm atmosphärisch stabil bekommen waren, wurde die Platzierungsvariante der Photonenquelle von der Vorderseite der Emitterschicht für die Ionisationsversuche verwendet.

Mit der Verwendung aufgedampfter dünner Samarium-Schichten wurden die Gasionisationsexperimente bei atmosphärischen Bedingungen durchgeführt. Vor den eigentlichen Ionisationsversuchen wurde der Aufbau der Beschleunigungselektrode optimiert. Drei Realisierungsvarianten wurden miteinander verglichen: Kupferfolie beidseitig ohne Isolierungsschichten, nur von der Seite der Emitterelektrode isolierte Kupferfolie und beidseitig isolierte Kupferfolie. Als Auswertungskriterium wurde der relative Anteil des Elektronenstroms an der Fängerelektrode von dem gesamten emittierten Elektronenstrom genommen. Als Referenzsystem wurde der PID mit der Photonenenergie

von 10,6 eV verwendet. Die Ionisationsversuche wurden mit Methanol und mit Isopropanol durchgeführt. Die Auswahl der Versuchsgase ist dadurch begründet, dass die Ionisierungsenergie eines Gases unterhalb der Ionisierungsgrenze der PID (Isopropanol) und des anderen Gases oberhalb dieser Grenze (Methanol) liegt. Die experimentellen Ergebnisse haben gezeigt, dass beide Gase mit dem entwickelten ePID-System ionisierbar sind. Die minimale Konzentration des Isopropanols war dabei gleich 8 ppm (mit PID gemessen).

Die Abhängigkeit des Ionisationselektronenstroms von der Beschleunigungsspannung bzw. von der Elektronenenergie wurde mit Isopropanol der Konzentration von 180 ppm untersucht. Die Beschleunigungsspannung wurde von 2 bis 20 V in Schritten von 2 V variiert. Es wurde festgestellt, dass die minimale für die Ionisation des Isopropanol notwendige Beschleunigungsspannung gleich 12 V ist. Dies stimmt mit dem theoretischen Wert der Ionisierungsenergie des Isopropanols überein (10,16 eV).

Zuletzt wurde die Stabilität des Ionisationsstroms über die Zeitperiode von 3 Wochen bei atmosphärischen Bedingungen untersucht. Für die Versuche wurde Isopropanol mit der Konzentration von 45 bis 50 ppm genommen. Die Höhe des Ionisationsstroms wurde nach 3 Wochen um ca. 10 Mal kleiner als am ersten Tag (2 Stunden nach dem Schichtaufdampfen), blieb aber gut messbar. Das heißt, dass mittelfristig bei atmosphärischen Bedingungen stabil funktionierenden Elektronenemitterstrukturen, die eine Austrittsarbeit unter 3,5 eV haben, zum ersten Mal praktisch hergestellt wurden.

Als Gesamtergebnis dieser Arbeit kann der Nachweis der Möglichkeit einer praktischen Umsetzung eines universellen mobilen Gassensors auf ePID-Basis und mit Verwendung einer UV-LED als Photonenquelle, der bei atmosphärischen Bedingungen funktioniert, festgehalten werden.

Summary

The aim of this thesis was the development of a universal chemical sensor that uses ePID for the ionization of gases.

A material analysis to fit the criterion of work function size was conducted. Samarium and Yttrium were chosen as theoretically suitable candidates. Thin layers of these materials were evaporated using the electron beam physical vapor deposition. The layers were tested for their ability to emit electrons at the exposure to photons at 365 nm wave length. It proved that all obtained Yttrium films, regardless of the parameters of the manufacturing process were instable. The measurement of the work function of the Samarium films, using the UPS method had a result of $3,04 \pm 0,25$ eV, which corresponds to the figures in the references. The evaporated samarium-layers emitted electrons in measurable quantities for a minimum of three weeks after separation. This means that stably operating electron emitter structures that have a work function below 3,5 eV under atmospheric conditions on a middle-term base, have been manufactured for the first time.

After that measures to increase the flow of emitted electrons were taken. The result was an increase in emitted electron flow from 1,5 fA up to 85 pA (more than 5.500 times higher).

With the use of evaporated thin samarium-layers the gas-ionisation experiments were run at atmospheric conditions. Methanol and isopropanol were used as test gases. The experimentally determined findings showed that both gases are ionisable with the developed ePID. The minimum concentration of isopropanol was at 8 ppm (measured with PID).

The overall result of this thesis is the proof that a practical implementation of an ePID based universal mobile gas sensor that functions at atmospheric conditions is possible.

Abbildungs- und Tabellenverzeichnis

Tabellen

Tabelle 5.1: Überblick der Charakteristika der verwendeten LEDs.

Tabelle 6.1: Typische Werte der Austrittsarbeit der potenziell interessanten Materialien.

Abbildungen

Abbildung 3.1: Aufbau des ePID-Systems: a) Photonenquelle vor der Seite der Messkammer; b) Photonenquelle vor der Rückseite.

Abbildung 4.1: Photoionisationsprozess nach dem Dreischrittmodell. Verschiedene Varianten der energetischen Lage des Elektrons sind dargestellt.

Abbildung 4.2: Mittlere freie Weglänge des Elektrons als Funktion seiner Energie über dem Fermi-Niveau [60].

Abbildung 4.3: Grafische Darstellung der Impulserhaltung des Elektrons bei Überqueren der Oberfläche.

Abbildung 4.4: Maximaler Öffnungswinkel als Transmissionsbedingung des angeregten Elektrons.

Abbildung 4.5: Verlauf der Kurven der potenziellen Energie für die Chemisorption bzw. Physisorption als Funktion des Abstands des Moleküls von der Festkörperoberfläche [61].

Abbildung 4.6: Klassifikation der Begrenzungsmechanismen der Oxidationsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von den Oxidschichtparametern bzw. von den Umgebungsbedingungen [66].

Abbildung 4.7: Abhängigkeit der Ionisierungsenergie von der Position der Elemente im Periodensystem [79].

Abbildung 4.8: Abhängigkeit der Ionenzahl pro Länge- (cm) und Druckeinheit (mbar) von der Energie der Elektronen für verschiedene Gase [82].

Abbildung 5.1: Schaltplan des Messsystems.

Abbildung 5.2: Semiconductor Parameter Analyser Keithley 4200-SCS.

Abbildung 5.3: Vakuumkammer des REMs, das für die Platzierung des Messsystems benutzt wurde.

Abbildung 5.4: Beschaltung eines Triaxkabels [85].

Abbildung 6.1: Aufbau und Ersatzschaltbild des Messsystems für die Widerstandsmessungen.

Abbildung 6.2: Widerstandsänderung einer aufgedampften Yttriumschicht.

Abbildung 6.3: Widerstandsänderung aufgedampfter Samariumschichten. Aufdampftrate niedriger oder gleich 5 nm/s.

Abbildung 6.4: Widerstandsänderung aufgedampfter Samariumschichten. Aufdampftrate höher als 6 nm/s.

Abbildung 6.5: Zeitabhängige Transmissionsänderungen durch eine 21,5 nm dicke Samariumschicht in Abhängigkeit von der Wellenlänge.

Abbildung 6.6: Der berechnete Absorptionskoeffizient der aufgedampften Samariumschicht im Vergleich zu den Literaturwerten für metallisches Samarium.

Abbildung 6.7: Emissionsänderung der aufgedampften Samariumschicht über eine kurze Zeitperiode (bis ca. 25 min).

Abbildung 6.8: Emissionsänderung einer aufgedampften Samariumschicht über eine mittlere Zeitperiode (bis 22 Tage).

Abbildung 6.9: Erste Versuche der Elektronenemission bei verschiedenen Umgebungsdrücken.

Abbildung 6.10: Entwicklung der Größe des emittierten Elektronenstroms: a) 375-nm-UV-LED, optische Leistung 2 mW; b) 365-nm-UV-LED, optische Leistung 30 mW; c) 365-nm-UV-LED, optische Leistung 30 mW, schneller als 5 nm/s aufgedampfte Samariumemitterschicht; d) 365-nm-UV-LED, optische Leistung 120 mW; e) 365-nm-UV-LED, optische Leistung 120 mW, 1-0-0-Siliziumsubstrat.

Abbildung 6.11: Relative Emissivität der Samariumemitterschichten in Abhängigkeit vom Druck in der Messkammer.

Abbildung 6.12: Berechnete Elektronenaustrittswahrscheinlichkeit als Funktion der Anregungsphotonenwellenlänge. Austrittsarbeit der aufgedampften Sm-Schichten ist als Referenz angegeben.

Abbildung 6.13: REM-Analyse der aufgedampften Samariumschicht. a und b: Sicht von oben in verschiedenen Vergrößerungen; c: gebrochene Schicht, Sicht von der Seite; d: 3D-Darstellung der Schichtstruktur, die Welligkeit der Oberfläche ist gut erkennbar (mit Dank an Hrn. Dr.-Ing. Klaus Kallis, TU Dortmund, Lehrstuhl für Intelligente Mikrosysteme).

Abbildung 6.14: EDX-Spektrum der aufgedampften Samariumschicht. Die Elektronenstrahlenergie beträgt 10 keV (mit Dank an Hrn. Dr. Detlef Faßhauer, Institut für Qualitätssicherung und angewandte Schadensanalyse GmbH).

Abbildung 6.15: EDX-Spektrum der aufgedampften Samariumschicht. Die Elektronenstrahlenergie beträgt 2 keV (mit Dank an Hrn. Dr. Detlef Faßhauer, Institut für Qualitätssicherung und angewandte Schadensanalyse GmbH).

Abbildung 6.16: UPS-Spektrum der aufgedampften Samariumschicht. Unten ist der Bereich des Fermi-Niveaus (definiert die Energie der schnellen Elektronen) vergrößert dargestellt (mit Dank an Hrn. Dr. Dirk Lützenkirchen-Hecht, Bergische Universität Wuppertal, Fachbereich C- Abteilung Physik).

Abbildung 6.17: UPS-Spektrum der aufgedampften Yttriumschicht (mit Dank an Hrn. Dr. Dirk Lützenkirchen-Hecht, Bergische Universität Wuppertal, Fachbereich C- Abteilung Physik).

Abbildung 6.18: XPS-Spektrum der aufgedampften Samariumschicht (mit Dank an Hrn. Prof. Victor Fuenzalida, Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Fisicas y Matematicas).

Abbildung 6.19: Verschiebung des Samariumpeaks als Folge der Argonreinigung (mit Dank an Hrn. Prof. Victor Fuenzalida, Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Fisicas y Matematicas).

Abbildung 6.20: Verschiebung des Sauerstoffpeaks als Folge der Argonreinigung (mit Dank an Hrn. Prof. Victor Fuenzalida, Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Fisicas y Matematicas).

Abbildung 6.21: Transmission durch die auf dem Glassubstrat aufgedampfte 24 nm dicke Samariumschicht und durch das Glassubstrat als Funktion der Wellenlänge.

Abbildung 6.22: Änderung der Transmission durch die aufgedampfte Samariumschicht in Abhängigkeit von der Schichtdicke.

Abbildung 6.23: Größe des emittierten Elektronenstroms in Abhängigkeit von der Samariumemitterschichtdicke bei Bestrahlung von der Rückseite.

Abbildung 7.1: Aufbauvarianten der Gitter- bzw. Beschleunigungselektrode.

Abbildung 7.2: Summe der Ströme an der Beschleunigungs- und an der Fängerelektrode im Verhältnis zu dem emittierten Strom als Funktion der Beschleunigungsspannungsdifferenz.

Abbildung 7.3: Verhältnis des Stroms an der Fängerelektrode zu der Summe der Ströme an der Fängerelektrode und an der Beschleunigungselektrode als Funktion der Beschleunigungsspannungsdifferenz.

Abbildung 7.4: Verlauf des Ionisationsprozesses am Beispiel des Isopropanols.

Abbildung 7.5: Vergleich der Ionisation des Isopropanols und des Methanols.

Abbildung 7.6: Simulation der Verteilung der Äquipotentialflächen des elektrischen Feldes im Messsystem.

Abbildung 7.7: Effizienz der Ionisation des Isopropanols als Funktion der Beschleunigungsspannungsdifferenz.

Abbildung 7.8: Ionisation des Isopropanol mit verschiedenen Konzentrationen.

Abbildung 7.9: Abnahme des Ionisationsstroms über die Zeit (Der erste Messpunkt (0 Tage) entspricht dem Zeitpunkt 2 Stunden nach dem Schichtaufdampfen).

Abbildung 7.10: Ionisation des p-Xylols mit einer Konzentration von 790 ppm.

Literatur

- [1] J.R. Stetter, W.R. Penrose, S. Yao, "Sensors, Chemical Sensors, Electrochemical Sensors, and ECS", J. Electrochem. Soc., 150(2): S11-S16, 2003.
- [2] D. Kitzelmann, "Electro-chemical sensor for the detection of reducing gases, in particular carbon monoxide, hydrazine and hydrogen in air", US Patent 4,394,239, 1983.
- [3] H. Geistlinger, "Chemisorption effects on the thin-film conductivity", Surface Science 277: 429-441, 1992.
- [4] M.M. Burgmair, "Einsatz von Metalloxiden in Gas Sensoren", Diss. Universität der Bundeswehr, München, 2003.
- [5] H. Bai and G. Shi, "Gas Sensors Based on Conducting Polymers", Sensors, 7(3): 267-307, 2007.
- [6] M. Gerarda, A. Chaubeyb, B.D. Malhotrab, "Application of conducting polymers to biosensors", Biosensors and Bioelectronics, 17(5): 345-359, 2002.
- [7] J.M. Slater, J. Paynter, E.J. Watt "Multi-layer conducting polymer gas sensor arrays for olfactory sensing", Analyst, 118(4): 379-384, 1993.
- [8] M. Bonnet, "Phthalocyanime-based field-effect transistor as gas sensors", Anal. Bioanal. Chem., 384: 366-373, 2006.
- [9] I. Eisle, T. Doll, M. Bugmair, "Low power gas detection with FET sensors", Sens. and Act. B, 78: 9-25, 2001.
- [10] Y. Sadaoka, Y. Sakai, Y. Murata, " Optical humidity and ammonia gas sensors using Reichardt's dye-polymer composites", Talanta, 39(12): 1675-1679, 1992.
- [11] S. Shiokawa, J. Kondoh, " Surface Acoustic Wave Sensors", Japanese Journal of Applied Physics, 43(5B): 2799, 2004.
- [12] A. Pohl, "A review of wireless SAW sensors", Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control, IEEE Transactions on, 47(2): 317-332, 2000.
- [13] E. Udd, W. B. Spillman Jr., " Fiber Optic Sensors: An Introduction for Engineers and Scientists, Second Edition", John Wiley & Sons, 1991.
- [14] B.C. Muñoz, G. Steinthal, S. Sunshine, "Conductive polymer-carbon black composites-based sensor arrays for use in an electronic nose", Sensor Review, 19(4): 300-305, 1999.

- [15] M.A. Ryan, A.V. Shevade, H. Zhou, M.L. Homer "Polymer–Carbon Black Composite Sensors in an Electronic Nose for Air-Quality Monitoring", *MRS Bulletin*, 29: 714-719, 2004.
- [16] H.T. Nagle, R. Gutierrez-Osuna, S.S. Schiffman, "The how and why of electronic noses", *Spectrum, IEEE*, 35(9): 22-31, 1998.
- [17] J. Polo, E. Llobet, X. Vilanova, J. Brezmes, X. Correig, "SPICE model for quartz crystal microbalance gas sensors", *Electronics Letters*, 35(10): 772-773, 1999.
- [18] K. Arshak, E. Moore, G.M. Lyons, J. Harris, S. Clifford, "A review of gas sensors employed in electronic nose applications", *Sensor Review*, 24(2): 181-198, 2004.
- [19] E. Scorsone, A.M. Pisanelli, K.C. Persaud, "Development of an electronic nose for fire detection", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 116(1–2): 55–61, 2006.
- [20] M. Aleixandre, J. Lozano, J. Gutiérrez, I. Sayago, M.J. Fernández, M.C. Horrillo, "Portable e-nose to classify different kinds of wine", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 131(1): 71–76 (2008).
- [21] J. J. Thomson, "Rays of positive electricity and their application to chemical analysis", Longmans, Green and Co., London, 1913.
- [22] H. Kienitz, F. Aulinger, "Massenspektrometrie", Verl. Chemie, Weinheim, 1968.
- [23] W. Paul, H. Steinwedel, "Ein neues Massenspektrometer ohne Magnetfeld", *Zeitschrift für Naturforschung A* 8: 448–450, 1953.
- [24] W. Paul, H.P. Reinhard, U. von Zahn, "Das elektrische Massenfilter als Massenspektrometer und Isotopentrenner", *Zeitschrift für Physik*, 152(2): 143-182, 1958.
- [25] R.E. March, R.J. Hughes, "Quadrupole Storage Mass Spectrometry", Wiley, New York, 1989.
- [26] G. A. Eiceman, Z. Karpas, "Ion mobility spectrometry", Taylor & Francis, Boca Raton, Fla., 2. edition, 2005.
- [27] A. Schumann, "Untersuchungen zur Leistungsfähigkeit der Ionenmobilitätsspektrometrie als Detektionsverfahren für flüchtige Thermolyseprodukte bei der Entstehung von Bränden", Diss. Gerhard-Mercator-Universität-Duisburg, 2001.
- [28] M.H. Gey, "Instrumentelle Analytik und Bioanalytik: Biosubstanzen, Trennmethode, Strukturanalytik, Applikationen", Springer-Lehrbuch. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2. edition, 2008.
- [29] J. Stach, "Ionenmobilitätsspektrometrie - Grundlagen und Applikationen", Vol. 16 of *Analytiker Taschenbuch*, Springer-Verlag, Berlin, 1997.

- [30] F.H. Field, J.L. Franklin, "Electron impact phenoma and the properties of gaseous ions", Vol. 1, Academic Press, New York, 1957.
- [31] K. Biemann, "Mass Spectrometry, Organic Chemical Applications", McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, 1962.
- [32] U. Boesl, H.J. Neusser, E.W. Schlag, "Multi-photon ionization in the mass spectrometry of polyatomic molecules: Cross sections", *Chemical Physics*, 55(2): 193–204, 1981.
- [33] H.M. McNair, J.M. Miller, "Basic Gas Chromatography, Second Edition, John Wiley & Sons, Inc., Chichester and New York, 2009.
- [34] W. Jennings, E. Mittlefehldt, P. Strempel, "Analytical Gas Chromatography", Second Edition, Academic Press, San Diego, 1997.
- [35] J. R. Conder, C.L. Young, "Physicochemical measurement by gas chromatography", John Wiley & Sons, Inc., Chichester and New York, 1979.
- [36] C. Oberhüttinger, A. Langmeier, H. Oberpriller, M. Kessler, J. Goebel, G. Müller, "Hydrocarbon detection using laser ion mobility spectrometry", *International Journal for IMS*, 12(1): 23-32, 2009.
- [37] J.S. Becker, H.-J. Dietze, "Laser ionization mass spectrometry in inorganic trace analysis", *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 344(3): 69-86, 1992.
- [38] L. Kolaitis, D.M. Lubman, "Atmospheric pressure ionization mass spectrometry with laser-produced ions", *Anal. Chem.*, 58 (9): 1993–2001, 1986.
- [39] A.N. Freedman, "The photoionization detector: Theory, performance and application as a low-level monitor of oil vapour", *Journal of Chromatography A*, 190(2): 263–273, 1980.
- [40] J.E. Lovelock, "A sensitive detector for gas chromatography", *Journal of Chromatography A*, 1:35–46, 1958.
- [41] J. Sevcík, "Detectors in gas chromatography", Vol. 4 of *Journal of Chromatography Library*, Elsevier Scientific Pub. Co, Amsterdam, New York, 1976.
- [42] J.N. Driscoll, "Evaluation of a new photoionization detector for organic compounds", *Journal of Chromatography A*, 134(1): 49–55, 1977.
- [43] A. Byrne, D.S. Hilbert, "Readings on color: The Science of Color", A Bradford book, MIT Press, Cambridge, Mass., 1997.
- [44] C. Emmel, "Umgang mit PIDs zur Gefahrstoff-Überwachung auf Baustellen - Möglichkeiten, Fehlerbeschreibungen und Hilfestellungen", *Tiefbau*, 114(2): 70–75, 2002.

- [45] Ansyco Analytische Systeme und Komponenten GmbH. Fehlerquellen bei Photoionisationsdetektoren (PIDs): Wasserdampf- Querempfindlichkeit, Kohlenwasserstoff-Kontamination, <http://www.ansyco.de/CMS/frontend/media/pdf/Technische-Information.pdf>, 19.01.2004.
- [46] C.M. Zimmer, "Nanostrukturierter Photoelektronenemitter auf LaB₆-Basis für atmosphärische Ionisations-Gassensorik", Diss. Ruhr-Universität Bochum, 2011.
- [47] G. Zschornack, "Handbook of X-Ray Data", Springer, Berlin, 2007.
- [48] W. Heitler, "The Quantum Theory of Radiation", Clarendon Press, Oxford, 1954.
- [49] B.K. Agarwal "X-Ray Spectroscopy", 2nd edition, Springer, Berlin-Heidelberg-New York, 1991.
- [50] J.H. Hubbell, "Electron positron pair production by photons: A historical overview", Radiation Physics and Chemistry, 75 (6): 614–623, 2006.
- [51] M. Stobbe, Ann. Phys. 7, 661, 1930.
- [52] Z.G. Pinsker, "Dynamical Scattering of X-Rays in Crystals", Springer, Berlin-Heidelberg-New York, 1978.
- [53] A. Einstein, „Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt“, Ann. Phys., 322(6): 132–148, 1905.
- [54] R. Paucksch, „Ein- und Zwei-Photon-Photoemissionsspektroskopie von Oberflächenzuständen an Ni(111)“, Dissertation, Universität-Gesamthochschule Essen, 2000.
- [55] S. Hüfner, „Photoelectron Spectroscopy“, Springer, Berlin, 1995.
- [56] R. Courths and S. Hüfner, “Photoemission experiments on copper”, Physics Reports, 112(2): 53–171, 1984.
- [57] C. Berglund, W. E. Spicer, “Photoemission studies of copper and silver: Theory”, Physical Review, 136(4A): A1030–A1044, 1964.
- [58] H. Lüth, "Surfaces and Interfaces of Solid Materials", Springer Verlag, Berlin, 1995.
- [59] M. Cardona, L. Ley, “Photoemission in solids”, vol. 26 of Topics in applied physics., Springer, Berlin, 1978.
- [60] M. P. Seah, W. A. Dench, "Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids", Surface and Interface Analysis, 1(1): 2–11, 1979.
- [61] J.J. Velasco-Vélez, "Modelling of electrically controlled nanofilm gas sensors", Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, 2010.

- [62] K. Oura, V.G. Lifshits, A.A. Saranin, A.V. Zotov, M. Katayama, "Surface Science: An Introduction", Berlin, Springer, 2003.
- [63] R. Steudel, I. Krossing, "Chemie der Nichtmetalle: Von Struktur und Bindung zur Anwendung", de Gruyter Lehrbuch, 3 Auflage, de Gruyter, Berlin, 2008.
- [64] K. Hauffe, S.R. Morrison, "Adsorption: Eine Einführung in die Probleme der Adsorption", Walter de Gruyter, 1974.
- [65] S.G. Davison, K.W. Sulston, "Green function theory of chemisorption", Springer, Dordrecht, 2006.
- [66] O. Hellwig, "Oxidation of Epitaxial Nb(110) Films: Oxygen Dissolution and Oxide Formation", Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, 2000.
- [67] C. Wagner, "Beitrag zur Theorie des Anlaufvorgangs", Zeitschrift für physikalische Chemie, B 21: 25–41, 1933.
- [68] C. Wagner, K. Grünwald, "Beitrag zur Theorie des Anlaufvorgangs iii", Zeitschrift für physikalische Chemie, B 40: 455–475, 1938.
- [69] F. Morin, G. Beranger, P. Lacombe, "Limits of application for wagner's oxidation theory", Oxidation of Metals, 4(1): 51–62, 1972.
- [70] A. Atkinson, "Transport processes during the growth of oxide films at elevated temperature", Rev. Mod. Phys., 57(2): 437–470, 1985.
- [71] N. F. Mott, "A theory of the formation of protective oxide films on metals", Trans. Faraday Soc., 35: 1175–1177, 1939.
- [72] N. F. Mott, "The theory of the formation of protective oxide films on metals ii", Trans. Faraday Soc., 35: 472–483, 1940.
- [73] N. F. Mott, "The theory of the formation of protective oxide films on metals iii", Trans. Faraday Soc., 43: 429–434, 1947.
- [74] N. Cabrera and N. F. Mott, "Theory of the oxidation of metals", Reports on Progress in Physics, 12(1): 163, 1949.
- [75] A. T. Fromhold, Jr., "Theory of Metal Oxidation", Series Defects in Crystalline Solids, Vol. 9 and 12, North Holland Publishing Company, Amsterdam, 1976.
- [76] A. Sommerfeld, "Zur elektronentheorie der metalle auf grund der fermischen statistik", Zeitschrift für Physik A, Hadrons and Nuclei, 47(1): 1–32, 1928.
- [77] J.G. Simmons, "Low-voltage current-voltage relationship of tunnel junctions", Journal Appl. Phys., 34(1): 238–239, 1963.
- [78] R. Wolf, "Aufbau und Test einer elektrostatischen Ionenstrahlfalle", Diplomarbeit, Ernst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald, 2008.

- [79] D. Halliday, R. Resnick, J. Walker, "Physik", Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
- [80] M. von Ardenne, "Effekte der Physik und ihre Anwendungen", 3. edition, Deutsch, Frankfurt am Main, 2005.
- [81] W. Lotz, "An Empirical Formula for the Electron-Impact Ionization Cross-Section", Zeitschrift für Physik, 206: 205--211, 1967.
- [82] M. Henzler, W. Göpel, "Oberflächenphysik des Festkörpers", Teubner-Studienbücher Physik, 2. edition, Teubner, Stuttgart, 1994.
- [83] S.G. Jennings, "The mean free path in air", J. Aerosol Sci., 19(2): 159-166, 1988.
- [84] "Model 4200-SCS Semiconductor Characterization System", User's Manual, Keithley Instruments, Inc., Cleveland, 2011.
- [85] A. Rich, "Shielding and Guarding: How to Exclude Interference-Type Noise; What to Do and Why to Do It - A Rational Approach", Application Note-347.
- [86] R. Lerch, "Elektrische Messtechnik: Analoge, Digitale und Computergestützte Verfahren", 5. Auflage, Springer Verlag, Berlin, 2010.
- [87] "Optimizing Low Current Measurements with the Model 4200-SCS Semiconductor Characterization System", Keithley Application Note Series, Number 2959, 2008.
- [88] http://th-led.en.alibaba.com/product/409441204-209694962/Deep_UV280nm_Led.html (27.05.2012).
- [89] http://shop.imm-photonics.eu/veyton_4012/media/files_public/onuvcuedv/P8D237_PowerUVLED375_Jan08.pdf (27.05.2012).
- [90] V. S. Fomenko, "Emission properties of materials", Naukova Dumka, Kiev, 1970.
- [91] Persönliche Empfehlung des Herrn Dr. Jürgen Schubert und Herrn Willi Zander von Peter Grünberg Institut (PGI-9), Forschungszentrum Jülich.
- [92] E. Riedel, "Anorganische Chemie", 6. Auflage, Gruyter Verlag, Berlin, 2004.
- [93] J. E. Huheey, "Anorganische Chemie", Gryter Verlag, Berlin, 1988.
- [94] N.N. Greenwood, A. Earnshaw, "Chemie der Elemente", VHC Verlag, Weinheim, 1990.
- [95] R. Kassing, "Lehrbuch der Experimentalphysik", Gruyter Verlag, Berlin, 2005.
- [96] N. Cabrera, N.F. Mott, "Theory of the oxidation of metals", Reports on Progress in Physics, 12(1): 163, 1949.
- [97] S. Mäder, "Herstellung und Untersuchung von Nanofilm-Sauerstoffsensoren", Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, 2011.

- [98] B. Kjornrattanawanich, D.L. Windt, J.F. Seely, " Optical constants determination of samarium, holmium, and erbium in the 1.5-850 eV spectral range using a transmittance method", *Applied Optics*, 49(31): 6006-6013, 2010.
- [99] Y.V. Knyazev, M.M. Noskov, " The optical properties of rare earth metals", *Physica Status Solidi (b)*, 80(1): 11–29, 1977.
- [100] X.A. Cao, " Temperature-dependent electroluminescence of AlGaIn-based UV LEDs", *Electron Device Letters, IEEE*, 27(5): 329-331, 2006.
- [101] F. Bosnjakovic, K.F. Knoche, " Technische Thermodynamik II", Teil 2, Steinkopff-Verlag, Darmstadt, 1997.
- [102] R. Courths, S. Hüfner, "Photoemission experiments on copper", *Physics Reports*, 112(2): 53–171, 1984.
- [103] M. P. Seah, W. A. Dench, "Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids", *Surf. Interface Anal.*, 1(1): 2-11, 1979.
- [104] F. Reinert, S. Hüfner, " Photoemission spectroscopy—from early days to recent applications", *New Journal of Physics* 7, 97, 2005.
- [105] NIST X-Ray Photoelectron Spectroscopy Database: Version 4.0.
- [106] <http://www.comsol.com> (27.05.2012).
- [107] Richtlinie 2000/69/EG, in nationales Recht umgesetzt durch 22. BImSchV
- [108] S.G. Lias, "Ionization Energy Evaluation" in NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, Eds. P.J. Linstrom and W.G. Mallard, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899; <http://webbook.nist.gov> (13.05.2012).
- [109] S. Blundell, K. Blundell, "Concepts in Modern Physics", Oxford University Press, Oxford, 2006.
- [110] R. H. Fowler und L. Nordheim, "Electron Emission in Intense Electric Fields", *Proc. Roy. Soc. London A* 119: 173-181, 1928.
- [111] "Keithley Low Level Measurements Handbook", 6th Edition, Keithley Instruments, Inc., Cleveland, 2004.
- [112] <http://webbook.nist.gov/chemistry/ie-ser.html> (16.03.2012).
- [113] http://www.ansyco.de/CMS/frontend/media/pdf/Technische-Information_d_AC_Ansprechfaktoren-bei-PIDs_2003-08.pdf (16.03.2012).

Publikationsliste

- [1] A. Kontschew, T. Haas, T. Doll, "Materials for electron and x-ray transmission of MEMS elements", Proceedings Engineering of Functional Interfaces (EnFI), Marburg (Germany), 2010.
- [2] T. Doll, S. Stegmeier, J.J. Velasco-Velez, A. Kontchev, T. Haas, R. Pohle and M. Fleischer, "Work function redeout of soft matter in chemosensors", proceedings of SOCHIFI XVII, pp. 23, Pucón (Chile), 2010.
- [3] A. Kontschew, T. Haas, D. Lützenkirchen-Hecht, U. Hilleringmann, T. Doll, " Investigation of the air-stable materials for use as photoemitters", Proceedings Engineering of Functional Interfaces (EnFI), Linz (Austria), 2011.
- [4] T. Haas, A. Kontschew, C. Zimmer, R. Krage, T. Doll, "Nanofunctional Electron Photo Ionization Detector", Eurosensors XXV, Athen, 2011.
- [5] A. Kontschew, J.J. Velasco-Velez, T. Haas, G. Urban, U. Reich, T. Doll, "Guiding Bead-Target Complexes in Microfluidic Systems by Quadrupole Fields", Eurosensors XXV, Athen, 2011.
- [6] A. Kontschew, T. Haas, U. Hilleringmann and T. Doll, " Atmospheric gas photo electron ionisation with use of the thin electron emitter films", Proceedings Engineering of Functional Interfaces (EnFI), Zweibrücken (Germany), 2012.

Anhang A:

Ionisierungsenergien der gasförmigen Stoffe [nach 112, 113]

Kohlenwasserstoffe

Stoffname	Formel	IP, eV	PID 10,6 eV	PID 11,7 eV
Methan	CH ₄	12,6		
Acetylen	C ₂ H ₂	11,4	X	
Ethylen	C ₂ H ₄	10,5	X	X
Ethan	C ₂ H ₆	11,5	X	
Allen	C ₃ H ₄	10,2	X	X
Propin	C ₃ H ₄	10,4	X	X
Propen	C ₃ H ₆	9,7	X	X
Cyclopropan	C ₃ H ₆	10,1	X	X
Propan	C ₃ H ₈	11,1	X	
Butadien-1	C ₄ H ₆	9,1	X	X
Butin-1	C ₄ H ₆	10,2	X	X
Buten-1	C ₄ H ₈	9,6	X	X
Buten-2	C ₄ H ₈	9,1	X	X
Isobuten	C ₄ H ₈	9,2	X	X
n-,i-Butan	C ₄ H ₁₀	10,6	X	X
Cyclopentadien	C ₅ H ₆	9	X	X
Pentadien-1,3	C ₅ H ₈	8,7	X	X
Isopren	C ₅ H ₈	8,8	X	X
Penten-1	C ₅ H ₁₀	9,5	X	X
3-Methylbuten-1	C ₅ H ₁₀	9,5	X	X
Cyclopentan	C ₅ H ₁₀	10,5	X	X
n-,i-Pentan	C ₅ H ₁₂	10,35	X	X
Benzol	C ₆ H ₆	9,2	X	X
1-Methylpentadien	C ₆ H ₈	8,4	X	X
Cyclohexen	C ₆ H ₁₀	8,7	X	X
Hexen-1	C ₆ H ₁₂	9,45	X	X
2,3-Dimethylbuten-2	C ₆ H ₁₂	8,3	X	X
Toluol	C ₇ H ₈	8,8	X	X
n-Heptan	C ₇ H ₁₆	9,9	X	X
Styrol	C ₈ H ₈	8,5	X	X
Ethylbenzol	C ₈ H ₁₀	8,8	X	X
o-,m-Xylol	C ₈ H ₁₀	8,6	X	X
p-Xylol	C ₈ H ₁₀	8,45	X	X
i-Oktan	C ₈ H ₁₈	9,9	X	X
Inden	C ₉ H ₈	8,8	X	X
n-,i-Propylbenzol	C ₉ H ₁₂	8,7	X	X
1,3,5-Trimethylbenzol	C ₉ H ₁₂	8,4	X	X
Naphtalin	C ₁₀ H ₈	8,1	X	X
Biphenyl	C ₁₂ H ₁₀	8,3	X	X

C-H-Br

<i>Stoffname</i>	<i>Formel</i>	<i>IP, eV</i>	<i>PID 10,6 eV</i>	<i>PID 11,7 eV</i>
Methylbromid	CH ₃ Br	10,5	X	X
Vinylbromid	C ₂ H ₃ Br	9,8	X	X
Ethylbromid	C ₂ H ₅ Br	10,3	X	X
1-Brompropen	C ₃ H ₅ Br	9,3	X	X
1-Brompropan	C ₃ H ₇ Br	10,2	X	X
1-Bromputan	C ₄ H ₉ Br	10,1	X	X
Brombenzol	C ₆ H ₅ Br	9	X	X
o-,m-Bromtoluol	C ₇ H ₇ Br	8,8	X	X
Dibrommethan	CH ₂ Br ₂	10,5	X	X
Dibrommethen	C ₂ H ₂ Br ₂	9,45	X	X
1,1-Dibrommethan	C ₂ H ₄ Br ₂	10,2	X	X
1,3Dibrompropan	C ₃ H ₅ Br ₂	10,1	X	X
Bromoform	CHBr ₃	10,5	X	X

C-H-Br-Cl

<i>Stoffname</i>	<i>Formel</i>	<i>IP, eV</i>	<i>PID 10,6 eV</i>	<i>PID 11,7 eV</i>
Brom-Chlormethan	CH ₂ BrCl	10,8	X	
Brom-Dichlormethan	CHBrCl	10,6	X	X

C-H-Br-F

<i>Stoffname</i>	<i>Formel</i>	<i>IP, eV</i>	<i>PID 10,6 eV</i>	<i>PID 11,7 eV</i>
1,2-Dibrom-2,2-Difluore	C ₂ H ₂ Br ₂ F ₂	10,8	X	
Freon	CBrF ₃	11,9	X	

C-H-Br-N-O

<i>Stoffname</i>	<i>Formel</i>	<i>IP, eV</i>	<i>PID 10,6 eV</i>	<i>PID 11,7 eV</i>
Bromcyan	BrCN	11,95	X	
Acetylbromid	CH ₃ COBr	10,55	X	X

C-H-Cl

<i>Stoffname</i>	<i>Formel</i>	<i>IP, eV</i>	<i>PID 10,6 eV</i>	<i>PID 11,7 eV</i>
Methylchlorid	CH ₃ Cl	11,3	X	
Vinylchlorid	C ₂ H ₃ Cl	10	X	X
Chlorethan	C ₂ H ₅ Cl	11	X	
1-Chlorpropan	C ₃ H ₇ Cl	10,8	X	
Chlorbenzol	C ₆ H ₅ Cl	9,1	X	X
Chlortoluol	C ₇ H ₇ Cl	8,8	X	X
Dichlormethan	CH ₂ Cl ₂	11,35	X	
1,2-Dichlorethen	C ₂ H ₂ Cl ₂	9,65	X	X
1,2-Dichlorethan	C ₂ H ₄ Cl ₂	11,1	X	
1,2-Dichlorpropan	C ₃ H ₆ Cl ₂	10,9	X	
Chloroform	CHCl ₃	11,4	X	
Trichlorethen	C ₂ HCl ₃	9,45	X	X
1,1;1-Trichlorethan	C ₂ H ₃ Cl ₃	11,25	X	
Tetrachlorkohlerstoff	CCl ₄	11,5	X	
1,1;2,2-Tetrachlorethan	C ₂ H ₂ Cl ₄	11,1	X	

Tetrachlorethen	C ₂ Cl ₄	9,3	X	X
-----------------	--------------------------------	-----	---	---

C-H-Cl-F

Stoffname	Formel	IP, eV	PID 10,6 eV	PID 11,7 eV
Chlor-Fluorethen	C ₂ H ₂ ClF	9,9	X	X
Freon 22	CHClF ₂	12,45		
Chlordifluorethen	C ₂ HClF ₂	9,9	X	X
1-Chlor-1,1-Difluorethan	C ₂ H ₃ ClF ₂	12		
Freon 13	CClF ₃	12,9		
Chlortriflzoreten	C ₂ ClF ₃	10,4	X	X
Freon 21	CHCl ₂ F	12,4		
Freon 12	CCl ₂ F ₂	12,3		
Freon 11	CCl ₃ F	11,8		
1;1,1-Trichlortrifluorethan	C ₂ Cl ₃ F ₃	11,8		
1;1,2-Trichlor-(Freon 113)	C ₂ Cl ₃ F ₃	12		
1,2;2-Trifluorethan	C ₂ Cl ₃ F ₃	12		

C-H-Cl-N

Stoffname	Formel	IP, eV	PID 10,6 eV	PID 11,7 eV
Chlocyan	ClCN	12,5		

C-H-Cl-O

Stoffname	Formel	IP, eV	PID 10,6 eV	PID 11,7 eV
Acetylchlorid	CH ₃ COCl	11	X	
Chloraceton	C ₃ H ₅ OCl	10	X	X
Benzoylchlorid	C ₇ H ₅ ClO	9,7	X	X

C-H-F

Stoffname	Formel	IP, eV	PID 10,6 eV	PID 11,7 eV
Methylfluorid	C	H3F	12,85	eV
Fluoreten	C ₂ H ₃ F	10,4	X	X
Fluorbenzol	C ₆ H ₅ F	9,2	X	X
Trifluorethen	C ₂ HF ₃	10,1	X	X
Tetrafluorethen	C ₂ F ₄	10,2	X	X

C-H-J

Stoffname	Formel	IP, eV	PID 10,6 eV	PID 11,7 eV
Methyljodid	CH ₃ J	9,5	X	X
Ethyljodid	C ₂ H ₅ J	9,3	X	X
Jodbenzol	C ₆ H ₅ J	8,7	X	X
Dijodmethan	CH ₂ J ₂	9,3	X	X

C-H-N

Stoffname	Formel	IP, eV	PID 10,6 eV	PID 11,7 eV
Blausäure	HCN	13,1		
Methylamin	CH ₃ NH ₂	9	X	X
Acetonitril	CH ₃ CN	12,2		
Ethylamin	C ₂ H ₅ NH ₂	9,8	X	X

Acrylnitril	C_2H_3CN	10,9	X	
Trimethylamin	$(CH_3)_3NH_2$	7,8	X	X
Pyridin	C_5H_5N	9,3	X	X
Anilin	$C_6H_5NH_2$	7,7	X	X
Cyclohexylamin	$C_6H_{11}NH_2$	8,9	X	X
Triethylamin	$(C_2H_5)_3N$	7,5	X	X
Benzonitril	C_6H_5CN	9,7	X	X
Diazomethan	CH_2N_2	9	X	X
Methylhydrazin	CH_3NHNH_2	8	X	X

C-H-N-O

Stoffname	Formel	IP, eV	PID 10,6 eV	PID 11,7 eV
Formamid	$HCONH_2$	10,25	X	X
Acetamid	CH_3CONH_2	9,8	X	X
DMF	$HCON(CH_3)_2$	9,1	X	X
Phenylisocyanat	C_6H_5NCO	8,8	X	X
Acetanilid	C_6H_5NO	8,4	X	X
Nitromethan	CH_3NO_2	11,1	X	
Nitrobenzol	$C_6H_5NO_2$	9,9	X	X
Nitrotoluol	$C_7H_7NO_2$	9,8	X	X

C-H-O

Stoffname	Formel	IP, eV	PID 10,6 eV	PID 11,7 eV
Formaldehyd	CH_2O	10,9	X	
Methanol	CH_3OH	10,8	X	
Acetaldehyd	CH_3CHO	10,2	X	X
Ethylenoxid	C_2H_4O	10,6	X	X
Ethanol	C_2H_5OH	10,5	X	X
Dimethylether	C_2H_6O	10	X	X
Acrolein	C_3H_4O	10,1	X	X
Propanol	C_3H_6O	10	X	X
Aceton	C_3H_6O	9,7	X	X
Allylalkohol	C_3H_6OH	9,7	X	X
Methylvinylether	C_3H_6O	8,9	X	X
Propylenoxid	C_3H_6O	10,2	X	X
Trioxan	C_3H_6O	9,7	X	X
n-Propanol	C_3H_7OH	10,1	X	X
i-Propanol (Isopropanol)	C_3H_7OH	10,15	X	X
Furan	C_4H_4O	8,9	X	X
n-Butyraldehyd	C_4H_8O	9,9	X	X
Butanon, MEK	C_4H_8O	9,5	X	X
THF	C_4H_8O	9,5	X	X
n-Butanol	C_4H_9OH	10	X	X
Diethylether	$C_4H_{10}O$	9,6	X	X
2-Methylfuran	C_5H_8O	8,4	X	X
Diethylketon	$C_5H_{10}O$	9,3	X	X
Phenol	C_6H_5OH	8,5	X	X
Cyclohexanon	$C_6H_{10}O$	9,1	X	X
Methylisobutylketon	$C_6H_{12}O$	9,3	X	X

Benzaldehyd	C ₇ H ₆ O	9,5	X	X
Benzylalkohol	C ₇ H ₇ OH	9,1	X	X
m-Kresol	C ₇ H ₈ O	8,5	X	X
Acetophenon	C ₈ H ₈ O	9,3	X	X
Ameisensäure	HCOOH	11,05	X	
Essigsäure	CH ₃ COOH	10,7	X	
Methylformiat	HCOOCH ₃	10,8	X	
Propionsäure	C ₂ H ₅ COOH	10,2	X	X
Ethylformiat	C ₃ H ₆ O ₂	10,6	X	X
Methylacetat	C ₃ H ₆ O ₂	10,3	X	X
Vinylacetat	C ₄ H ₆ O ₂	9,2	X	X
Ethylacetat	C ₄ H ₈ O ₂	10,1	X	X
p-Dioxan	C ₄ H ₈ O ₂	9,1	X	X
2-Furaldehyd	C ₅ H ₄ O ₂	9,2	X	X
Benzoessäure	C ₇ H ₆ O ₂	9,7	X	X

C-H-S

Stoffname	Formel	IP, eV	PID 10,6 eV	PID 11,7 eV
Methylsulfid	CH ₃ SH	9,4	X	X
Ethylsulfid	C ₂ H ₅ SH	9,3	X	X
Dimethylsulfid	C ₂ H ₆ S	8,7	X	X
Thiophen	C ₄ H ₄ S	8,9	X	X
Tetrahydrothiophen	C ₄ H ₈ S	8,6	X	X
Diethylsulfid	C ₄ H ₁₀ S	8,4	X	X
Dimthylsulfid	C ₂ H ₆ S ₂	8,5	X	X

C-H-N-S

Stoffname	Formel	IP, eV	PID 10,6 eV	PID 11,7 eV
Methylisothiocyanat	CH ₃ NCS	9,25	X	X
Methylthiocyanat	CH ₃ SCN	10,1	X	X
Thioharnstoff	CS(NH ₂) ₂	8,5	X	X
Phenylisothiocyanat	C ₆ H ₅ NCS	8,5	X	X

Anorganische Verbindungen

Stoffname	Formel	IP, eV	PID 10,6 eV	PID 11,7 eV
Wasserstoff	H ₂	15,4		
Brom	Br ₂	10,5	X	X
Bromwasserstoff	HBr	11,6	X	
Bromchlorid	BrCl	11,1	X	
Chlor	Cl ₂	11,5	X	
Chlorwasserstoff	HCl	12,7		
Fluor	F ₂	15,7		
Fluorwasserstoff	HF	15,8		
Jod	J ₂	9,3	X	X
Jodwasserstoff	HJ	10,4	X	X
Stickstoff	N ₂	15,6		
Ammoniak	NH ₃	10,2	X	X
Stickstofftrifluorid	NF ₃	13,2		
Hydrazin	N ₂ H ₄	9,9	X	X

Stickstoffmonoxid	NO	9,25	X	X
Stickstoffdioxid	NO ₂	9,8	X	X
Lachgas	N ₂ O	12,9		
Sauerstoff	O ₂	12,1		
Ozon	O ₃	12,3		
Wasserstoff	H ₂ O	12,6		
Wasserstoffperoxid	H ₂ O ₂	11,9		
Kohlenmonoxid	CO	14		
Kohlendioxid	CO ₂	13,8		
Schwefelkohlenstoff	CS ₂	13,8		
Schwefelwasserstoff	H ₂ S	10,4	X	X
Carbonylsulfid	COS	11,2	X	
Schwefeldioxid	SO ₂	12,3		

Metallhaltige Verbindungen

Stoffname	Formel	IP, eV	PID 10,6 eV	PID 11,7 eV
Arsin	AsH ₃	10	X	X
Chromhexacarbonyl	Cr(CO) ₆	8	X	X
Eisenpentacarbonyl	Fe(CO) ₅	8	X	X
Dimethylquecksilber	Hg(CH ₃) ₂	9	X	X
Nickelpentacarbonyl	Ni(CO) ₅	8,3	X	X
Phosphin	PH ₃	10	X	X
Phosphortrichlorid	PCl ₃	9,9	X	X
Bleitetramethyl	Pb(CH ₃) ₄	8	X	X
Antimonwasserstoff	SbH ₃	9,6	X	X
Selenwasserstoff	SeH ₂	9,9	X	X
Tetramethylsilan	Si(CH ₃) ₄	9,9	X	X
Trimethylchlorsilan	Si(CH ₃) ₃ Cl	10,6	X	X
Tetramethylzinn	Sn(CH ₃) ₄	8,25	X	X
Tellurwasserstoff	TeH ₂	9,1	X	X
Wolframhexacarbonyl	W(CO) ₆	8,2	X	X

Anhang B:

Austrittsarbeit von Elementen und Oxiden [90]

<i>Element</i>	<i>Symbol</i>	<i>Ordnungszahl</i>	<i>Austrittsarbeit, eV</i>	<i>Oxid</i>	<i>Austrittsarbeit, eV</i>
Lithium	Li	3	2,90		
Beryllium	Be	4	4,98	BeO	3,80
Bor	B	5	4,45	B ₂ O ₃	4,70
Kohlenstoff	C	6	5,00		
Natrium	Na	11	2,75		
Magnesium	Mg	12	3,66	MgO	3,55
Aluminium	Al	13	4,28	Al ₂ O ₃	3,80
Silicium	Si	14	4,85	SiO ₂	5,00
Kalium	K	19	2,30		
Calcium	Ca	20	2,87	CaO	2,50
Scandium	Sc	21	3,50	Sc ₂ O ₃	3,90
Titan	Ti	22	4,33	TiO ₂	3,70
Vanadium	V	23	4,30	V ₂ O ₅	4,50
Chrom	Cr	24	4,50		
Mangan	Mn	25	4,10		
Eisen	Fe	26	4,50	Fe ₂ O ₃	3,80
Kobalt	Co	27	5,00	Co ₂ O ₃	5,56
Nickel	Ni	28	5,15	NiO	4,30
Kupfer	Cu	29	4,65	Cu ₂ O	4,35
Zink	Zn	30	4,33	ZnO	4,40
Gallium	Ga	31	4,20	Rb ₂ O ₃	2,60
Germanium	Ge	32	5,00		
Arsen	As	33	3,75		
Selen	Se	34	5,90		
Rubidium	Rb	37	2,16		
Strontium	Sr	38	2,59	SrO	2,25
Yttrium	Y	39	3,10	Y ₂ O ₃	3,00
Zirkon(ium)	Zr	40	4,05	ZrO ₂	3,90
Niob	Nb	41	4,30		
Molybdän	Mo	42	4,60	MoO ₃	4,25
Technetium	Tc	43	4,88		
Ruthenium	Ru	44	4,71		
Rhodium	Rh	45	4,98		
Palladium	Pd	46	5,12		
Silber	Ag	47	4,26		
Cadmium	Cd	48	4,22		
Indium	In	49	4,12	In ₂ O ₃	4,80
Zinn	Sn	50	4,42		
Antimon	Sb	51	4,55		
Tellur	Te	52	4,95		
Jod(Iod)	I	53	5,41		
Cäsium	Cs	55	2,14	Cs ₂ O	0,70
Barium	Ba	56	2,70	BaO	1,65

<i>Element</i>	<i>Symbol</i>	<i>Ordnungszahl</i>	<i>Austrittsarbeit, eV</i>	<i>Oxid</i>	<i>Austrittsarbeit, eV</i>
Lanthan	La	57	3,50	La ₂ O ₃	2,80
Cer	Ce	58	2,90	CeO ₂	2,75
Praseodym	Pr	59	3,10	Pr ₆ O ₁₁	2,80
Neodym	Nd	60	3,20	Nd ₂ O ₃	2,30
Promethium	Pm	61	3,07	Pm ₂ O ₃	3,33
Samarium	Sm	62	2,70	Sm ₂ O ₃	2,80
Europium	Eu	63	2,50	Eu ₂ O ₃	2,60
Gadolinium	Gd	64	3,10	Gd ₂ O ₃	2,20
Terbium	Tb	65	3,00	Tb ₂ O ₃	2,30
Dysprosium	Dy	66	3,25	Dy ₂ O ₃	2,28
Holmium	Ho	67	3,22	Ho ₂ O ₃	2,40
Erbium	Er	68	3,25	Er ₂ O ₃	2,40
Thulium	Tm	69	3,12	Tm ₂ O ₃	3,27
Ytterbium	Yb	70	2,60	Yb ₂ O ₃	2,70
Lutetium	Lu	71	3,30	Lu ₂ O ₃	2,40
Hafnium	Hf	72	3,90	HfO ₂	3,60
Tantal	Ta	73	4,25	Ta ₂ O ₅	4,65
Wolfram	W	74	4,55	WO ₃	6,15
Rhenium	Re	75	4,96		
Osmium	Os	76	4,83		
Iridium	Ir	77	5,27		
Platin	Pt	78	5,65		
Gold	Au	79	5,10		
Quecksilber	Hg	80	4,49		
Thallium	Tl	81	3,84		
Blei	Pb	82	4,25		
Bismut	Bi	83	4,22		
Polonium	Po	84	4,80		
Francium	Fr	87	1,80		
Radium	Ra	88	3,20		
Actinium	Ac	89	2,70		
Thorium	Th	90	3,40	ThO ₂	2,80
Protactinium	Pa	91	3,30		
Uran	U	92	3,63	UO ₂	3,09

Anhang C:

Wellenlänge-Energie- , Energie-Wellenlänge-Umrechnung

Wellenlänge-Energie-Umrechnung	
<i>Wellenlänge, nm</i>	<i>Energie, eV</i>
200	6,20
205	6,05
210	5,90
215	5,77
220	5,64
225	5,51
230	5,39
235	5,28
240	5,17
245	5,06
250	4,96
255	4,86
260	4,77
265	4,68
270	4,59
275	4,51
280	4,43
285	4,35
290	4,28
295	4,20
300	4,13
305	4,07
310	4,00
315	3,94
320	3,87
325	3,81
330	3,76
335	3,70
340	3,65
345	3,59
350	3,54
355	3,49
360	3,44
365	3,40
370	3,35
375	3,31
380	3,26
385	3,22
390	3,18
395	3,14
400	3,10

Energie-Wellenlänge-Umrechnung	
<i>Energie, eV</i>	<i>Wellenlänge, nm</i>
2,0	619,9
2,1	590,4
2,2	563,6
2,3	539,1
2,4	516,6
2,5	495,9
2,6	476,9
2,7	459,2
2,8	442,8
2,9	427,5
3,0	413,3
3,1	399,9
3,2	387,5
3,3	375,7
3,4	364,7
3,5	354,2
3,6	344,4
3,7	335,1
3,8	326,3
3,9	317,9
4,0	310,0
4,1	302,4
4,2	295,2
4,3	288,3
4,4	281,8
4,5	275,5
4,6	269,5
4,7	263,8
4,8	258,3
4,9	253,0
5,0	248,0
5,1	243,1
5,2	238,4
5,3	233,9
5,4	229,6
5,5	225,4
5,6	221,4
5,7	217,5
5,8	213,8
5,9	210,1
6,0	206,6

Wellenlänge-Energie-Umrechnung

<i>Wellenlänge, nm</i>	<i>Energie, eV</i>
405	3,06
410	3,02
415	2,99
420	2,95
425	2,92
430	2,88
435	2,85
440	2,82
445	2,79
450	2,76
455	2,72
460	2,70
465	2,67
470	2,64
475	2,61
480	2,58
485	2,56
490	2,53
495	2,50
500	2,48
505	2,46
510	2,43
515	2,41
520	2,38
525	2,36
530	2,34
535	2,32
540	2,30
545	2,27
550	2,25
555	2,23
560	2,21
565	2,19
570	2,18
575	2,16
580	2,14
585	2,12
590	2,10
595	2,08
600	2,07
605	2,05
610	2,03
615	2,02
620	2,00
625	1,98
630	1,97
635	1,95
640	1,94

Energie-Wellenlänge-Umrechnung

<i>Energie, eV</i>	<i>Wellenlänge, nm</i>
6,1	203,3
6,2	200,0
6,3	196,8
6,4	193,7
6,5	190,7
6,6	187,9
6,7	185,1
6,8	182,3
6,9	179,7
7,0	177,1
7,1	174,6
7,2	172,2
7,3	169,8
7,4	167,5
7,5	165,3
7,6	163,1
7,7	161,0
7,8	159,0
7,9	156,9
8,0	155,0
8,1	153,1
8,2	151,2
8,3	149,4
8,4	147,6
8,5	145,9
8,6	144,2
8,7	142,5
8,8	140,9
8,9	139,3
9,0	137,8
9,1	136,2
9,2	134,8
9,3	133,3
9,4	131,9
9,5	130,5
9,6	129,2
9,7	127,8
9,8	126,5
9,9	125,2
10,0	124,0
10,1	122,8
10,2	121,6
10,3	120,4
10,4	119,2
10,5	118,1
10,6	117,0
10,7	115,9
10,8	114,8

Wellenlänge-Energie-Umrechnung

<i>Wellenlänge, nm</i>	<i>Energie, eV</i>
645	1,92
650	1,91
655	1,89
660	1,88
665	1,86
670	1,85
675	1,84
680	1,82
685	1,81
690	1,80
695	1,78
700	1,77
705	1,76
710	1,75
715	1,73
720	1,72
725	1,71
730	1,70
735	1,69
740	1,68
745	1,66
750	1,65
755	1,64
760	1,63
765	1,62
770	1,61
775	1,60
780	1,59
785	1,58
790	1,57
795	1,56
800	1,55

Energie-Wellenlänge-Umrechnung

<i>Energie, eV</i>	<i>Wellenlänge, nm</i>
10,9	113,7
11,0	112,7
11,1	111,7
11,2	110,7
11,3	109,7
11,4	108,8
11,5	107,8
11,6	106,9
11,7	106,0
11,8	105,1
11,9	104,2
12,0	103,3
12,1	102,5
12,2	101,6
12,3	100,8
12,4	100,0
12,5	99,2
12,6	98,4
12,7	97,6
12,8	96,9
12,9	96,1
13,0	95,4
13,1	94,6
13,2	93,9
13,3	93,2
13,4	92,5
13,5	91,8
13,6	91,2
13,7	90,5
13,8	89,8
13,9	89,2
14,0	88,6