

Herstellung von Einzelelektronensystemen durch Strukturierung und Manipulation mit dem Rasterkraftmikroskop

Diplomarbeit
zur Erlangung des akademischen Grades eines
Diplomphysikers

vorgelegt von
Do Quoc Thai

Durchgeführt an der
Fakultät für Naturwissenschaften
der
Gerhard Mercator Universität Duisburg
Institut
für
Physik
am Lehrstuhl von
Prof. Dr. A. Lorke

Duisburg, im Juli 2002

Zusammenfassung

In dieser Diplomarbeit werden mit dem Rasterkraftmikroskop (AFM)¹ nanoskopische elektronische Strukturen mittels direkter Strukturierung und anschließender Manipulation von Nanopartikeln hergestellt und untersucht. Im Gegensatz zu früheren Veröffentlichungen werden hier beide Methoden kombiniert, um Einzelelektronensysteme anzufertigen.

Die AFM-Strukturierung von Metall-Leiterbahnen (*Ti/Au*) erfolgt sowohl im Kontakt-Modus als auch im Tapping-Modus. Bei Kontrolle über *insitu*-Widerstandsmessungen wird so lange mit einer speziellen AFM-Lithografie-Spitze durch die 20 nm dicken Leiterbahnen gekratzt, bis elektrische Isolation nachgewiesen werden kann. Die laterale Auflösung ist dabei abhängig von den Eigenschaften der Spalte (Spitzenradius, Elastizitätsmodul) und der Leiterbahnhöhe. Bei 20 nm hohen und 500 nm breiten Leiterbahnen wird eine minimale Grabenbreite von 20 nm erreicht. Die so erzeugten Tunnelbarrieren weisen Widerstände $R_t \gg 1 \text{ G}\Omega$ auf.

Ein oder mehrere Nanopartikel dienen jeweils als isolierte Inseln zwischen den durchtrennten Leiterbahnen und erzeugen so Einzelelektronensysteme. Dazu werden zunächst 20 nm große *PbS*-Aerosol-Partikel bzw. 10 nm große kolloidale *Au*-Partikel in statistischer Anordnung auf den Proben deponiert. Um diese Nanopartikel anschließend gezielt zu verschieben, werden wiederum zwei verschiedene Betriebsarten des AFM genutzt: zum einen der Tapping- und zum anderen der Interleave-Modus. Dabei dient die Spalte des AFM als Manipulator. Durch kontrolliertes Verschieben werden die Partikel unter *insitu*-Widerstandsmessung in die Tunnelbarrieren praktiziert. Der Tunnelwiderstand kann so bis auf 10 MΩ (bei Zimmertemperatur) reduziert werden.

Die elektrischen Eigenschaften solcher Coulomb-Blockade-Systeme werden sowohl an den *Au*-Partikeln als auch an den *PbS*-Partikel bei Zimmertemperatur (300 K) und bei tiefen Temperaturen (77 K und 4,2 K) untersucht. Die elektrischen Transportmessungen ergeben in den *I-U*-Kennlinien dieser neuartig hergestellten Proben erste Hinweise auf das Vorhandensein von Coulomb-Blockade-Effekten.

¹engl. Atomic Force Microscope

Abstract

In this work nanoscopic electronic systems are patterned and investigated by means of atomic force microscopy (*AFM*). This combination of patterning, manipulation of nanoparticles and *in situ* transport measurements of single electron systems has to the best of my knowledge not been performed before. Metallic tunneling barriers (*Ti-Au*) are patterned by the *AFM* in contact mode, as well as in tapping mode, by scratching nanowires, defined by optical or electron beam lithography, with the tip of an atomic force microscope. During this process, *in situ* resistance measurements are performed while the 20nm thick and 500nm wide nanowires are scratched with the *AFM* tip until electrical isolation is obtained. The lateral width of these tunneling barriers is strongly limited by both the resolution of the *AFM* and the properties of the tip itself (tip radius, elasticity modulus). Therefore, the minimum width of the tunneling contact realized for the above mentioned parameters is 20nm. Typical resistances are far greater than 1 G Ω .

Single electron systems including one or more isolated islands between the ends of the split metallic nanowires are further on fabricated by manipulating single nanoparticles with the *AFM* tip. As a first step, *PbS* aerosol particles of 20nm size, or 10nm colloidal Au particles, are deposited on the surface of the sample. For controlled manipulation of the particles with the *AFM* tip, two different modes of operation, i.e., tapping and interleave mode are used. While the particles are being moved into the tunneling barrier, *in situ* resistance measurements are made to control their position not only by *AFM* imaging but also by observing the change in the two-point conductivity. Tunneling resistances are thereby reduced to 10 M Ω at room temperature. This arrangement allows as to examine single electron tunneling processes.

The electrical properties of such Coulomb blockade systems are investigated for *Au* as well as *PbS* particles by transport measurements at room temperature as well as liquid nitrogen (77K) and liquid He (4.2K) temperature. The obtained I-V traces of these systems give evidence for the presence of Coulomb blockade effects.

Die Naturwissenschaften sind das „Licht der Menschheit“. Ihre Schönheit und ihr Wesen sollten allen Menschen nahe gebracht werden. Dies auch als ein Bollwerk gegen den Aberglauben, Ideologien und den Fanatismus! Die Nützlichkeit der Naturwissenschaften ist dabei nicht das Wesentliche.

Erich Lohrmann

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	3
1 Grundlagen der Rasterkraftmikroskopie	6
1.1 Funktionsweise des Rasterkraftmikroskops	6
1.2 Betriebsarten des Rasterkraftmikroskops	7
1.2.1 Kontakt-Modus	7
1.2.2 Nicht-Kontakt-Modus	8
1.2.3 Tapping-Modus	9
1.3 Kräfte im Sub- μm -Bereich	10
1.3.1 Kurzreichweitige Kräfte	10
1.3.2 Langreichweitige Kräfte	11
1.3.3 Kapillar- und Adhäsionskräfte	12
2 Einzelelektronen-Phänomene	14
2.1 Das nulldimensionale Elektronensystem	14
2.2 Elektrostatisches Modell der Coulomb-Blockade	15
2.3 Stromtransport durch Coulomb-Blockade	19
2.3.1 Der Tunnelstrom	21
3 Instrumente und Probenpräparation	23
3.1 Instrumente	23
3.1.1 Das Rasterkraftmikroskop	23
3.1.2 Die Spitzen	24
3.1.3 Aufbau zur Transportmessung	25
3.2 Probenpräparation	27
3.2.1 Maskentechnik	27
3.2.2 Optische Lithografie (Foto-Lithografie)	28
3.2.3 Elektronenstrahl-Lithografie	30
3.2.4 Partikel-Deposition	31

4 Strukturierung mit dem Rasterkraftmikroskop	34
4.1 Normalkraft	34
4.2 Kräfte zwischen Spitze und Probe bei Kontakt-Deformation	36
4.3 Lithografie von <i>PMMA</i>	37
4.4 Direkte mechanische Strukturierung von Metallen	38
4.5 Direkte Strukturierung mit <i>insitu</i> Widerstandsmessung	42
4.6 Einflussfaktoren auf die Strukturierung	45
5 Manipulation von Nanopartikeln	48
5.1 Einführung	48
5.2 Manipulation der Nanopartikel	49
5.3 Grenzen der experimentellen Technik	54
6 Messungen und Diskussion	59
6.1 Charakterisierung der Proben	59
6.2 Elektrische Transportmessung	63
6.2.1 Einzelelektronensystem aus Au-Partikeln	63
6.2.2 Einzelelektronensystem mit halbleitenden <i>PbS</i> -Partikeln	69
6.3 Störeffekte bei den Leitfähigkeitsmessungen	72
6.4 Schlussbetrachtung	74
Anhang	76
A Einstellungs-Parameter für AFM-Strukturierung mit dem Multimode IIIa	76
B Einstellungs-Parameter bei der Manipulation von Nanopartikel mit dem Multimode IIIa	77
Literaturverzeichnis	78

Einleitung

Kurz vor Beginn des 21. Jahrhunderts nahm das Interesse für „Nanostrukturen“, Strukturen mit Abmessungen von einigen 100 nm bis hinunter zu einigen Nanometern, fast sprunghaft zu. Viele Disziplinen der Natur- und Ingenieurwissenschaften waren und sind daran beteiligt. Ziel ist es, die z.T. noch unbekannten Eigenschaften von Systemen aus dem „Nanokosmos“ zu untersuchen, zu verstehen und danach auch in Form von technischen Anwendungen zu nutzen. So ist zum Beispiel auch die Miniaturisierung von integrierten Schaltungen in den Nanometerbereich vorgedrungen, und die Gesetze der Quantenphysik treten dort mehr und mehr in den Vordergrund. Die vor kurzen realisierte Halbleiter-Quantenpunkt-Laser sind ein Beispiel dafür. Um Zugang in diese Welt der „kleinsten Dinge“ zu erlangen, benötigen wir Techniken, die es ermöglichen, dort nicht nur zu beobachten, sondern auch zu agieren, d.h. kontrolliert zu manipulieren.

Mit der Erfindung des Rastertunnelmikroskops (*STM*)² durch *Bining* und *Rohrer* und seiner Erweiterung, dem Rasterkraftmikroskop (*AFM*)³, hat der Mensch zum ersten Mal die Möglichkeit, einzelne Atome zu „sehen“ [*Bining*] und zu manipulieren [*Eigler*]. Für die Mikroskopie und die Spektroskopie ist das *AFM* mehr denn je ein unverzichtbares technologisches Instrument geworden. Seit etwa zehn Jahren ist man dabei, aus dem *AFM* ein kommerzielles Nano-Instrument zu entwickeln, mit dem man Nanostrukturen beliebig gestalten kann. Wo herkömmliche Verfahren wie z.B. Ionen- und Elektronenstrahl-Lithografie für die Nanostrukturierung an ihre Grenzen stoßen, beginnt der eigentliche Beitrag des *AFM*. Es verspricht Strukturierungsmöglichkeiten selbst komplexer Bauteile mit Abmessungen unterhalb von 10 nm [*Irmer*]. Der Vorteil des *AFM* gegenüber anderen Geräten ist die relativ einfache Handhabbarkeit. Darüber hinaus bietet es die Möglichkeit, ohne hochenergetische Teilchen nicht nur Strukturen zu erzeugen, sondern gleichzeitig auch die geschriebenen Strukturen mit hoher Ortauflösung und zerstörungsfrei abzubilden.

Sehr interessante Systeme zur Strukturierung stellen sogenannte nulldimensionale Elektronensysteme dar, die sich durch Einzelelektronentransport auszeichnen, einen Effekt, der unter dem Namen *Coulomb-Blockade* bekannt ist [*Grabert*]. Dieser Effekt der Einzelelektronenladung ist in der elektrischen Leitfähigkeit sehr dünner metallischer Filme [*Gorter*], [*Darmois*] schon seit den 50’er

²Scanning Tunneling Microscope

³Atomic Force Microscope

Jahren bekannt. Die erste Coulomb-Blockade wurde von [Fulton, Dolan] in einem *Al-Al₂O₃-Al*-Tunnelsystem beobachtet. An Halbleiter-Heterostrukturen konnten Coulomb-Blockaden-Strukturen erst durch hochauflösende Elektronenstrahl-Lithografie hergestellt werden. Es handelte sich dabei meist um aus *GaAs/Al_x-Ga_{1-x}As* basierte Systeme, bei denen in zweidimensionalen Elektronengasen mit Hilfe von Schottky-Kontakten die Elektronenbewegung auch in den verbleibenden zwei Raumrichtungen eingeschränkt werden [Staring]. Solche eingeschränkten Zonen bezeichnet man üblicherweise als Quantenpunkte. Mit Wachstumsverfahren, wie z.B. Stranski-Krastanov-Wachstum, können auch selbstorganisierte Quantenpunkte hergestellt werden.

Die Coulomb-Blockade ist nicht nur für Physiker ein interessantes Studienobjekt, sie verspricht auch praktische Anwendungsmöglichkeiten, z.B. den Einzel-Elektronen-Transistor (*SET*)⁴. Die rasanten Entwicklungen bei der Miniaturisierung in der konventionellen Halbleitertechnologie werden vermutlich in den kommenden Jahrzehnten an ihre Grenzen stoßen, und der Nachfolger für das wichtigste Bau-Element, den Feldeffekt-Transistor, könnte zur Zeit der Einzel-Elektronen-Transistor zu werden.

In den letzten Jahren wurde mit Hilfe des *STM* zunehmend der vertikale elektrische Transport zwischen Spitze und Quantenpunkt, den Entstehungsort der Coulomb-Blockade, untersucht [Niquet]. Bisher sind jedoch nur wenige Untersuchungen an lateral gekoppelten Quantenpunkten [Carlson] bekannt. Gegenstand dieser Arbeit ist es daher, mit dem *AFM* Methoden zur entwickeln, um geeignete nulldimensionale Nanostrukturen zu erzeugen: Eine schmale Leiterbahn soll durchtrennt werden, um anschließend in diesen Zwischenraum ein oder mehrere Nanopartikel zu positionieren, die bei lateralem elektrischen Transport Coulomb-Blockade-Phänomene zeigen. Diese Diplomarbeit gliedert sich dementsprechend in drei Abschnitte:

1. Zunächst werden Techniken beschrieben, die entwickelt werden, um mit einem kommerziellen *AFM* Nanostrukturen lithografisch definieren zu können. Die Lithografie soll hierbei das Material unmittelbar formen; die Spitze des *AFM* dient als Schneide-Maschine. Ziel dieses Teils der Arbeit ist es, relevante physikalische Größen zu ermitteln, damit reproduzierbare Strukturierungen erzielt werden können. Dabei kann das Strukturieren in zwei Arbeitsmodi erfolgen. Zum einen wird im Kontakt-Modus zum anderen im Tapping-Modus über *insitu*-Widerstandskontrolle, während der mechanischen Strukturierung geschrieben. Ziel dieses Teils der Arbeit ist es hauptsächlich, eine elektrische Isolation von Nanoleiterbahnen zu realisieren.
2. Im zweiten Abschnitt steht die methodische Entwicklung der Manipula-

⁴engl. Single Electron Transistor

tion von Nanopartikeln mit dem *AFM* im Vordergrund. Hier sollen mit Hilfe der *AFM*-Spitze Nanopartikel auf Silizium-Substrat lateral verschoben werden. Mit der kontrollierten Versetzung von Nanopartikeln (z.B. 20-30 nm *PbS*-Aerosol-Partikel oder 10 nm kolloidale Goldpartikel) kann dann eine Art „Tunnel-Brücke“ zwischen den geritzten Gräben gebaut werden.

3. Im dritten Abschnitt erfolgt schließlich die Kombination der vorher entwickelten Verfahren. Als einfache Anwendung wurde die Herstellung der o.g. Einzelelektronensysteme gewählt. Es wurden Tunnelbarrieren in Metall-Nanodrähte geritzt und Partikel in diese Barrieren geschoben. Durch die schwache Ankopplung der Quantenpunkte sollten dabei Strukturen entstehen, die die Beobachtung von Coulomb-Blockade-Phänomen erlauben.

Im Vergleich zu früheren Einzelveröffentlichungen entweder über Lithografie oder über Manipulation von Partikeln mit dem *AFM* werden in der vorliegenden Arbeit beide Gebiete kombiniert. Mit den Transportmessungen an Coulomb-Blockaden wird gezeigt, dass die ersten auf diese Weise mit relativ einfachen Mitteln gebauten Einzelelektronensysteme vielversprechende Perspektiven für die Spektroskopie einzelner Nanopartikel aufweisen.

Kapitel 1

Grundlagen der Rasterkraftmikroskopie

1.1 Funktionsweise des Rasterkraftmikroskops

Das Rasterkraftmikroskop, bekannt unter den Namen *AFM* (Atomic Force Microscope), ermöglicht das Abtasten der Oberflächentopologie mit fast atomarer Auflösung [Giessibl]. Meist wird dabei die Probe von einem Piezoelement mit subatomarer Genauigkeit unter einer möglichst scharfen Spitze verschoben. Die zwischen Spitze und Probe auftretenden Wechselwirkungen werden bei dem in dieser Diplomarbeit verwendeten *AFM* (Nanoscope IIIa, Veeco) mit Hilfe von optischen Verfahren detektiert. Das Prinzip ist in Abbildung 1.1 dargestellt. Ein Laserstrahl, der auf die Rückseite des Sensors, also den Biegebalken¹ der Spitze gerichtet ist, wird auf einen Umlenkspiegel reflektiert. Dieser leitet das Licht auf einen Vier-Quadranten-Detektor (PSD)². Abhängig von der Position des Laserstrahls wird das Lichtsignal von einem Differenz-Verstärker in eine Spannung als Ausgangssignal ($A-B/A+B$) umgesetzt. Diese wird dann von einem Computer ausgelesen und zu Bildern verarbeitet. Eine Kontrolleinheit, angesteuert vom Computer, regelt diesen Messprozess.

Das Mikroskop kann in verschiedenen Abbildungsmodi betrieben werden. Je nach Betriebsart sind Wechselwirkung und/oder der Abstand zwischen Spitze und Probe verschieden. Dabei können durch Variation des Probe-Spitze-Abstands unterschiedliche Kräfte detektiert werden. Eine häufig benutzte Variante ist der dynamische Modus, der **Tapping-Modus**³. Hier wird der Cantilever zu Schwingungen angeregt und aus der Frequenzverschiebung bzw. Amplitudenänderung die Topologie der Probe ermittelt.

¹engl. cantilever

²engl. position sensitive Diode

³deutsch Klopf-Modus

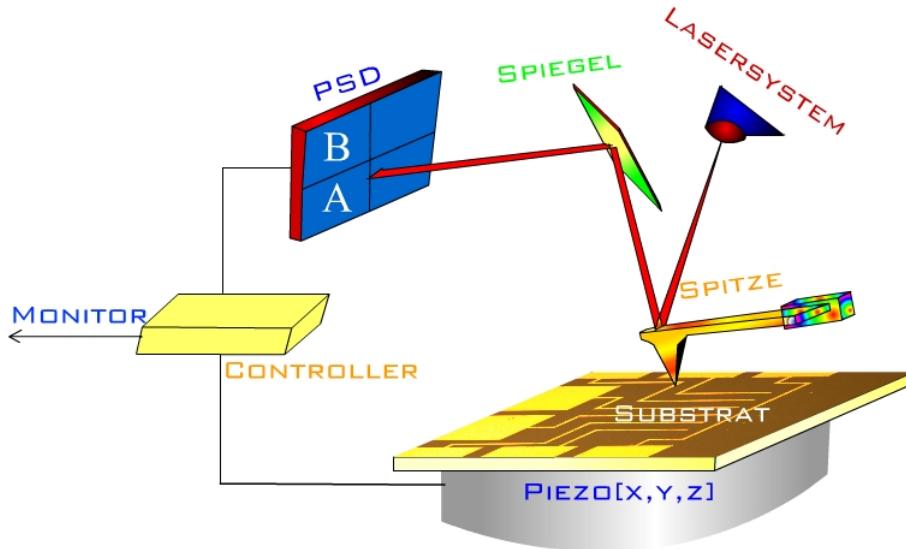


Abbildung 1.1: Vereinfachte Darstellung des Rasterkraftmikroskops (AFM).

1.2 Betriebsarten des Rasterkraftmikroskops

1.2.1 Kontakt-Modus

Beim Kontakt-Modus wird die Spitze des Cantilevers mit einer konstanten Andruckkraft F_c über die Oberfläche der Probe geführt; in der Regel wird F_c als „Setpoint“ bezeichnet (Abbildung 1.2[a]). An einem höher gelegenen Probenpunkt hat dies zur Folge, dass der Federbalken nach oben um die Höhenänderung Δz ausgelenkt wird.

Nach dem Hook'schen Gesetz folgt mit der Federkonstante k

$$\Delta F_c = -k \cdot \Delta z . \quad (1.1)$$

Die Auslenkung des Cantilevers wird optisch erfasst und mit dem Setpoint verglichen. Die Regelung bewirkt dann eine Absenkung der Probe um Δz mittels eines Piezoelements. Diese Höhenkorrektur wird als Topologie der Probe interpretiert. Ein besonderer Vorteil des Kontakt-Modus ist die schnelle Erfassung der Topologie. Gute Auflösung wird erreicht, wenn ein Kraftsensor mit kleiner Federkonstante verwendet wird. Der Nachteil bei diesem Modus ist, dass andere Störungen wie z.B. die Reibungskraft nicht berücksichtigt werden.

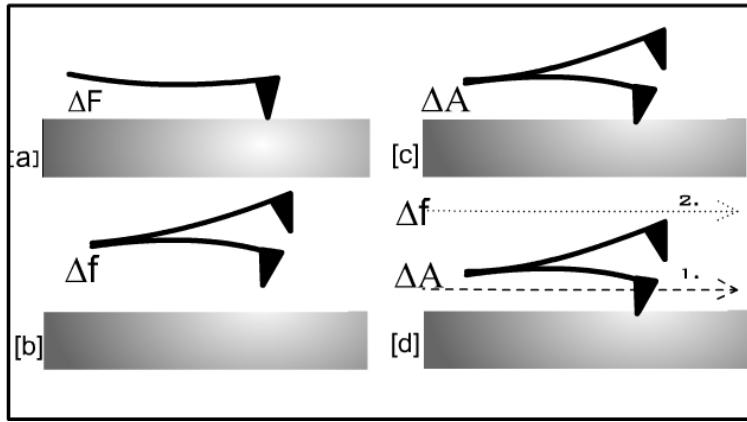


Abbildung 1.2: Schematische Darstellung der unterschiedlichen Abbildungsmethoden des AFM. (a) Kontakt-Modus, (b) Nicht-Kontakt-Modus, (c) Tapping-Modus, (d) Interleave-Modus

Die ausgeübte Kraft F_c kann auch zu Beschädigungen von Probe und Spitze führen. Aus dieser Problematik heraus wurden dynamische Modi, z.B. auch der Tapping-Modus, entwickelt.

1.2.2 Nicht-Kontakt-Modus

Mit einem piezoelektrischen Element wird die Spitze am Ende eines Biegebalkens mit der Eigenfrequenz von ca. 100 - 300 kHz in Schwingung versetzt und in konstanter Höhe über die Oberfläche gerastert (Abbildung 1.2[b]). Bei diesem Abstand kommt es dabei zwischen der Spitze und der Probe aufgrund der **Van-der-Waals-Wechselwirkung** zu einer Amplituden- bzw. Phasenverschiebung der angeregten Schwingung. Aus der Differenz zwischen Mess- und Regelsignal lässt sich die Topologie der Probe darstellen. Nach [Garcia] lässt sich die Bewegung der Spitze mit der Eigenfrequenz $\omega_0 = 2\pi f_0$ und dem Qualitätsfaktor Q , als Bewegungsgleichung schreiben

$$m \frac{\partial^2 z}{\partial t^2} + \frac{m\omega_0}{Q} \frac{\partial z}{\partial t} + kz - F_0 \cos(\omega t) - F_{sp} = 0. \quad (1.2)$$

Dabei bezeichnet der Term $F_0 \cos \omega t$ die angelegte äußere Kraft und F_{sp} die Kraft zwischen Spitze und Probe. Bei kleinen Schwingungsamplituden gilt für die **Frequenzverschiebung** in einfacher Näherung

$$\Rightarrow \frac{\Delta f}{f_0} = -\frac{1}{2k} \frac{\partial F_{sp}}{\partial z}. \quad (1.3)$$

Der Nicht-Kontakt-Modus wird hauptsächlich genutzt, um langreichweitige Kräfte, wie z.B. elektromagnetische Kräfte, zu untersuchen. Das Problem hierbei ist die Unkenntnis über den jeweiligen Abstand zur Probe, so dass durch eventuellen Kontakt mit der Oberfläche das Kraftprofil verfälscht werden kann. Eine quantitative Interpretation der Kräfte wäre dann nicht möglich. Um dieses „Übersprechen“ zu eliminieren wurde der sogenannte „**Interleave-Modus**“ entwickelt (Bild 1.2[d]). Dabei werden je zwei Zeilen (hin und zurück) zunächst im einem topologie-sensitiven Modus abgerastert, um zuverlässige Höhenangaben zu gewinnen. Anschließend tastet die Spitze dieselben Zeilen mit größerem konstantem Abstand im Nicht-Kontakt-Modus ab.

1.2.3 Tapping-Modus

Der Tapping-Modus bildet eine Variante zwischen Kontakt- und Nicht-Kontakt-Modus (Bild 1.2[c]). Der schwingende Cantilever wird so weit an die Oberfläche herangeführt, bis eine vorher festgelegte Verminderung der freien Schwingungsamplitude ΔA detektiert wird. Sie besitzt eine bekannte Abhängigkeit von der Frequenzverschiebung [Loppacher]

$$\implies \Delta A \propto \left(\frac{f_0}{k\Delta f} \right)^{2/3}. \quad (1.4)$$

Je nach Maß der festgelegten Amplitudenreduzierung (*Amplituden-Setpoint*) „klopft“ die Spitze mit unterschiedlicher Stärke auf die Probe. Das Rastern wird durch Höhenverstellung auf konstante Amplitude geregelt. Die Amplitude liegt, je nach Maß der Arbeitsamplitude und Federkonstante, in der Größenordnung von 10 - 100 nm. Abbildung 1.4 zeigt die jeweiligen typischen Arbeitsabstände der verschiedenen Arbeitsmodi an.

1.3 Kräfte im Sub- μm -Bereich

Um die Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe zu berechnen, sollte die Geometrie der Spitze bekannt sein. Zur Beschreibung der auftretenden Kräfte wählt man als Modell einen Kegel (halber Öffnungswinkel α) mit kugelförmigem Ende (Krümmungsradius R), der einer unendlich ausgehenden Halbebene gegenüber steht (Abbildung 1.3). Abhängig von dem verwendeten Material der Spitze müssen verschiedene Kräfte berücksichtigt werden. In der Regel wird in lang- und kurzreichweitige Kräfte unterteilt. Die kurzreichweitigen Kräfte wirken über atomare Distanzen z_K vor allem mit den vordersten Spitzenatomen, während die langreichweitigen Kräfte über einige Nanometer hinaus wirken. Die „Nano-Spitze“ (vgl. Abb.1.3) trägt nur einen kleinen Teil zur Wechselwirkung bei, daher gilt für langreichweitige Kräfte das Modell der kugelförmigen Spitze und eine Abstandsabhängigkeit von z_L .

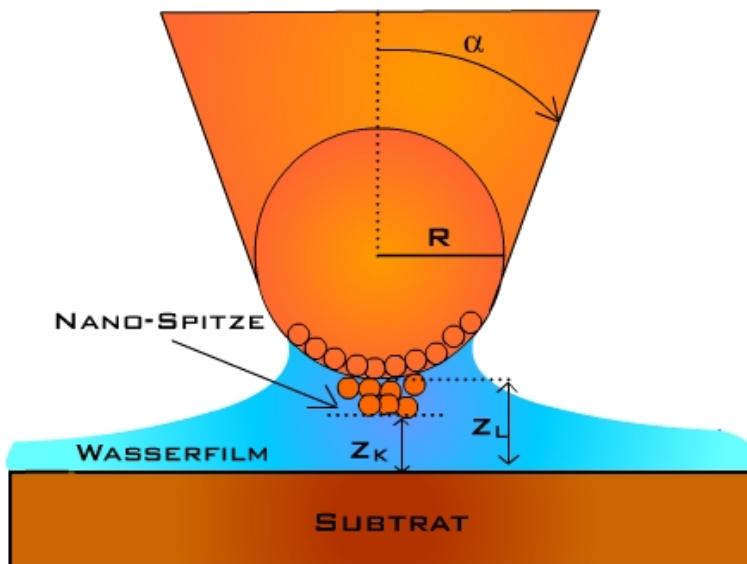


Abbildung 1.3: Das verwendete Spitzenmodell besteht aus einem kugelförmigen Kegel mit dem halben Öffnungswinkel α ; am Ende des Kegels befindet sich eine Nano-Spitze (einige Atome).

1.3.1 Kurzreichweite Kräfte

Obwohl die kurzreichweitigen Kräfte für die vorliegende Arbeit nur von geringer Bedeutung sind, sollten sie doch der Vollständigkeit halber erwähnt werden. Sie sind meist chemischer Natur [Loppacher]. Es sind insbesondere:

- attraktive (*Bindungs Kräfte, Adhäsions Kräfte*) und
- repulsive (*Pauli-Repulsion*) Kräfte.

Diese Kräfte haben eine sehr kurze Wechselwirkungslänge $\lambda_F \approx 1\text{\AA}$ und folgen entweder einem Potenz- oder Exponentialgesetz:

$$F \propto \begin{cases} z_k^{-n}: & n > 8 \quad \text{bzw.} \\ \exp(-z_k/\lambda_F): & \end{cases} \quad (1.5)$$

1.3.2 Langreichweitige Kräfte

In der Praxis nutzt man zur Abbildung mit dem *AFM* auch die langreichweiten Kräfte aus, da dann beim Rastern die Probe nicht berührt wird und so Beschädigungen (an Probe und Spitze) vermieden werden. Es sind insbesondere die

- *Van-der-Waals-Kraft,*
- *Elektrostatische Kraft,*
- *Magnetische Kraft.*

Die elektromagnetischen Kräfte sind nicht das Thema dieser Diplomarbeit und werden daher nicht weiter behandelt. Sowohl für Topologiemessungen als auch für die Strukturierung hat die Van-der-Waals-Kraft weitreichende Auswirkungen und soll daher näher betrachtet werden.

Die dynamische Wechselwirkung zwischen Atomen aufgrund der atomaren Polarisierbarkeit wird als **Van-der-Waals-Wechselwirkung** bezeichnet. Als vereinfachtes Modellpotenzial wird oft das phänomenologische **Lennard-Jones-Potenzial** [Sarid] verwendet:

$$\Phi(z) \propto \left[\left(\frac{\sigma}{z_L} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{z_L} \right)^6 \right] \quad (1.6)$$

wobei σ die charakteristische Bindungslänge ist und z_L der schon oben erwähnte Abstand zwischen Spitze und Probe. Die Kraft zwischen beiden berechnet sich als Gradient des Lennard-Jones-Potenzials. Nach Integration über den

Abstandsbereich von $z_L < R$ können wir im Rahmen des verwendeten Spitzenmodells (Bild 1.3) schreiben [Sarid]:

$$F(z) = \frac{HR}{6\sigma^6} \left[-\left(\frac{\sigma}{z_L}\right)^2 + \frac{1}{30} \left(\frac{\sigma}{z_L}\right)^8 \right] \quad \text{für } z_L > z_0 \quad (1.7)$$

Dabei ist H die **Hamaker-Konstante**. Sie liegt in der Größenordnung $H \approx 10^{-18}$ J.

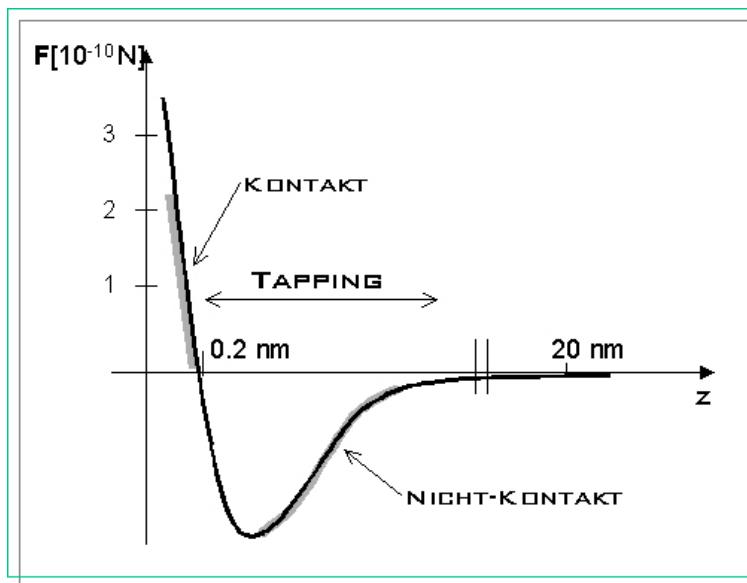


Abbildung 1.4: Qualitativer Verlauf der Lennard-Jones-Kraft. Das Diagramm zeigt die verschiedenen Arbeitsbereiche an.

1.3.3 Kapillar- und Adhäsionskräfte

Da das Rasterkraftmikroskop im Rahmen dieser Arbeit an Luft betrieben wurde, müssen auch die Kapillar- und Adhäsionskräfte berücksichtigt werden. Gewöhnlich ist die Probenoberfläche bei normaler Luftfeuchtigkeit mit einem Wasserfilm benetzt. Sobald der Abstand zwischen Spitze und Probe klein genug ist, bildet sich je nach Oberflächenspannung eine Flüssigkeitsbrücke in Form eines Meniskus (Bild 1.3). Aus der Geometrie des Meniskus kann die freie Energie ΔE der Grenzfläche berechnet werden. Die Kapillarkraft ist die Ableitung der freien Energie nach dem Abstand z_L . Nach Irmer liegen die Kapillarkräfte in der Größenordnung von $F_{\text{Kapillar}} \approx 10$ nN. Dies entspricht

der attraktiven VdW-Kraft bei einem Spatze-Probe-Abstand von 5 nm. Das bedeutet, dass Arbeitsabstände von weniger als 5 nm sehr kritisch sind. Bei Spitzen mit niedriger Federkonstanten kann es dann zur Haftung kommen. Es ist im Tapping-Modus also erforderlich, die Amplitude höher als $A > 10$ nm zu wählen. Für eine genauere Diskussion der Kapillarkräfte siehe z.B. [Irmer] und Literaturangaben darin.

Kapitel 2

Einzelelektronen-Phänomene

2.1 Das nulldimensionale Elektronensystem

Wenn die Ausdehnung eines makroskopischen Systems in drei Raumrichtungen eingeschränkt wird, dann zeigt sich verstärkt der Einfluss der Quantenmechanik, z.B. im Spektrum der Energieeigenwerte (z.B. in der **Zustandsdichte**). Liegt die Fermi-Wellenlänge λ_F des Elektronensystems in einer oder mehreren Dimensionen in der Größenordnung der Probengeometrie, so spricht man üblicherweise von niedrig-dimensionalen Systemen (2-, 1- oder 0-dimensional). Die Fermi-Wellenlänge von Metallen liegt in Großenordnung $\sim 0,1$ nm und bei Halbleitern $\sim (80\text{-}30)$ nm [Timp]. Ein „nulldimensionales“ System (**Quantenpunkt**) hat demnach je nach Material (und Temperatur) die typische Größe ≤ 1 nm ... 100 nm und dementsprechend Anregungsenergien $\leq 1\text{eV}\dots 0,1\text{meV}$ (je nach Material).

Die Zustandsdichte gibt an, wieviele Zustände im Energieintervall zwischen E und $E + dE$ liegen. Bei den großen Energieintervallen nulldimensionaler Systeme ist es sinnvoll, die Besetzungszahl N der elektronischen Zustände als Stufenfunktion (**Heaviside-Funktion** Θ) anzugeben. Die Ableitung der Stufenfunktion ist die **Deltafunktion**, hieraus lässt sich die Zustandsdichte schreiben als

$$D = \frac{dN}{dE} = \frac{d}{dE} \sum_{E_i < E} \Theta(E - E_i) = \sum_{E_i < E} \delta(E - E_i). \quad (2.1)$$

Die Zustandsdichte eines nulldimensionalen Systems ist in Abbildung 2.1 aufgetragen. Da in der vorliegenden Arbeit nahezu kugelförmige Nanopartikel verwendet werden, wird als Modell ein *kugelsymmetrisches Oszillatorenpotenzial angenommen*. Durch Lösen der Schrödingergleichung findet man für dieses Modell folgende **Energieeigenwerte** E_Q [S. Flügge]:

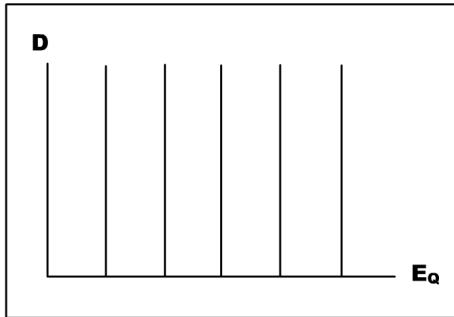


Abbildung 2.1: *Zustandsdichte eines nulldimensionalen Systems*

$$E_Q = \hbar\omega \left(2n + l + \frac{3}{2} \right). \quad (2.2)$$

wobei n die Hauptquantenzahl, l die Bahndrehimpulsquantenzahl und der Term $\frac{3}{2}\hbar\omega$ die Nullpunktsenergie sind. Der Index Q steht hier für die quantenmechanische Energieaufspaltung (im Unterschied zur Energieaufspaltung durch Coulomb-Wechselwirkung, die weiter unten behandelt wird). Gewöhnlich wird auch ein parabolisches Potential (harmonischer Oszillator) als Modell angenommen [Houten]. Mit dem Durchmesser d des Quantenpunktes erhalten wir:

$$\Rightarrow E_Q = \frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar\pi N}{d} \right)^2, \quad N = 1, 2, 3, \dots \quad (2.3)$$

Die Energie hängt also invers quadratisch vom Durchmesser des Quantenpunktes ab.

2.2 Elektrostatisches Modell der Coulomb-Blockade

Die elektrischen Eigenschaften eines Quantenpunktes, insbesondere das Einzelektronentunneln, wurde in den letzten Jahrzehnten ausführlich untersucht [Grabert],[Kouwenhoven]. Bei elektrischen Transportmessungen ist es erforderlich, dass der Quantenpunkt isoliert von der Umgebung ist, weil sonst die Einschränkung der Dimensionen verloren geht. Man benötigt daher Systeme, in denen die Quantenpunkte nur schwach an die Zuleitungen gekoppelt sind. Gewöhnlich bezeichnet man die Elemente nach dem Aufbau eines Transistors:

Zwischen zwei Zuleitungen *Source (S)*¹ und *Drain (D)*² befindet sich der Quantenpunkt, dessen Potenzial zusätzlich kapazitiv mittels einer Steuerelektrode, auch *Gate (G)*³ genannt, variiert werden kann. Abbildung 2.2[A] zeigt schematisch den Aufbau eines solchen Systems. Damit kann man diskreten Elektronentransport erreichen.

Während der Diplomarbeit wurden hauptsächlich elektrische Transportmes-

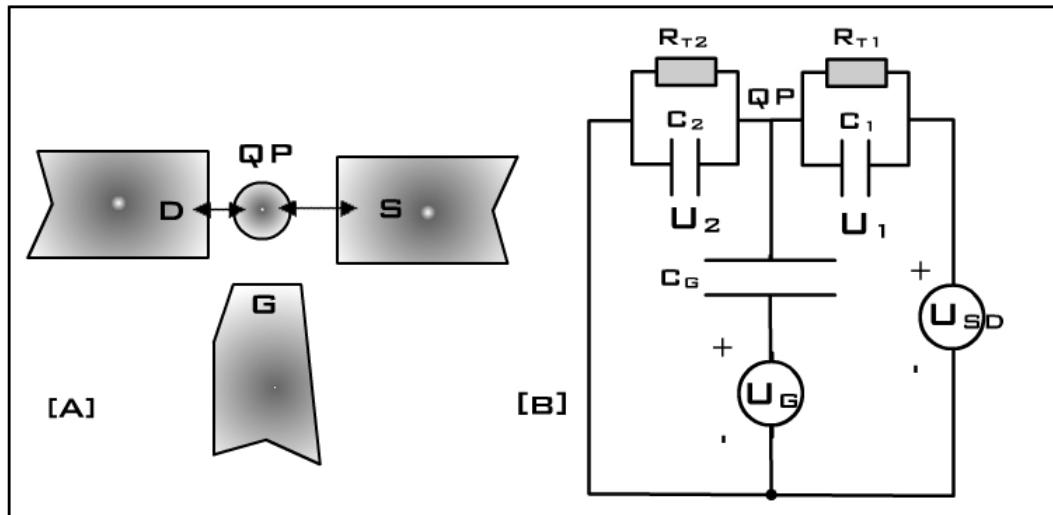


Abbildung 2.2: [A] Schematischer Aufbau eines Einzelelektronentransistors, [B] äquivalente Schaltkennzeichnung.

sungen an Goldpartikeln (Au) mit 10 nm Durchmesser bzw. Halbleiterpartikeln aus Bleisulfid (PbS) mit Durchmessern im Bereich von 20 bis 30 nm durchgeführt. Bei Metallen ist die Elektronendichte durch die Valenzladungszahl und den Durchmesser des Quantenpunktes gegeben. Mit dem gegebenen Durchmesser können wir daher das Elektronengas auf dem Quantenpunkt als Fermi-Gas betrachten (vgl. Kapitel 2.1). Die Elektronen in den Zuleitungen bilden ebenfalls Fermi-Gase mit quasikontinuierlicher Verteilung von Zuständen. In den Tunnelbarrieren sind die Wellenfunktionen der Elektronen zwischen Quantenpunkt und Elektroden exponentiell gedämpft. Ist die **Transmissionswahrscheinlichkeit** $|T(E)|^2$ der Elektronen durch die Tunnelbarriere klein, so sind die Wellenfunktionen auf dem Quantenpunkt lokalisiert. Die Beschreibung des Systems kann dann im Rahmen des Ein-Teilchen-Bildes behandelt werden. Der Ladungszustand des Quantenpunktes ist durch die klassische Elektrosta-

¹deutsch: Quelle

²Senke

³Tor

tik beschreibbar. Die elektrostatische Energie eines solchen Quantenpunktes mit N Elektronen ist vergleichbar mit der eines geladenen Kondensators der **Eigenkapazität C** [Ferry, Goodnick]:

$$E_C = \frac{(Ne)^2}{2C}. \quad (2.4)$$

Als Näherung für E_C nimmt man einfach die Eigenkapazität einer Kugel mit Radius a :

$$\Rightarrow C = 4\pi\epsilon a. \quad (2.5)$$

Unter dem Einfluss der von außen angelegten Gate-Spannung Φ und der Quantisierungsgenergie E_Q ergibt sich für die **Freie Energie $F(N)$** des Quantenpunktes [Staring]:

$$F(N) = \frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar\pi N}{d} \right)^2 + \frac{(Ne)^2}{2C} - Ne\Phi. \quad (2.6)$$

Hierbei wird die Coulomb-Energie E_C als konstant über alle Schalen angenommen („constant interaction model“). Für den Elektronentransport ist das **elektrochemische Potenzial $\mu(N)$** relevant. Bei Änderung der Teilchenzahl auf dem Quantenpunkt folgt aus der Definition:

$$\mu(N) \equiv \frac{\partial F(N)}{\partial N} = \frac{1}{2m} N \left(\frac{\hbar\pi}{d} \right)^2 + \frac{Ne^2}{C} - e\Phi. \quad (2.7)$$

Wird auf dem Quantenpunkt die Zahl der Elektronen von $(N - 1)$ auf N erhöht, so muss aufgrund der Coulomb-Wechselwirkung folgende zusätzliche **Coulomb-Energie ΔE_C^*** aufgewendet werden:

$$\Delta E_C^* = \mu(N) - \mu(N - 1) = \Delta E_Q + \frac{e^2}{C} \quad (2.8)$$

Die obige Gleichung zeigt, dass die Energieabstände der Coulomb-Energie beim Hinzufügen von Elektronen auf den Quantenpunkt äquidistant sind. Der Einfachheit halber wurden bei dieser Betrachtung Korrelations- und Austauschwechselwirkung der Elektronen untereinander, die über reine Coulomb-Abstoßung hinaus gehen, nicht berücksichtigt. Bei halbleitenden Quantenpunkten führt diese Näherung jedoch zu Problemen, weil bei diesen auch die Eigenkapazität von der Zahl N der aufgebrachten Ladungen abhängig ist. Bei Metallen ist diese Abhängigkeit vernachlässigbar, da es sich um ein Fermi-Gas handelt. Bei Halbleitern jedoch bilden sich durch diesen Effekt um die erwarteten diskreten Energieniveaus E_C zusätzliche elektronische Zustände mit den Energieabständen ΔE_Q .

Wie schon oben erwähnt, bewirkt die Reduzierung der Partikelgröße ein Ansteigen der Quantisierungsenergie E_Q . In Abbildung 2.3 sind Quantisierungsenergie und die Coulomb-Energie über die Partikelgröße aufgetragen. Wie man sieht, existiert eine kritische Größe, bei der beide Energien gleich sind. Für PbS liegt sie bei ca. 40 nm, für Metalle bei nur etwa 3 nm. Die hier benutzten Gold-Partikel (10 nm) sind um Faktor drei größer. Bei Metallen ist die Coulomb-Energie aufgrund der hohen Elektronenzahl $N \gg 1$ und der großen effektiven Masse wesentlich größer als die Quantisierungsenergie $\Delta E_C \gg \Delta E_Q$, so dass die Ladeenergie dominiert. Dagegen ist es bei den hier benutzten PbS-Partikeln umgekehrt. Dies sollte bei der Energiebilanz berücksichtigt werden.

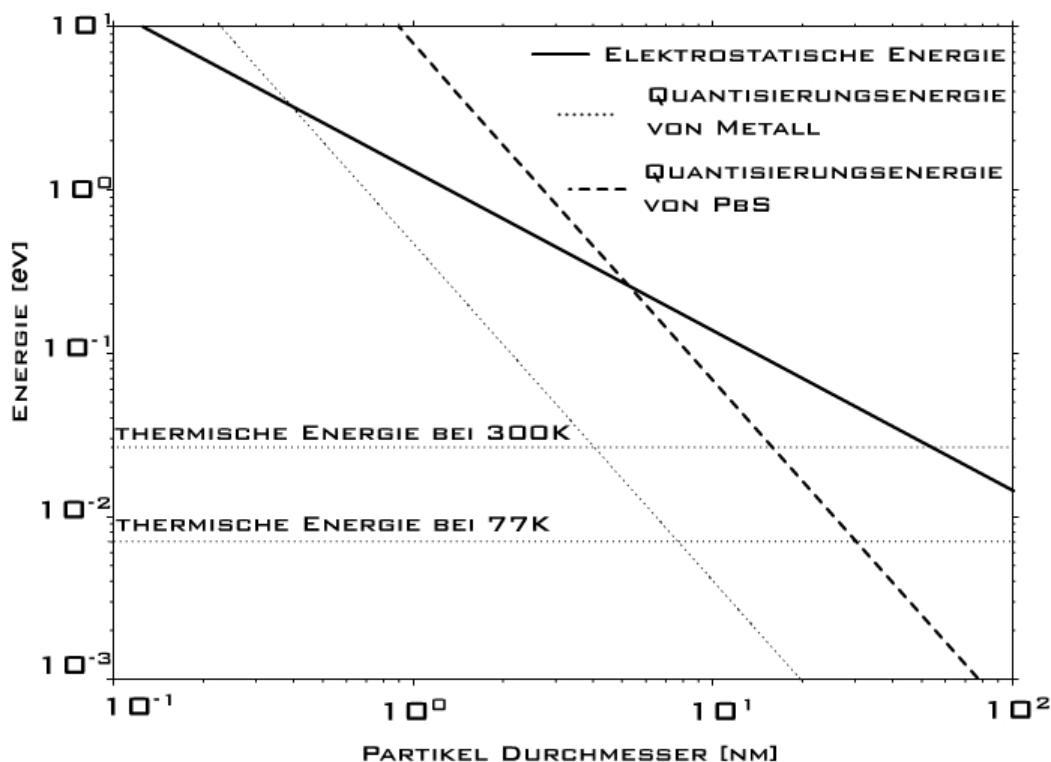


Abbildung 2.3: Doppellogarithmische Auftragung der Ladungsenergie und der Quantisierungsenergie eines Quantenpunktes aus Metall und aus dem Halbleiter PbS (effektive Masse $m^* = 0.16m_0$ [Gmelin]) als Funktion Durchmessers eines kugelförmigen Quantenpunktes.

2.3 Stromtransport durch Coulomb-Blockade

Um ein physikalisches Bild zu bekommen, wie sich die Coulomb-Energie auf die elektrischen Transporteigenschaften auswirkt, betrachten wir das Ersatzschaltbild in Abbildung 2.2[B]. Es zeigt einen Stromkreis mit zwei in Reihe geschalteten Tunnelwiderständen $R_{t1,2}$ und einem Kondensator mit der Gesamtkapazität $C = C_1 + C_2$. Die Kapazität C ist charakteristisch für die Geometrie und die schwache Ankopplung des Quantenpunktes. Eine detaillierte Herleitung, wie die für den Transport notwendige Energie mit den einzelnen Kapazitäten zusammenhängt, finden wir in [z.B. Ferry, Goodnick]. Ich beschränke mich hier auf den Transportverlauf durch einen Quantenpunkt. Hierzu betrachten wir das entsprechende Banddiagramm 2.4. Die Abbildungen [a] und [b] zeigen den Potenzialverlauf des Systems für unterschiedliche angelegte Spannungen. Die Ausgangsenergie eU_{SD} zwischen S und D definiert das **Energiefenster** $\Delta\mu_{SD}$ für den Transport durch den Quantenpunkt, wobei U_{SD} die Spannung zwischen Source und Drain ist.

$$\Delta\mu_{SD} = eU_{SD} = (\mu_S - \mu_D) \quad (2.9)$$

In Bild [a] ist das System *quasi* noch im Gleichgewicht. Zwar gilt für das Energiefenster $\Delta\mu_{SD} \neq 0$, es liegen aber keine unbesetzten Energieniveaus des Quantenpunktes zwischen den Energien μ_S und μ_D . Also existieren im Quantenpunkt keine freien Zustände, über die Tunneln möglich wäre. Die Elektronen in den darunter liegenden Zuständen des Quantenpunktes haben eine zu geringe Energie und können deshalb den Quantenpunkt in Richtung Drain nicht verlassen. Umgekehrt liegen die oberen Zustände (gepunte Linien) energetisch zu hoch, um besetzt zu sein. Daher ist für Fall [a] der Strom nahezu unterdrückt. In diesem Fall spricht man von einer **Coulomb-Blockade**. Mit wachsender Spannung U_{SD} weitert sich die Potenzialdifferenz $\Delta\mu_{SD}$ und freie Energieniveaus gelangen in das Energiefenster Bild [b]. Dann kann jeweils ein Elektron von Source auf den Quantenpunkt tunneln und von dort weiter zum Drain. Ein zweites Elektron kann im Fall [b] erst dann auf den Quantenpunkt gelangen, wenn das erste über das Drain abgeflossen ist. Es ist also immer nur für einzelne Elektronen möglich, durch die Coulomb-Barriere auf den Quantenpunkt zu gelangen; man spricht von **Einzelelektronentunneln**. Wird die Spannung weiterhin erhöht, so werden sukzessiv die oberen freien Zustände in den Transportkanal geshoben und dadurch erhöht sich der Strom. Das ist in Teilbild [c] für $T \neq 0$ gezeichnet.

Ein Anwachsen des Stroms findet man bei einem Vielfachen von ΔE_C^* . Der Transport über eine zunehmende Anzahl von Elektronen kennzeichnet die jeweiligen Stufen in der IU -Kennlinie. Die Stufenabstände entsprechen:

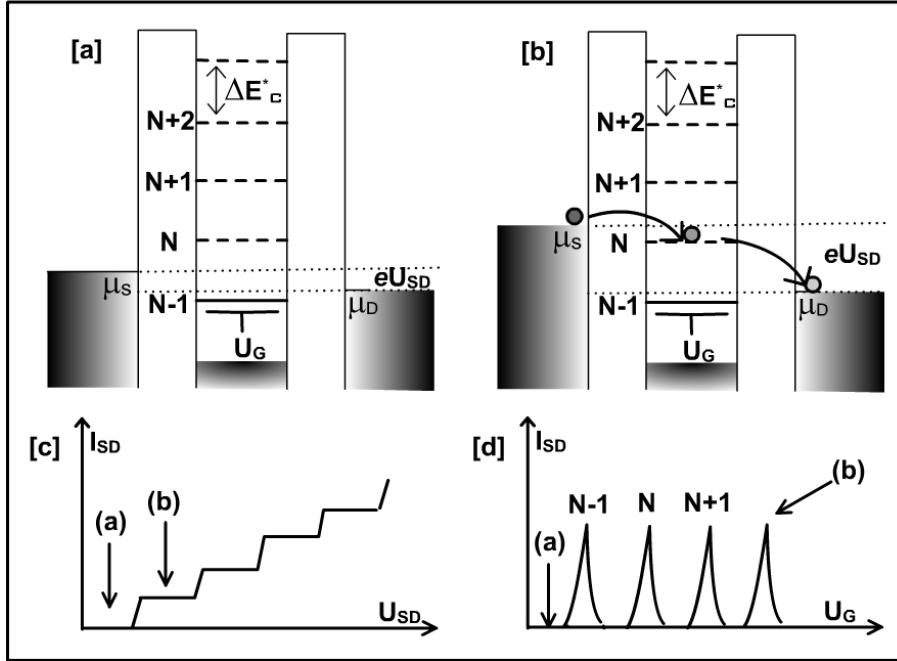


Abbildung 2.4: Schema eines Quantenpunktes mit Coulomb-Energie ΔE_C unter Variation der Vorspannung U_{SD} oder der Steuerelektrode U_G . In [a] liegt Coulomb-Blockade vor, in [b] ist ein erlaubter Energiebereich für das Einzelelektronentunneln skizziert. Die daraus resultierende stufenförmige I_{UD} -Kennlinie und die oszillierende I_{UD} -Kennlinie ist in [c] bzw. [d] dargestellt.

$$\Delta E_C^* = eU_{SD}. \quad (2.10)$$

Mit Gleichung (2.10) lässt sich die Gesamtkapazität des Quantenpunktes berechnen. Über die Steuerelektrode (vgl. Abb. 2.2) bietet sich die Möglichkeit, das Potenzial des Quantenpunktes nach oben und unten zu verschieben, und somit die Möglichkeit zur Verschiebung der IU -Kennlinie. Auch für den in [a] dargestellten Fall kleiner Spannung U_{SD} lassen sich dann nacheinander durch Ändern der Gatespannung U_G die verschiedenen Energieniveaus des Quantenpunktes in das Energiefenster $\mu_s > E > \mu_d$ verschieben. Durch diese Variation von U_G entstehen dann charakteristische Maxima und Minima in der IU_G -Kennlinie. Sie sind bekannt unter dem Namen **Coulomb-Blockade-Oszillationen**.

Temperaturerhöhung bewirkt ein Aufweichen der Fermi-Kante. Das hat eine Verformung der Coulomb-Stufen zu Folge. Hier wollen wir drei Temperaturbereiche betrachten:

1. $\Delta E_C \ll k_B T$, diskrete Coulomb-Effekte kaum erkennbar.
2. $\Delta E_Q \ll k_B T \ll \Delta E_C$, klassische oder metallische Coulomb-Blockade-Stufen, wobei viele Niveaus durch thermische Energie angeregt sind.
3. $k_B T \ll \Delta E_Q < \Delta E_C$, Quanten-Coulomb-Blockade, wobei ein oder nur wenige Niveaus beteiligt sind.

Günstige Widerstandsbereiche R_t für Einzelelektronentunnellen lassen sich wie folgt abschätzen. Wie oben erwähnt setzt dieser Tunnelprozess eine schwache elektrische Ankopplung der Zuleitungen an den Quantenpunkt voraus. Eine typische **Zeitkonstante** τ für das Tunneln finden wir mit

$$\tau = R_t C \quad (2.11)$$

Der minimale **Tunnelwiderstand** R_t kann aus der **Heisenberg'schen Unschärferelation** abgeschätzt werden.

$$\Delta E_C \tau > h \quad (2.12)$$

Mit der Zeitkonstante $\tau = R_t C$ und der Coulombenergie $\Delta E_C = e^2/C$ erhalten wir somit für den Tunnelwiderstand

$$R_t > \frac{h}{e^2} = 25,813 k\Omega. \quad (2.13)$$

Der Tunnelwiderstand muss also größer sein als der o.g. quantisierte Widerstand.

Bei einem Tunnelwiderstand von typischerweise $R_t = 10^6 \Omega$ und mit der Kapazität $C = 10^{-18} F$ erhalten wir für die Zeitkonstante $\tau = 10^{-12} s$.

Wie zeichnet sich die IU-Kennlinie eines solchen Systems aus?

2.3.1 Der Tunnelstrom

Das Tunneln eines Teilchens durch eine Energiebarriere ist ein quantenmechanisches Phänomen. Der Tunnelprozess kann für ein eindimensionales Rechteckpotenzial ϕ analytisch gelöst werden [Nolting]. Der Transport durch eine solche Barriere wird durch den **Transmissionskoeffizienten** T beschrieben. Die Tunnelwahrscheinlichkeit $|T|^2$ ist bei gegebener Breite d der Potenzialbarriere:

$$\left| T_{1,2} \right|^2 \approx \exp \left[-\frac{4}{\hbar} \sqrt{2m(\phi - U_{1,2})} d_{1,2} \right] \quad (2.14)$$

der Index 1,2 kennzeichnet die Tunnelbarrieren und $U_{1,2}$ die Spannung zwischen Zuleitungen und Quantenpunkt. Die Transmission durch die Tunnelbarriere hängt also exponentiell von der Energie ϕ (in dem Fall ist ϕ die effektive Energie der Barrierenhöhe, vgl. Kapitel 6.2) und der Breite d der Barriere ab. Das ist zwar ein sehr vereinfachtes Bild, aber für unsere Abschätzungen noch hinreichend genau. Der Stromtransport I durch ein solches System kann als das Produkt von $|T_1|^2$ und $|T_2|^2$ geschrieben werden:

$$I \propto U_{SD} |T_1|^2 \cdot |T_2|^2. \quad (2.15)$$

Für den Spannungsabfall $U_{1,2}$ bei einer angelegten Spannung U_{SD} können wir in Anlehnung an dieses Modell (Abbildung 2.2[B]) unter der Annahme $C_1 = C_2 = C$ schreiben:

$$U_1 = \frac{U_{SD}}{2} + \frac{Ne}{C} \quad (2.16)$$

$$U_2 = \frac{U_{SD}}{2} - \frac{Ne}{C}. \quad (2.17)$$

Mit Gl.(2.15) und Gl.(2.16) erhalten für den Strom den Ausdruck

$$I \propto U_{SD} \exp \left[-\frac{4}{\hbar} \sqrt{2m \left(\phi - \frac{U_{SD}}{2} - \frac{Ne}{C} \right)} d_1 - \frac{4}{\hbar} \sqrt{2m \left(\phi - \frac{U_{SD}}{2} + \frac{Ne}{C} \right)} d_2 \right]. \quad (2.18)$$

Im Fall einer *symmetrischen* Tunnelbarriere gilt $d_1 = d_2$ und es handelt sich nach [Grabert, Devoret] um eine gewöhnliche Coulomb-Blockade, d.h nur die Coulomb-Blockade um die Null-Spannung ist ausgeprägt. Im Fall einer *unsymmetrischen* Tunnelbarriere $d_1 > d_2$ sind die Coulomb-Stufen ausgeprägter. Dies lässt sich aus den Berechnungen über die mittlere Besetzungswahrscheinlichkeit $\langle N \rangle$ auf dem Quantenpunkt zeigen. Eine ausführlicher Herleitung findet man bei [Ingold, Nazarov]⁴.

⁴Unter: (<http://qt1.tn.tudelft.nl/CHARGE/>) finde man die entsprechenden Simulationen zum Single Electron Tunneling (SET)

Kapitel 3

Instrumente und Probenpräparation

3.1 Instrumente

3.1.1 Das Rasterkraftmikroskop

Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurde ein kommerzielles Rasterkraftmikroskop (Multimode Nanoscope IIIa, Veeco) verwendet. Es wurde mit dem Beginn der Diplomarbeit neu angeschafft, so dass auch einige Aufbauarbeiten geleistet werden mussten. Das AFM steht in einem Reinraum der Klasse 1000 auf drei pneumatischen Schwingungsdämpfern (Micro-g der Firma TMC), welche das Gerät sehr gut von äußeren Schwingungen entkoppeln. Der Reinraum bietet die Möglichkeit, kontaminationsfrei zu arbeiten. Zudem herrschen im Reinraum kaum Temperatur- und Feuchtigkeitsschwankungen ($21\text{ }^{\circ}\text{C}$, 50 %), wodurch wenig Drift- und Wasserfilm-Effekte auftreten. Durch Schall übertragene Vibrationen lassen sich allerdings kaum unterdrücken.

Das Mikroskop kann in verschiedenen Modi betrieben werden. Die entsprechenden theoretischen Grundlagen finden sich in Kapitel 1. In Abbildung 3.1 ist ein Bild des Nanoscope IIIa zu sehen. Das verwendete Piezoelement (5096JV) erlaubt laterale Rasterbereiche von einigen nm bis maximal $130\text{ }\mu\text{m} \times 130\text{ }\mu\text{m}$. Der vertikale Abtastbereich beträgt bis zu $6\text{ }\mu\text{m}$.

Da die elektrische Charakterisierung während der AFM-Strukturierung durchgeführt wurde, mußte noch ein spezieller Chipträger zwischen Probe und Piezoelement integriert werden, um so die elektrische Kontaktierung zu ermöglichen. Dieser spezielle Chipträger vom *HLT*¹ hat eine Dicke von 6 mm, und lässt sich problemlos in den AFM-Messkopf einbauen.

¹vom Institut für Halbleitertechnik, Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik

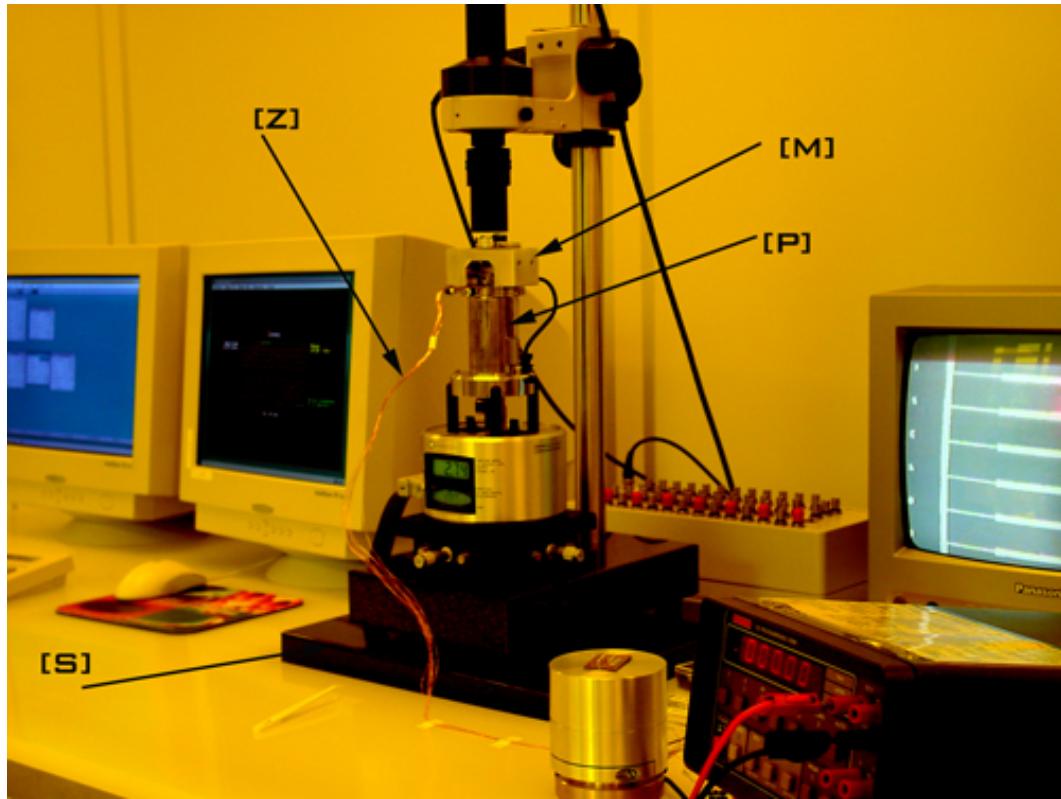


Abbildung 3.1: Foto des gesamten Aufbaus des AFM; [M] Messkopf mit Detektoreinheit, [P] Piezogehäuse, [Z] Zuleitungen für Widerstandsmessung, [S] Sockel.

3.1.2 Die Spitzen

Während der Diplomarbeit wurden kommerzielle Spitzen (RTESP)² verwendet. Die Abbildung 3.2 zeigt die verwendeten Spitzen, welche mit optischer Lithographie und anisotropem Ätzen aus Siliziumwafern hergestellt wurden. Hinzu kommen noch spezielle Spitzen für die Strukturierung. Dieses sind sogenannte *HDC-Spitzen*³ von Typ L1 der Firma Nanotools. Sie sind viel härter als die herkömmlichen Siliziumspitzen, weil sie mit einer Kohlenstoffschicht überzogen sind. Über eine normale Siliziumspitze wächst man eine HDC-Spitze, die die Form eines Pfluges hat [Irmer]. Mit diesen Spitzen hat man die Möglichkeit, mit wenigen Wiederholungen Gräben mit Breiten geringer als 10 nm zu ritzten (vgl. Kapitel [4]).

²engl. Rotated Tapping Mode Etched Silicon Probe

³engl. high density carbon

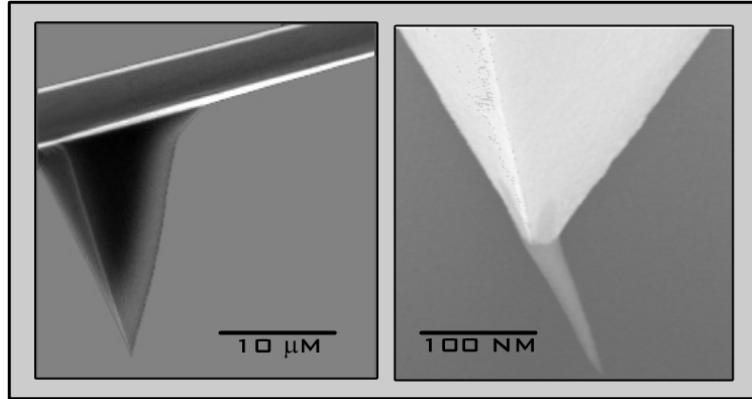


Abbildung 3.2: Bilder der üblicherweise benutzten AFM-Spitzen: links das Bild einer normalen RTESP-Spitze und rechts das einer HDC-Spitze.

Messgröße	Symbol	Wertebereich
Federkonstante	k	20 – 80 N/m
Resonanzfrequenz	f_0	200 – 400 kHz
Spez. Widerstand (Silizium)	ρ	0.01 – 0.03 Ωm
Länge	l	100 – 225 μm
Breite	b	25 – 40 μm
Dicke	d	3 – 8 μm
Spitzenradius	r	10 – 30 nm
Spitzenhöhe	h	15 – 20 μm

Tabelle 3.1: Daten zu AFM-Spitzen vom Typ Rotated Tapping Mode Etched Silicon Probe (RTESP) für Tapping-Cantilever.

3.1.3 Aufbau zur Transportmessung

Obwohl die Quantisierungs- und Coulomb-Energie bei der verwendeten Partikelgröße wesentlich größer sind als die thermische Energie, werden neben Messungen bei Zimmertemperatur auch Messungen bei tiefe Temperaturen durchgeführt. Dafür stehen verschiedene Kryostatsysteme zur Verfügung. Nach oft mühsamer Probenpräparation (siehe unten) wird dazu ein evakuiert Probenstab mit eingebauter Probe in die Kanne der unterkühlten Kryoflüssigkeit eingeführt. Die Probe wird somit auf die jeweilige Siedetemperatur, also 77 K für flüssigen Stickstoff bzw. 4,2 K für flüssiges Helium, gekühlt. Da als Aus-

tauschgas einige ml Heliumgas in den Probenstab eingefügt sind, hat man eine gute thermische Wärmeankopplung, so dass keine Temperaturmessung notwendig ist.

Die elektrische Transportmessungen erfolgen über eine *Source Measure Unit (SMU 236)* der Firma Keitley. Das *SMU* dient sowohl als Spannungsquelle als auch Strommessgerät. Die Aufnahme der *IU*-Kennlinien ohne aufmodulierte Wechselspannung (DC) wurde mit einem *LabView*-Programm automatisiert.

3.2 Probenpräparation

Wie aus Kapitel 2 hervor geht, benötigen wir für das Einzelelektronensystem Zuleitungen, die an den Quantenpunkt koppeln, um die elektronischen Transporteigenschaften zu untersuchen. Die Schwierigkeit besteht darin, Verbindungen zwischen dem nanoskopische System (10-nm-Partikel) und dem makroskopisches System (Messgeräte) herzustellen. Es existieren eine Vielzahl von Verfahren zur Herstellung von Nano- bzw. Mikrostrukturen. Daher bieten sich mehrerer Verfahren an, die Kontaktstrukturen zu erzeugen. Der Herstellungsprozess erfolgt in drei Schritten: Im ersten Schritt werden die μm -Strukturen mit optischer Lithografie, im zweiten mit Elektronenstrahl-Lithografie die 500-nm-Zuleitungen und im dritten mit dem *AFM* die 20-nm-Gräben erzeugt. Bild 3.4 zeigt eine mittels Foto- und Elektronenstrahl-Lithografie hergestellte Probe. Die mit dem Elektronenstrahl erzeugten schmalen Stege [A] werden später mit dem *AFM* strukturiert. Im Folgenden will ich zur Übersicht kurz die einzelnen Schritte des Herstellungsprozesses näher beschreiben:

1. Maskentechnik,
2. Optische Lithografie,
3. Elektronenstrahl-Lithografie,
4. AFM-Strukturierung,
5. Partikel-Positionierung.

Die drei erstgenannten Punkte werden im Folgenden beschrieben, die letzten beiden Punkte werden separat in den Kapiteln 4 und 5 erläutert. Alle lithografischen Prozesse finden im Reinraum statt.

3.2.1 Maskentechnik

Ausgang der Probenpräparation ist die Herstellung einer definierten maßgeschneiderten Maske, die später beliebig oft für Foto-Lithografie-Prozesse verwendet werden kann. Als Ausgangsmaterial steht ein „Chromblank“ zur Verfügung, eine Quarzplatte, die ganzflächig mit Chrom als lichtabsorbierendem Material beschichtet ist. Auf dieses Chromblank wird nach gründlicher Reinigung ein Elektronenstrahl-Lack (*PMMA*)⁴ aufgeschleudert. Geschleudert wird 30 s lang bei einer Drehzahl von 5000 U/min. Danach wird der Lack noch 30 Minuten auf einer Heizplatte bei 150°C ausgehärtet. Die Übertragung der gewünschte Strukturen erfolgt mittels Elektronenstrahl-Lithografie in einem

⁴Polymethylmethacrylat

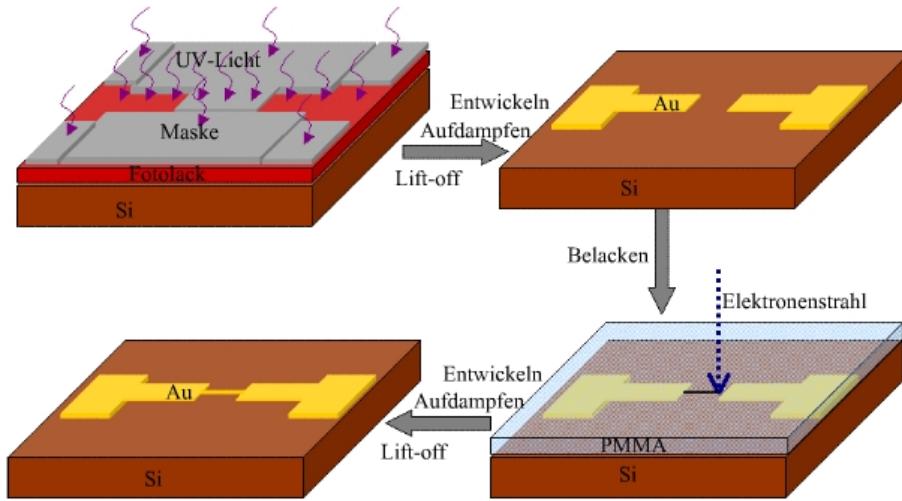


Abbildung 3.3: Prozessschritte der Foto- und Elektronenstrahl-Lithografie.

Rasterelektronenmikroskop (REM) der Firma LEO (Typ 1530). Die auf dem Lack geschriebenen Strukturen wurden dann mit einem Entwickler (Allresist AR 300-35) vom Chromblank entfernt, und danach wird die Chromschicht an den frei liegenden Stellen mit Chromätze weggeätzt. Auf diese für die optische Lithografie bestimmte Maske werden nur Strukturen geschrieben, die breiter als $1 \mu\text{m}$ sind, da die Auflösung des hier benutzten *Maskaligners* nur bis $1 \mu\text{m}$ reicht. Die Übertragung von Leitungsbahnen mit Breiten unter $1 \mu\text{m}$ erfolgt in einem weiteren Schritt durch die direkte Strukturierung mit dem REM.

3.2.2 Optische Lithografie (Foto-Lithografie)

Als Substrat für die Leitungsbahnen wurden undotierte Siliziumwafer (Si) verwendet. Auf den polierten Oberflächen der Siliziumscheiben existiert bereits eine 20 nm dicke Schicht aus Siliziumdioxid (SiO_2) als Isolator. Zuerst mussten die Si-Scheiben auf eine Größe von ca. $4 \times 4 \text{ mm}$ zurecht geschnitten werden, damit die Proben später unter dem AFM Platz haben. Nach Reinigung mit Lösungsmitteln (Iso-propanol/Aceton) erfolgt die Auftragung des UV-sensitiven Fotolacks (Allresist Positiv Photoresist AR-P 3840) mittels Lackschleuder. Der Schleudervorgang dauert insgesamt 30 s bei einer Drehzahl von 5000 U/min. Der aufgeschleuderte Fotolack enthält anschließend noch einen hohen Volumenanteil an Lösungsmittel, so dass die Schicht noch weich ist. Zur Stabilisierung des Fotolackes wird die Probe daher 30 min. im Ofen bei 90°C getempert.

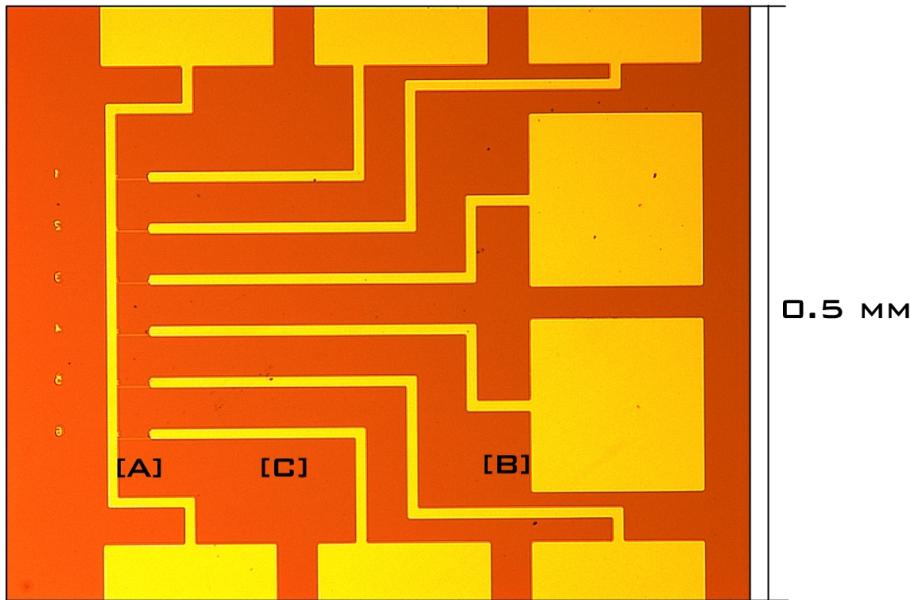


Abbildung 3.4: Mit Foto- und Elektronenstrahl-Lithografie hergestellte Probe: [A] sind die mit Elektronenstrahl geschriebenen Leitungsbahnen, [B] und [C] bezeichnen die optische Strukturen. Sie werden in vierten Präparationsschritt durchgeritzt, um Tunnelbarrieren zu erzeugen.

Die Übertragung der Strukturen von der Maske geschieht mit einem sogenannten **Maskaligner** in **Kontaktbelichtung** (vgl. Abb. 3.3). Bei diesem Verfahrensschritt befindet sich die Maske in direktem Kontakt zum Fotolack. Die Bestrahlung des Lackes erfolgt mit dem UV-Licht einer Quecksilberdampflampe (bei einer Wellenlänge von 395 nm) über einen Zeitraum von 12 s. In einem Entwickler (Allresist AR 300-35) werden die belichteten Stellen während einer Zeitspanne von 12 s aufgelöst. Anschließend wird die Probe mit destilliertem Wasser gespült. Danach bleibt auf dem Siliziumwafer nur noch eine Maske aus Fotolack für die Metallisierung übrig.

Metallisierung: Die Herstellung der Leitungsbahnen auf dem Siliziumsubstrat wird durch Aufdampfen erreicht. Das Aufdampfen der Metallschichten erfolgt mit Hilfe eines Widerstandsverdampfers. Für die Strukturen wurden zunächst Au und darunter als Haftvermittler Ni gewählt. Aufgedampft wurden 50 Å Ni / 1000 Å Au. Da sich Ni nur schlecht thermisch aus dem vorhandenen Wolframschiffchen verdampfen ließ, wurde für später Ni durch Ti ersetzt, nicht zuletzt auch deshalb, weil die Ti-Schichten besser auf den SiO_2 -Oberflächen der Wafer haften. Das Aufdampfen der Titanschichten geschieht mittels eines

Elektronenstrahlverdampfers⁵.

Lift-off: Um die Lackmaske und die darauf aufgedampften Metallschichten von der Probe zu entfernen, wird die Probe in heißes Aceton gelegt. Dieses löst die Fotomaske und die darüber liegenden Metallschichten ab. Diesen Vorgang bezeichnet man als „Lift-off“. Vorsichtshalber sollte man mit einer Pipette während der Lift-off-Prozesse die Metallreste von der Probe wegblasen, um eventuell dem Lösen nachzuhelfen und zu verhindern, dass die Metallreste wieder an der Probe haften. Im Fall einer unvollständigen Ablösung oder einer erneuten Anlagerung der Metallreste hilft manchmal ein Ultraschallbad. Eine optisch hergestellte Struktur ist in Abbildung 3.4 zu sehen. Im nächstens Präparationsschritt werden die unterbrochenen Stellen mit schmalen Leitungsbahnen mit einer Breite unterhalb von 1 μm verbunden (vgl. Kapitel 3.2.3).

3.2.3 Elektronenstrahl-Lithografie

Die Prozessierung der 500 nm breiten Leitungsbahnen, welche für die AFM-Strukturierung geeignet sind, werden mittels Elektronenstrahl-Lithografie geschrieben (vgl. Abb. 3.3). Wie bei der Maskenherstellung wird auch hier PMMA-Lack verwendet. Zusätzlich zur PMMA-Schicht schleudert man jedoch vorher noch einen Haftvermittler auf. Der Schleudervorgang dauert wieder insgesamt 30 s bei einer Drehzahl von 5000 U/min. Damit man die vorhandenen breiteren Goldstrukturen während der Fokussierung unter dem REM noch sehen kann, sollte die Lackschicht dünn genug (ca. 300 nm) sein. Das Schreiben auf festgelegten Punkten erwies sich als äußerst schwierig, da auf der Maske jegliche Markierungspunkte fehlen.⁶ (Es wäre daher gut, in Zukunft neue Masken stets mit zusätzlichen Markierungen zu versehen.) Danach wird die Probe für 30 min. bei 150 °C auf eine Heizplatte zum Aushärten der Lackschichten gelegt.

Das Entwickeln, dieser Metallisierung und der Lift-off verlaufen genau wie oben beschrieben. Allerdings sind die Schichten bei der Metallisierung dünner. Es werden nur 30 Å Ti/150 Å Au aufgedampft, um das Strukturieren dieser Bahnen mit dem AFM zu erleichtern.

Einzeldraht-Kontaktierung (Bonding): Bei der elektrischen Verbindung zwischen den Anschlusspads der Probe und dem Chipcarrier nutzen wir das Einzeldrahtverfahren. Zu diesem Zweck wird die Probe auf den Chipcarrier geklebt und mittels Ultraschallboden, auch Wedge-Bonden genannt, mit

⁵HLT

⁶Die Strukturen sollten ursprünglich nur mittels Foto-Lithografie hergestellt werden.

Aluminiumdraht, der einen Durchmesser von $25 \mu\text{m}$ hat, miteinander verbunden. Das Ultraschallbonden ist ein Reibungsschweißverfahren ohne zusätzliche Wärmezufuhr von außen; somit treten keine thermischen Beschädigungen des Bondpads auf. Über eine Bondnadel, die mit einer Frequenz im Ultraschallbereich schwingt, wird der Draht parallel zur Oberfläche des Bondpads gerieben und dabei auf die Fläche gedrückt. Reibungswärme und Druck erzeugen so Mikroverschweißungen an der Kontaktstelle.

Die Verdrahtung der Probe muss so gestaltet sein, dass ein Zugriff der AFM-Spitze/Cantilever nicht behindert wird. Alle Bonds sollten daher in der gleichen Richtung liegen und in Breite und Höhe eine Kontaktierung mit der Spitz ge statten.

3.2.4 Partikel-Deposition

Nachdem durch die notwendigen Prozesse die Leiterbahnen fertig gestellt sind, werden entweder monodisperse Aerosol-Partikel oder kolloidale Goldpartikel auf der Probe abgeschieden. Bei den zuerst genannten Partikeln handelt es sich um das Halbleitermaterial Bleisulfid (PbS), das im Fachgebiet Elektrotechnik/Aerosolmeßtechnik hergestellt wird. Die Partikel werden aus der Gasphase abgeschieden [Kruis]. Ich will hier kurz den Herstellungsprozess erläutern.

Aerosol Partikel: Unter Atmosphärendruck wird PbS -Pulver in einem Rohr ofen bei einer Temperatur von 680°C (der Schmelzpunkt liegt bei 1114°C) sublimiert. Durch einen Stickstoffstrom (N_2), der als Trägergas durch den Rohr ofen geleitet wird, wird das gasförmige PbS aus dem Ofen geleitet. Die dabei erfolgende Abkühlung führt zur Kondensation und Agglomeration, was wiederum zu Bildung von polydispersen Nanopartikeln führt. Der Gasstrom wird durch einen bipolaren Auflader geführt, wo die PbS -Partikel elektrisch aufgela den werden. Der Auflader enthält das radioaktive Material ^{85}Kr . Von dort aus werden sie durch einen differentiellen Mobilitäts-Analysator (DMA) geführt, wo sie durch ein elektrisches Feld nach ihre Größe selektiert werden. Dabei wird die elektrische Beweglichkeit der Partikel ausgenutzt. Bevor die Partikel auf die Probe in einer Depositionskammer abgeschieden werden, werden sie bei einer Temperatur von 460°C noch einmal gesintert, um einkristalline Partikel zu erhalten. Die Partikel sind am Ende der Präparation nicht nur monodispers, sie sind auch nahezu sphärisch, und haben eine Standardabweichung in der Größe von 13 %, wobei der Größenbereich von 5 - 20 nm variabel ist.

Au-Partikel: Unter anderem wurden auch kolloidale Goldpartikel (10 nm Durchmesser) der Firma *Ted Pella, Inc.* verwendet. Kolloide sind Suspensio-

nen mit festen Partikeldurchmesser von 1 - 200 nm. (Partikel, die bezüglich ihrer Größe unterhalb der Auflösungsgrenze eines gewöhnlichen Lichtmikroskops liegen, werden als Kolloide klassifiziert). Die Partikeldichte beträgt nach Angaben des Herstellers $5,7 \cdot 10^{12} / \text{ml}$.

Das Aufbringen der Au-Partikel geschieht mit Hilfe einer Pipette, indem etwas von der (verdünnten) wässrigen Lösung eingesaugt und ein Tropfen auf der Probe fixiert wird. Aufgrund der Oberflächenspannung bleibt der Tropfen stabil, und nach einem halbstündigen Heizschritt im Ofen (90°C) bleibt an den Rändern der Probe ein schwarzer Kreis übrig. Die meisten Partikel setzen sich in diesen Rändern ab, aber AFM-Aufnahmen zeigen trotzdem noch einen hohen Anteil von Goldpartikeln auch im Zentrum der Probe. Die Teilchendichte beträgt dort etwa $250 / \mu\text{m}^2$.

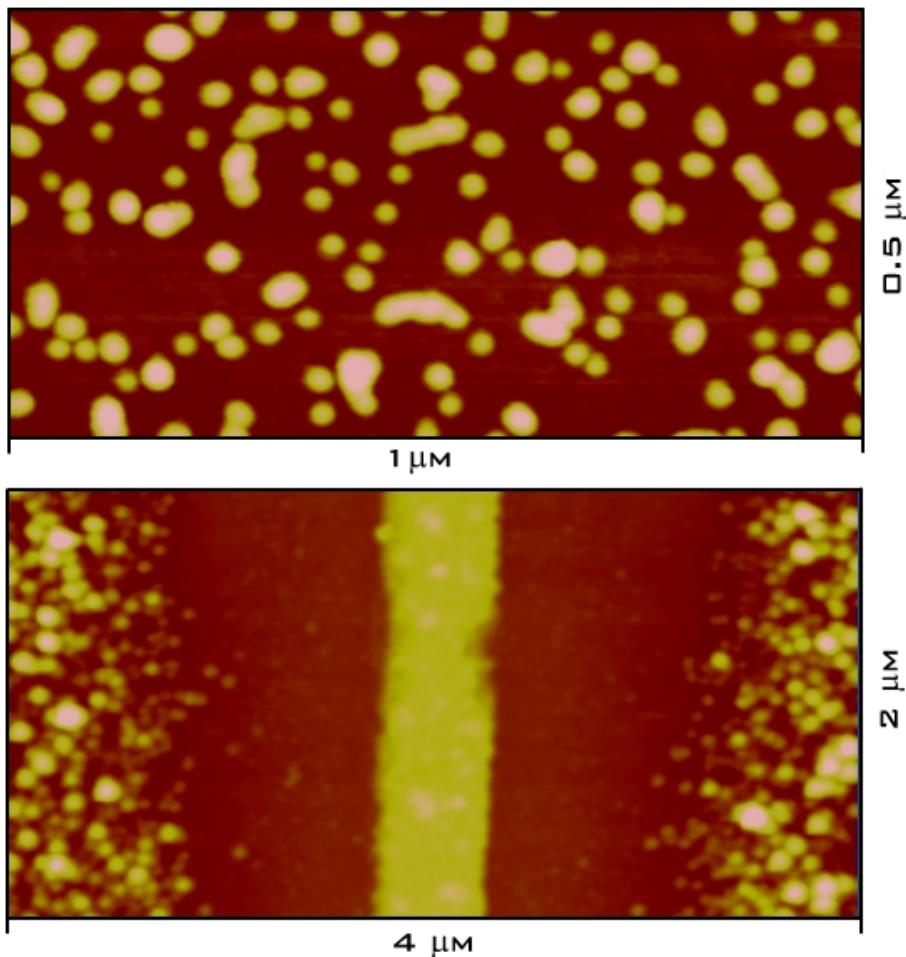


Abbildung 3.5: Teststrukturen nach Deposition von kolloidalen Gold-Partikeln (oben) und PbS-Aerosol-Partikeln (unten). Bei PbS-Partikeln zeigt sich hier eine Selektion der Teilchen aufgrund des elektrischen Feldes (Oberflächenladung) um die Leiterbahn herum, da die Partikel negativ geladen sind.

Kapitel 4

Strukturierung mit dem Rasterkraftmikroskop

In diesem Kapitel wird beschrieben, wie das Rasterkraftmikroskop als Nano-Werkzeug für die Lithographie genutzt werden kann. Ziel dieser Arbeit ist es, mit der AFM-Nanospitze, „schmale“ Vertiefungen in definierte Metallstrukturen (z.B. Gold) zu ritzen, wodurch eine elektrische Isolierung (Unterbrechung) der beiden Leiterbahn-Hälften entsteht. Der so entstehende Graben sollte in einem weiteren Schritt mit einem Nanopartikel „überbrückt“ werden. In der Praxis verwendet man nicht nur die mechanische Strukturierung [Wendel] [Schumacher], sondern vorwiegend die elektrochemische Modifikation der Probenoberfläche durch lokale *anodische Oxidation* [Irmer]. Meine Arbeit beschränkt sich nur auf die direkte mechanische Strukturierung der Probenoberfläche. Die Proben wurden sowohl im Kontakt-Modus als auch im Tapping-Modus [Wendel] [Avouris] mechanisch strukturiert. Im Rahmen dieser Arbeiten wurden nicht nur Metalle, sondern bei anfänglichen Test für die AFM-Lithographie auch PMMA verwendet [Heyde].

4.1 Normalkraft

Für die Strukturierung von Metalloberflächen ist es wichtig zu wissen, welche Kräfte (verglichen mit denen bei normalen Topologiemessungen) notwendig sind, um eine gezielte plastische Deformation zu erreichen. Die Kräfte hängen sehr stark von den jeweiligen Materialien ab. Es erweist sich als äußerst schwierig, einen passenden Satz von Parametern (Andruckkraft, Schreibgeschwindigkeit) zu finden, mit dem man reproduzierbare Ergebnisse erzielen kann. Eine Möglichkeit, die sich anbietet, ist die Bestimmung der **Normalkraft** F_n , also der Kraftkomponente in Richtung der Oberflächennormalen, um zumindest die Materialien in verschiedene Kraftbereiche ein ordnen zu können.

Die Normalkraft lässt sich durch Kalibrierung der *Kraft-Abstands-Kurve* ermitteln [Schumacher]. Bei Annäherung der Probe an die Spitze ist es möglich, die Auslenkung des Federbalkens aus der Ruhelage gegenüber dem Abstand Probe-Spitze in einem Diagramm aufzutragen. Eine typische Kraft-Abstands-Kurve von Gold im Kontakt-Modus ist in Abbildung 4.1 aufgetragen.

Die weiße Kurve kennzeichnet die Annäherung der Probe an die Spitze, die

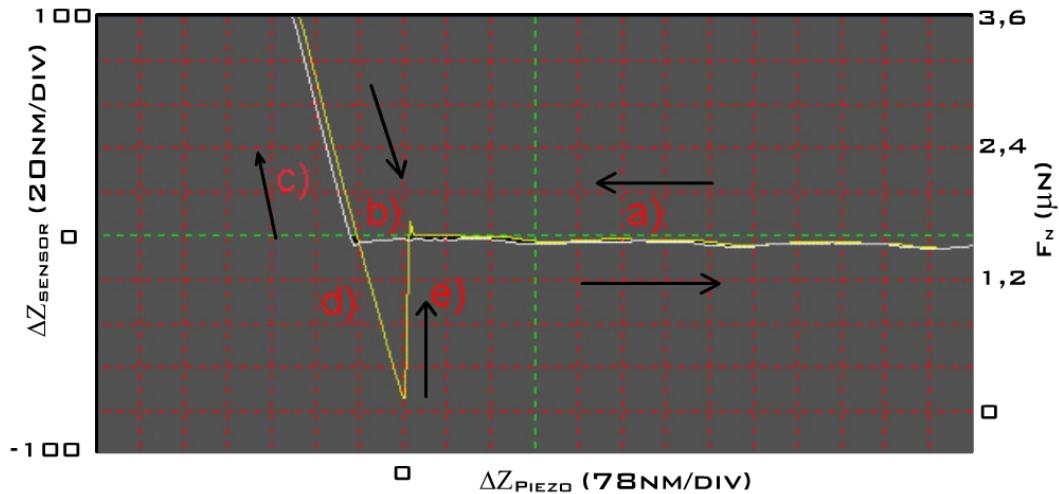


Abbildung 4.1: Beispiel einer Kraft-Abstands-Kurve bei elastischer Verformung auf Au im Kontakt-Modus. Sie wurde mit einer RTESP-Tapping-Spitze, $k = 20 \text{ N/m}$, aufgenommen. Links ist die Auslenkung des Cantilevers und rechts die Anpresskraft der Spitzenspitze über der Piezobewegung aufgetragen.

gelbe Kurve die Abstandsvergrößerung. Im Idealfall sollte bei Reduzierung des Abstands zwischen Spitze und Probe die Sensorauslenkung (deflection) konstant sein. (a) Aber wie aus der Abbildung ersichtlich ist, wird die Sensorauslenkung anscheinend von einer periodischen Schwankung überlagert. Diese Schwankung wird jedoch nur durch Interferenzen zwischen den auf der Probe und dem Cantilever reflektierten Teilstrahlen vorgetäuscht. Im Subnanometer-Abstand (Bereich b) "spürt" die Spitzenspitze den attraktiven Teil der Van-der-Waals-Kraft, und der Federbalken verbiegt sich in negativer z-Richtung. Bewegt sich die Probe über den Nullpunkt hinaus, so wird der Federbalken gemäß dem Hook'schen Gesetz linear in positive z-Richtung ausgelenkt. Nach voreingestellter Δz Begrenzung kehrt die Bewegung wieder um (Bereich d), d.h. die Probe entfernt sich von der Spitzenspitze. Hier erkennen wir deutlich den Effekt der Hysterese des Piezoelementes. Beim Entfernen der Spitzenspitze von der Probe sehen wir ein verstärktes Zurückbiegen des Cantilevers. Diese negative Verbiegung kann unterschiedliche Ursachen haben, z.B. die Kapillar- und Adhäsions-

onskräfte des auf der Oberfläche befindlichen Wasserfilms (vgl. Kapitel 1.3). Je nach Oberflächenbeschaffenheit kann der Verlauf der Verbiegung und somit die Rückstellkraft verschiedene Formen annehmen¹. Ist die Rückstellkraft groß genug, schwingt die Spitze wieder in ihre Ruhelage zurück. Dies lässt sich aus der Überschwingung der Kraft-Abstands-Kurve ersehen. Die maximale negative Auslenkung kann als **Kraftnullpunkt** F_n^0 definiert werden. Die *absolute* Normalkraft F_n ergibt sich dann zu:

$$F_n = F_n^0 + \Delta F_n. \quad (4.1)$$

Mit bekannter Federkonstante lässt sich die Normalkraft berechnen (auf der rechten Skala in Abb. 4.1 zu sehen). Der Fehler im Detektionssystem für Δz ist sehr gering, er liegt unterhalb von einem Prozent. Andererseits wird die Genauigkeit durch den weiten Toleranzbereich der Federkonstante stark beeinträchtigt, wie man aus Tabelle [3.1] entnehmen kann.

4.2 Kräfte zwischen Spitze und Probe bei Kontakt-Deformation

Bei der Annäherung der Spitze in den sehr stark repulsiven Bereich des Van-der-Waals-Potentials kommt es zu irreversiblen Wechselwirkungen. Die bei der Mikroskopie entstehenden Kräfte liegen im Bereich einiger nN, wohingegen die Kräfte bei der Strukturierung je nach Material um bis zu einem Faktor 100 größer sind [Wendel]. Je nach Auflagekraft kommt es zur elastischen oder inelastischen Deformation des Materials. Die Kraftänderung folgt bei einfacher Betrachtung dem Hook'schen Gesetz.

In diesem Modell wird weder die Kontaktfläche noch die Verformung der Spitze oder der Probe berücksichtigt. Eine quantitative Beschreibung liefert die modifizierte **Hertz'sche Theorie** [Sarid] über eine Änderung der Kontaktfläche mit dem Radius a

$$a^3 = \frac{3}{4}\pi(\kappa_1 + \kappa_2) \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \cdot F(z) \quad (4.2)$$

mit $\kappa_i = (1 - \nu_i^2)/\pi E_i$, wobei E_i das **Elastizitätsmodul**, ν_i die Poissonzahl und R_1, R_2 der Radius der Spitze bzw. der Kontaktfläche ist.

Bei $R_1 \ll R_2$ und für kleine Eindrucktiefen $\|z - z_L\| \ll R_1 = R$ (vgl. Abb. 1.3) folgt $a = \sqrt{2R(z - z_L)}$. In Gleichung (4.2) eingesetzt ergibt sich

¹aus der Kraft-Abstands-Kurve könnte man daher qualitative Aussagen über die Probe gewinnen

$$F(z) = g_0 * \sqrt{R} * (z - z_L)^{\frac{3}{2}} \quad \text{mit} \quad g_0 = \frac{8\sqrt{2}}{3\pi(\kappa_1 + \kappa_2)}. \quad (4.3)$$

Die Kraft ist also direkt proportional zu \sqrt{R} .

4.3 Lithografie von PMMA

Zur Einarbeitung in die AFM-Lithografie-Technik wurden Barrieren mit unterschiedlichen Parametern in PMMA geritzt, um so optimierte Parameter des AFM zu finden, das Verhalten der Spitze bei Deformation von Probenoberflächen kennen zu lernen und später möglichst gut definierte feine Strukturen erzeugen zu können. Der Vorteil von PMMA liegt in seiner leichten Verformbarkeit. Im Vergleich zu Metallen ist die Abnutzung der Spitze viel geringer. Bei der Lithographie auf PMMA wurden die handelsüblichen RTESP-Spitzen benutzt. Die Probenpräparation entnehme man dem Kapitel 3.2.

Die plastische Verformung der Probenoberfläche im Kontakt-Modus wird bewirkt, indem die Andruckkraft der Spitze, also der *Setpoint*, stark erhöht wird. Dabei dringt die Spitze in den Lackfilm ein, und durch die laterale Bewegung der Probe schneidet die Spitze einen schmalen Graben in die PMMA-Schicht, das Material dabei wird zur Seite oder nach oben verdrängt. Die Einstellungen der Parameter für das *Multimode IIIa* können aus der Tabelle im Anhang [a] entnommen werden. Abbildung 4.2 zeigt drei mit derselben Spitze geschriebene Grabenstrukturen mit unterschiedlichem *Setpoint* $F_n=5 \mu\text{N}$ [A], $10 \mu\text{N}$ [B], $15 \mu\text{N}$ [C].

An den Rändern der Gräben sehen wir große Wölbungen, die fast genauso hoch sind, wie die Tiefe der Gräben. Die Wölbung ist vermutlich nicht wirklich so breit. Sie röhrt u.a. daher, dass Lackreste an der Spitze haften bleiben und bei der Aufnahme sich selbst abbilden, da die Topologiemessung unmittelbar nach dem Schreiben erfolgt. Die Breite der erzeugten Gräben ist durch den Spitzenradius begrenzt. Spitzenspezifikationen sind in Tabelle 3.1. zusammengefasst. Die Abbildung 4.2 zeigt offensichtlich eine unterschiedliche Tiefe bei äquidistanter Variation der Andruckkraft. Somit hängen die Breite und Tiefe nicht nur von der Spitzengeometrie, sondern auch von der Nicht-Linearität der wirkenden Kräfte, sowie den elastischen Eigenschaften von Spitzenspitze und Probe ab. Andere Abhängigkeiten (z.B. von der Schreibgeschwindigkeit) kommen noch hinzu, wenn das Schreiben im Tapping-Modus erfolgt. Einzelheiten werden im nachfolgenden Kapitel 4.4 beschrieben.

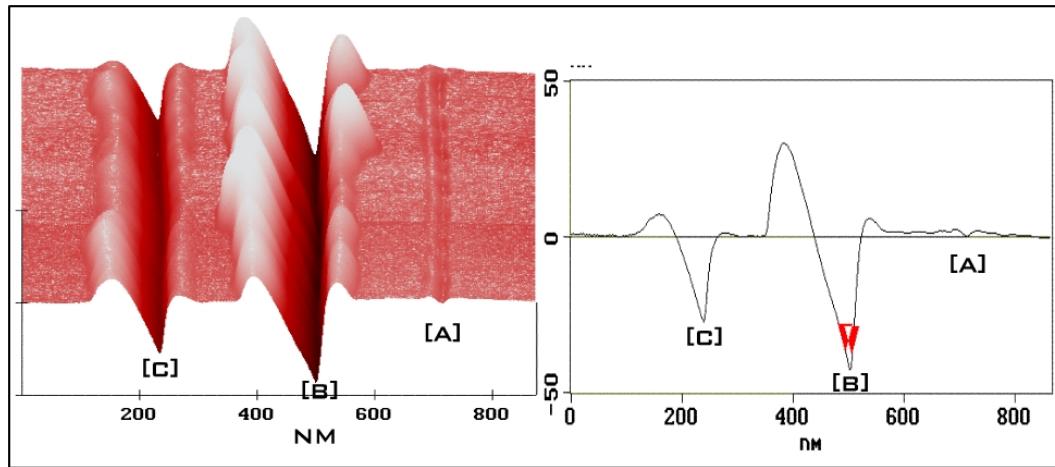


Abbildung 4.2: *Lithographie auf PMMA im Kontakt-Modus: Höhenprofil (links), Seitenansicht (rechts); Kräfte: [A] 5 μN , [B] 10 μN , [c] 15 μN . Es sind jeweils 5 Durchläufe gemacht worden. Die kleinste Breite liegt bei ca. 10 nm, dies entspricht gerade dem Radius der Spitze.*

4.4 Direkte mechanische Strukturierung von Metallen

Nachdem die Strukturierung auf PMMA sowohl im Kontakt-Modus als auch im Tapping-Modus hinreichend beherrschbar war, wurde an definierten Metallstrukturen geritzt. Abbildung 4.3 zeigt die schematische Strukturierung auf einer Ti/Au Metallstruktur. Der Herstellungsprozess solcher Strukturen ist in Kapitel 3.2 beschrieben. Die Strukturierung wurde mit dem Spitzentyp *RTE-SP* vorwiegend im Tapping-Modus durchgeführt, um die Abnutzung der Spitze zu minimieren, da im Tapping-Modus nur eine geringe laterale Kraft ausgeübt wird. Die Schwingungsamplitude (*target amplitude* $> 100 \text{ nm}$)² ist hier deutlich höher als bei der Topologiemessung. Im Tapping-Modus erfolgt die Strukturierung, indem der *Amplitude setpoint* reduziert wurde, d.h. die Spalte klopft stärker auf die Probe³. Dringt die Spalte durch eine erhöhte Normalkraft in die Probe ein, so kann durch laterale Bewegung entlang der gewählten Richtung in die Probe geschrieben werden. Die Spalte taucht dabei in das Material ein und die Metallreste werden zur Seite geschoben. Im geregelten Modus wird der vorgegebene Arbeitspunkt für eine konstante Andruckkraft beibehalten. So wird gewährleistet, dass die Andruckskraft auch auf der ganzen Ebene gleich

²“target amplitude“ höher als > 3 V setzen

³Die Werte stehen in der Tabelle im Anhang [B]

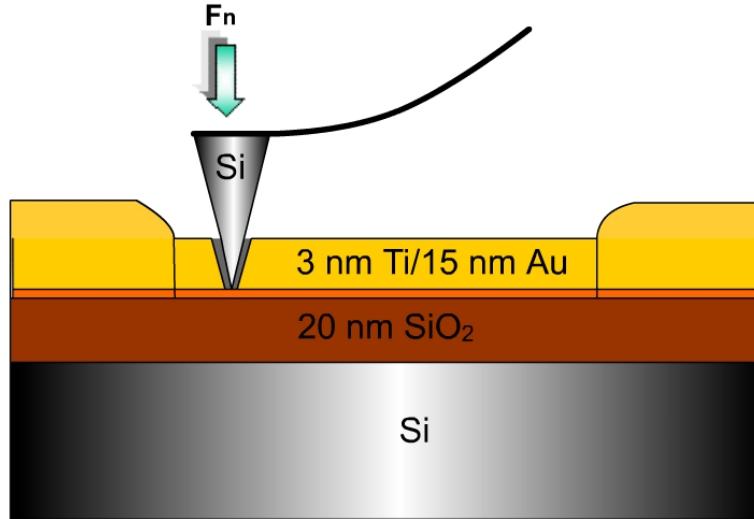


Abbildung 4.3: Schematische Seitenansicht der Probe bei geregelter Strukturierung. Die Struktur besteht aus 3 nm Ti und 15 nm Au auf einer 20 nm dicken SiO_2 -Schicht.

groß ist. Die Spitze muss gegenüber der Probe inert sein, außerdem sollte sie starr und hart sein. Physikalisch ausgedrückt muss sie ein größeres Elastizitätsmodul als die Probe besitzen (vgl. Gl. 3.3). Die handelsüblichen Spitzen aus Siliziumnitrid besitzen ein Elastizitätsmodul im Bereich von 200 GPa und die *HDC*-Spitzen eines im Bereich von 1-5 TPa [Irmer], wogegen die Elastizitätsmodule der verwendeten Strukturen viel kleiner sind (*Au* hat $E=81$ GPa, *Ti* $E=116$ GPa). Die *HDC*-Spitzen sind als viel härter und ermöglichen aufgrund ihrer pflugartigen Form das Schreiben im Kontakt-Modus.

Die Schreibgeschwindigkeiten variierten hier im Bereich von 1 bis $20 \mu\text{m}/\text{s}$, d.h. bei einer Linienlänge von $1 \mu\text{m}$ schreibt die Spitze bis zu 20 mal/s über dieselbe Linie. Bei einer *RTESP*-Spitze kann es mehrere hundert Wiederholungen erfordern, bis eine Tiefe von 20 nm erreicht wird. Mit *HDC*-Spitzen dagegen ist die Zahl der Wiederholungen um einen Faktor 10 geringer. Dementsprechend sind die erzeugten Gräben sehr unterschiedlich breit. Sie reichen von 20 - 100 nm, soweit die AFM-Bilder zuverlässig sind. Bei so schmalen Gräben mit einer Tiefe von nur von 20 nm, kann die Spitze nicht bis zum Grund des Grabens abtasten. Wahrscheinlich ist der Breite am Boden des Grabens noch geringer. Sie lässt sich zwar aus dem Spitzewinkel abschätzen, aber aufgrund der Abnutzung der Spitze⁴, ist es wiederum schwierig, genauere Aussagen zu treffen. In Abbildung 4.4 sehen wir ein Beispiel für eine im Tapping-Modus

⁴Die AFM-Aufnahmen erfolgen mit der gleichen Spitze

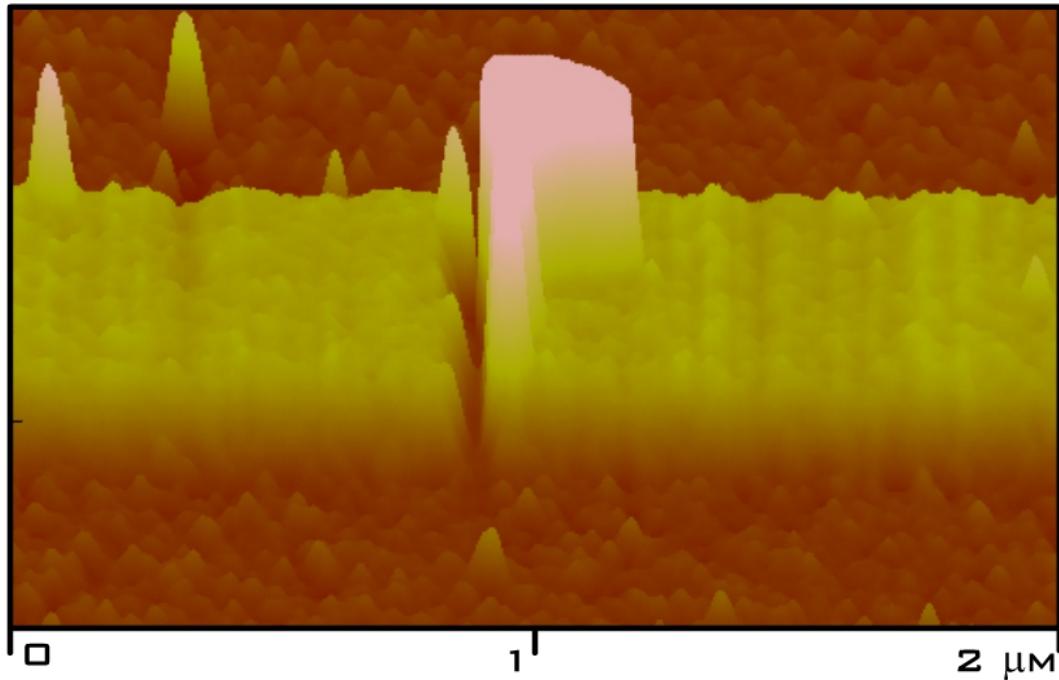


Abbildung 4.4: Tunnelbarriere in einer Au-Leiterbahnen, mit einer RTESP-Spitze im Tapping-Modus geschrieben. Die Breite der Leitungsbahn beträgt 500 nm, die Höhe 20 nm und der kleinste Abstand in der Barriere liegt unter 20 nm.

erzeugte Barriere. Die Leiterbahn ist an manchen Stellen des Grabens nicht bis zum Boden durchtrennt.

Nachteil dieser Methode ist die Unkenntnis über die modifizierte Tiefe. Zwar kann die aufgewendete Normalkraft aus der linearen Extrapolation der Kraft-Abstands-Kurve bestimmt werden (wie schon erwähnt liegen sie im Bereich um 50 bis 100 μN), aber eigene Vorversuche ergaben, dass die Eindringtiefe nicht alleine von der Normalkraft, sondern auch von der Schreibgeschwindigkeit der Spitze abhängt. Dadurch vergrößert sich auch die Breite des Grabens, was wiederum zu einem größeren Tunnelwiderstand führt, wie sich später herausgestellt hat. Offensichtlich kann die Tiefe auch durch die Zahl der Wiederholungen entlang einer Linie verändert werden. Es ist sehr schwierig, die richtigen Parameter genau zu bestimmen, zumal noch unbekannte Faktoren zu berücksichtigen sind. Eine Reihe von Artefakten ist unten aufgeführt. Grafik 4.5 zeigt das Beispiel einer unvollständigen Tunnelbarriere.

Die Strukturierung einer gezielten Tunnelbarriere sollte frei von der Vielzahl der Unsicherheiten sein. Es bietet sich daher an, eine **insitu** Kontrolle des Widerstands der Leitungsbahn durchzuführen.

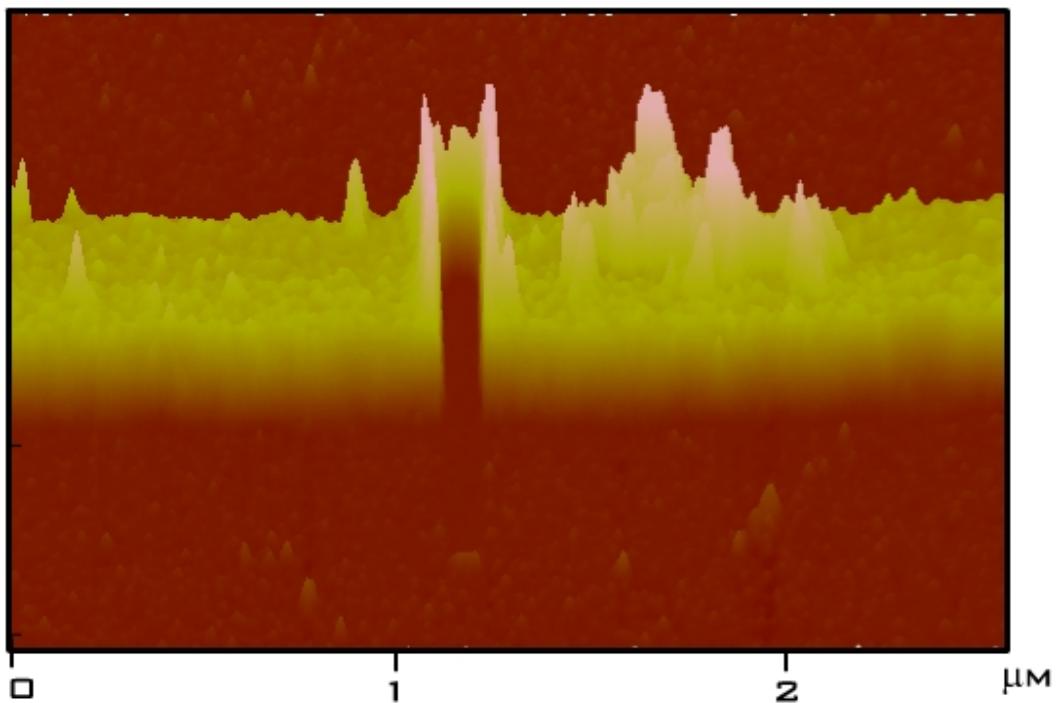


Abbildung 4.5: Beispiel einer unvollständig gekratzen Barriere. Aufgrund einer ungenauen Positionierung der Spitzte wurde die Leiterbahn nicht vollständig durchgekratzt. Ursache dafür ist das Verhalten der Piezoelementes (Kriechverhalten, therm. Drift).

4.5 Direkte Strukturierung mit *insitu* Widerstandsmessung

Um Tunnelbarrieren in Leiterbahnen zu erzeugen, muss gewährleistet sein, dass diese auch vollständig durchtrennt sind, sowohl in der Tiefe, wie auch in der Breite. Dies lässt sich durch gleichzeitige Widerstandsmessung der Leitungsbahn kontrollieren. Die Strategie ist zwar einfach aber recht nützlich. Alle Zuleitungen wurden vorher elektrisch kontaktiert und dann unter den AFM-Messkopf gelegt⁵ (siehe Kapitel 3.4). Zudem wurden alle kontaktierten Leitungsbahnen einseitig auf Masse gelegt, um zu vermeiden, dass sie durchbrennen ($I_{max}=1\text{ mA}$). Zum Schutz vor elektrostatischen Aufladungen wird auch der ganze Messplatz geerdet. Abbildung [4.6] gibt den schematischen Aufbau der Widerstandsmessung während der Strukturierung wieder.

Die Strukturierung erfolgt hierbei im Kontakt-Modus mit einer *HDC*-Spitze,

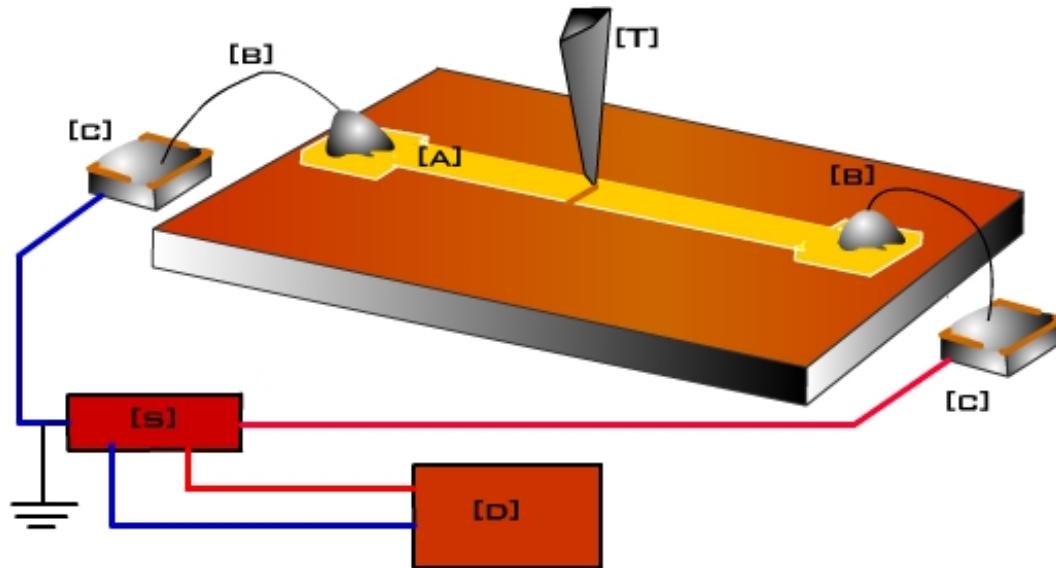


Abbildung 4.6: Schematischer Aufbau der kontrollierten Strukturierung: [A] Goldstruktur, [B] Bonddraht, [C] Chipcarrier, [D] Digitalmultimeter, [S] Stromrichter, [T] *HDC*-Spitze

⁵In vielen Fällen reicht es nicht aus, die Probe nur mit dem vorhandenen doppelseitigen Klebefilm auf dem Substrathalter zu befestigen. Durch Bewegung der Zuleitungsdrähte für die Widerstandsmessung kann sich die Probe vom Substrathalter lösen. Die ganze Probe drückt dann gegen die Spitze und diese bricht infolgedessen. Durch zusätzliche Verwendung von doppelseitigem Tesafilm wird die Befestigung der Probe wesentlich verbessert ohne die Abbildungseigenschaften des *AFM* zu beeinflussen.

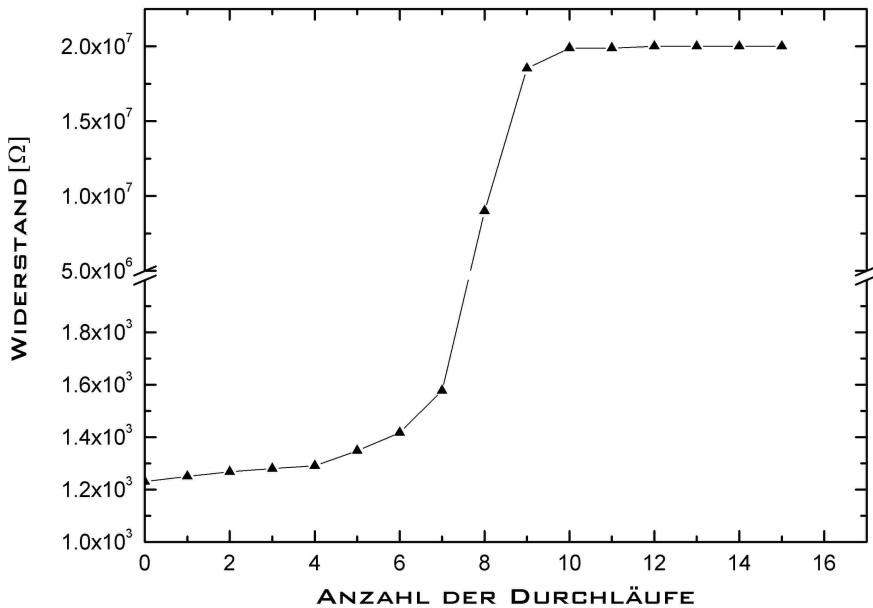


Abbildung 4.7: Verlauf des Probenwiderstandes während des Ritzens durch eine Au-Leitungsbahn. Der Widerstand beträgt am Anfang 1250 Ω . Nach dem 10-ten Durchlauf ist die Leiterbahn vollständig isoliert.

um eine möglichst schmale Tunnelbarriere bei wenigen Schreibzyklen zu erhalten. Die anfänglichen Topologiemessungen sollten jedoch im Tapping-Modus durchgeführt werden, um eine Abnutzung der Spitze schon am Anfang zu vermeiden. Abhängig von der Auflagekraft beschädigt die *HDC*-Spitze die Leitungsbahnen während der Abbildung allerdings sehr schnell. Es ist also ratsam, mit einer Kombination von zwei Modi zu arbeiten. Zuerst wird im Tapping-Modus die Leitungsbahn abgescannt und die Position, an der geritzt werden soll, festgelegt. Dann wird die Spitze um ca. 100 μm zurückgezogen und vorsichtig der Arbeitsmodus auf Kontakt-Modus gewechselt. Die Schreibparameter für den Kontakt-Modus werden ebenfalls angepasst. Die x-y-Positionen werden festgehalten und die Spitze wird wieder herunter gefahren (bzw. die Probe hoch). Der *Setpoint* sollte noch sehr klein sein. Nun wird mit einem einfachen Digital Multimeter (Keithley 192) kontinuierlich der Probenwiderstand beobachtet. Jetzt wird vorsichtig die Andruckkraft erhöht. Vor der Strukturierung liegt der Widerstand im Bereich von 1-2 $\text{K}\Omega$. Abbildung 4.7 zeigt typische Widerstandswerte während der Strukturierung im Kontakt-Modus in Abhängig-

keit von der Zahl der Durchläufe. Mit höherer Andruckkraft steigt der Widerstand langsam an. Die wesentliche Änderung ist erst nach dem sechsten Durchlauf zu beobachten. Die Widerstandsänderung verläuft dann sprunghaft. Zwischen dem 7. und 8. Durchlauf steigt der Widerstand um fast vier Größenordnungen. Die Spitze wurde bei Erreichen des max. Wertes von $20\text{ M}\Omega$ zurückgezogen. Problematisch war es, den Widerstand genau abzulesen, da die Schwankungen im Bereich von Millisekunden liegen. Und ein Schreiber stand nicht zur Verfügung. Die Anzahl der Durchläufe variiert je nach Dicke und Breite der Schichten zwischen 10 und 20, wobei sie im Tapping-Modus größer ist. Die topologische Kontrolle der erzeugten Tunnelbarriere erfolgt mit der gleichen Spitze. Der Arbeitsmodus wird wieder in den Tapping-Modus umgestellt, und dabei lässt man mehrmals die Spitz die Resonanzfrequenz suchen (sweepen), um eventuelle Metallreste von der Spitz zu entfernen. Die Probe wird nach der Strukturierung mit Aceton/Iso-propanol gereinigt und mit einer N_2 -Pistole von Restpartikeln befreit.

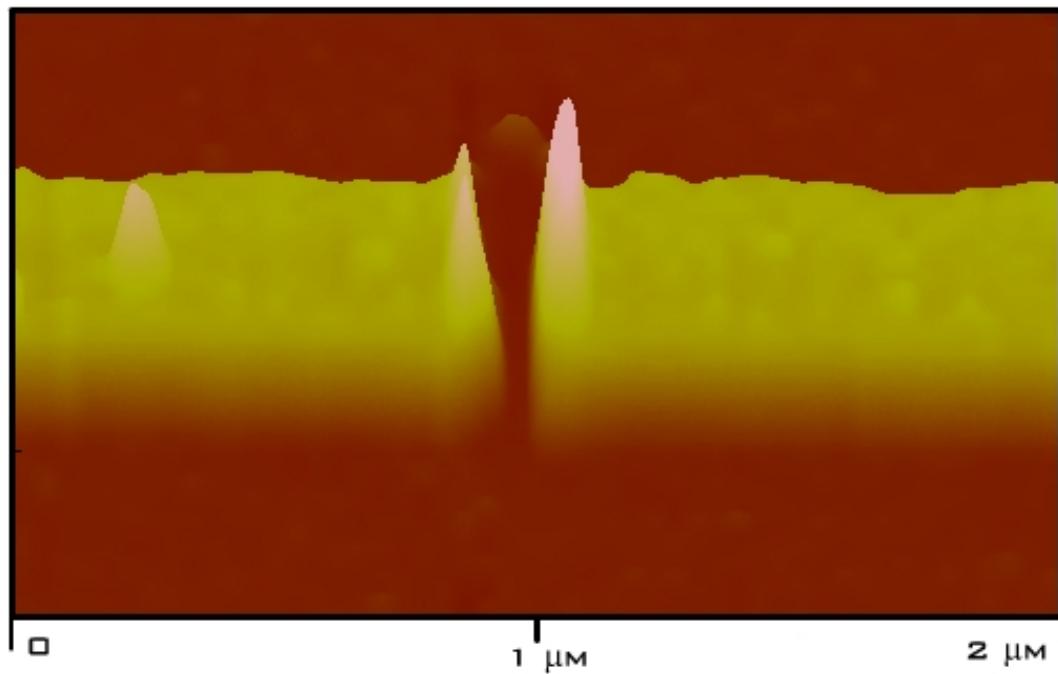


Abbildung 4.8: Im kontrollierten Kontakt-Modus erzeugte Tunnelbarriere. Nach 10 Durchläufen ist die Leiterbahn vollständig durchtrennt. Höhe und Breite der Leiterbahn sind 20 nm bzw. 500 nm. Die Barriere ist ca. 40 nm breit. Sie zeigt einen Widerstand $R_t > 1G\Omega$.

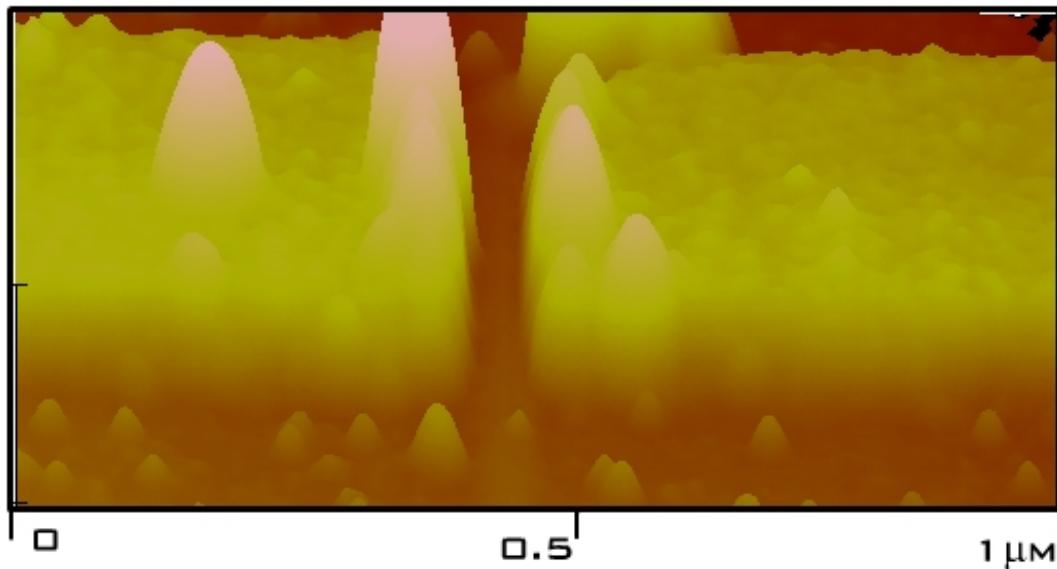


Abbildung 4.9: Im kontrollierten Kontakt-Modus erzeugte Tunnelbarriere: Die Barriere hat eine Breite von ca. 50 nm; die Höhe und Breite der Leiterbahn beträgt 20 nm bzw. 500 nm.

4.6 Einflussfaktoren auf die Strukturierung

Die auf Metallsystemen durchgeföhrten AFM-Strukturierungen zeigen noch unzureichende Kenntnisse über das Verhalten der Spitze während der elastischen Deformation. An einigen Stellen wurde schon auf solche Unsicherheiten hingewiesen. Außerdem spielen andere Faktoren eine große Rolle. Die Form der geschriebenen Strukturen wird zusätzlich noch bestimmt durch die

- *Form der Spitze,*
- *Scherkraft- und Bruchfestigkeit der Spitze sowie der Probe,*
- *Oberflächenrauigkeit der Probe,*
- *Verbreiterung der Strukturen durch thermische Drift,*
- *Spitzenabnutzung.*

Aufgrund der o.g. Artefakte ist es nicht immer möglich, ähnliche Strukturen bei gleichen Parametern zu reproduzieren. Die Veränderung der Spitzenform ist ein wesentliches Haupthindernis bei der AFM-Strukturierung. Die Abnutzung der Spitze durch den Schreibvorgang hat drastische Auswirkungen. Die

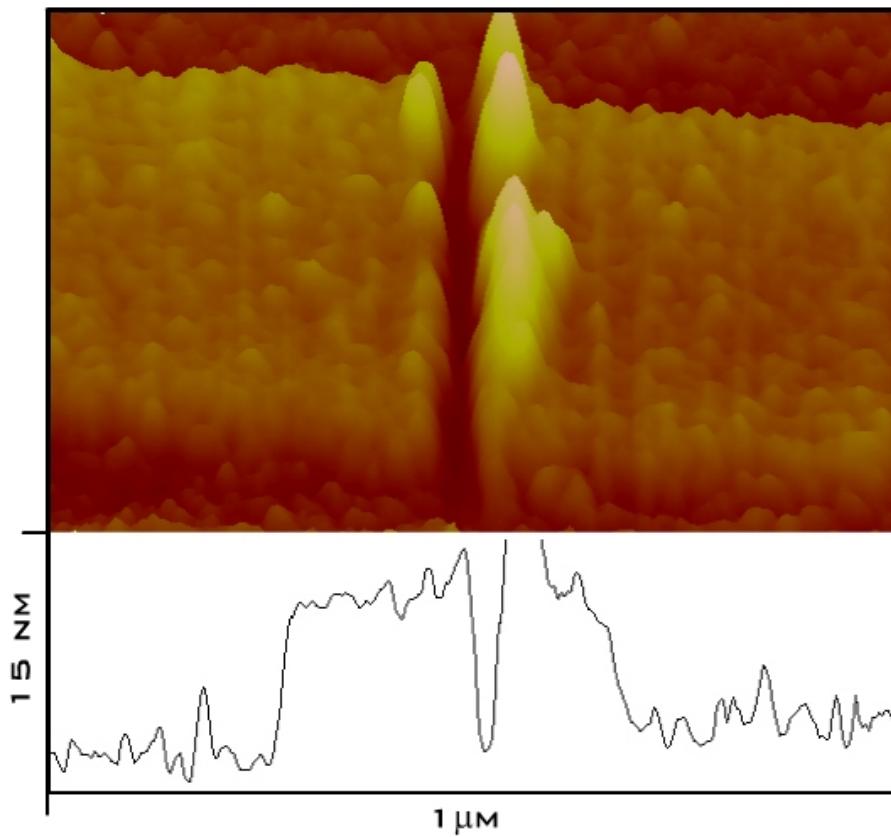


Abbildung 4.10: *Im kontrollierten Kontakt-Modus erzeugte Tunnelbarriere: Die Höhe und Breite der Leiterbahn beträgt 10 nm bzw. 500 nm. Die Barriere ist 20 nm breit.*

Verwendung von harten *HDC*-Spitzen führt zwar zur Reduzierung des Verschleißes. Aber bei höherer Andruckkraft werden auch diese schnell stumpf, wie aus Experimenten hervorgeht. Eine längere Lebensdauer haben die mit Diamant beschichteten Spitzen oder solche aus *carbon nanotubes*. Spitzen dieses Typs standen jedoch nicht zu Verfügung. Zum Unterschied zwischen Kontakt- und Tapping-Modus lässt sich aufgrund einer zu geringen Anzahl von eigenen Daten schlecht eine quantitative Aussage machen. Aus Untersuchungen zur Strukturierung geht hervor, dass die Wahl der Modi vom Material abhängig ist. Um einer allzu starken Abnutzung der Spitzen vorzubeugen, sollte vorwiegend im Tapping-Modus strukturiert werden. Dadurch können die Topologie-messungen unmittelbar danach besser aufgelöst werden.

Die Ergebnisse zeigen, dass es mit dem *AFM* möglich ist, Tunnelbarrieren zu erzeugen, die bis herab zu 20 nm breit sind (Abbildung 4.10). Die Breite

der Barriere ist stark davon abhängig, wie tief man in das Material schneidet. Angegeben wurde bisher nur der Abstand am Boden der Gräben. Für die nachfolgende Erzeugung von Einzelektronensystemen sind diese Breiten völlig ausreichend, da als Tunnelbrücken Nanopartikel mit Durchmessern zwischen 10 - und 30 nm eingesetzt werden. Weitere systematische Untersuchungen wurden im Rahmen der Diplomarbeit nicht durchgeführt, weil der Zeitaufwand sehr groß ist.

Kapitel 5

Manipulation von Nanopartikeln

5.1 Einführung

Seit der Entwicklung des Rastersondenmikroskops (*SPM*)¹ [Bining] hatten sich dessen Anwendungspotential stark ausgeweitet. Nicht nur im Bereich der Mikroskopie und der Spektroskopie sondern auch auf dem Gebiet der Nanostrukturierung werden heute *SPM* eingesetzt. Darüber hinaus bietet das *SPM* den Naturwissenschaftlern die Möglichkeit, einzelne Atome nach ihren Vorstellungen anzugeordnen. Die Gruppe [Eigler et al.] von *IBM* hat dies mit dem *STM* gezeigt. Seit 1991 ist auch von anderen Gruppen Pionierarbeit geleistet worden, z.B. von [Lyo],[Beton] und [Jung], die mit (meist modifizierten) *AFM*-Geräten Nanopartikel manipulierten. Für die Grundlagenforschung bietet sich die Möglichkeit, Nanostrukturen zu gestalten, die mit herkömmlicher Technologie nicht erreicht werden können. Mit einem kommerziellen *AFM* erreichen wir meist nicht die höchste Effizienz, aber dennoch bietet es die Möglichkeit, mit einfachen Mitteln einzelne Nanopartikel lateral zu bewegen und gezielt zu positionieren. Meine Arbeit beschränkt sich auf die Positionierung der Nanopartikel innerhalb von nm-breiten, mit dem *AFM* strukturierten Tunnelbarriären, um bei elektrischen Transportmessungen *Coulomb-Blockaden* beobachten zu können. Das setzt eine kontrollierte Manipulation mit dem *AFM* voraus. Aufgrund der Spezifikationen des *AFM* ist dazu anfänglich Entwicklungsarbeit nötig, wie z.B. die Wahl der Arbeitsmodi. Zunächst wurde im Tapping-Modus [Martin] manipuliert, aber dieser bietet zu wenig Möglichkeiten (z.B. keine Höheneinstellung) und deshalb wurde auch später der Interleave-Modus ausgewählt (siehe Kapitel 1.2). Letzterer ermöglicht zusätzliche Einstellung-

¹scanning probe microscope

parameter (beliebige Höheneinstellung ohne Rückkopplung), die ein genaueres Manipulieren ermöglichen. Als Testobjekte dienen die in Kapitel 3.2 beschriebenen, 10 - 30 nm großen *PbS*-Aerosol-Partikel. Für den Bau von Einzelelektronensystemen werden auch *kolloidale* Goldpartikel mit 10 nm Durchmesser verwendet.

5.2 Manipulation der Nanopartikel

Für die Verschiebung der Nanopartikel wurden zu Beginn 30 nm große *PbS*-Partikel auf einer glatten Siliziumdioxid-Oberfläche deponiert (vgl. Kapitel 3.2.4). Die Flächendichte der Partikel liegt danach im Bereich von ca. $1,5 \times 10^9 / (cm)^2$. Die Manipulation erfolgt entweder im Tapping- oder im Interleave-Modus. Der Kontakt-Modus hat den großen Nachteil, dass die Spitze durch Reibung mit der Oberfläche zu schnell abgenutzt wird, was zu einem hohen Arbeitsaufwand führt, weil die Spitzen oft gewechselt werden müssen. Erfolgt die Manipulation dagegen im Tapping- oder Interleave-Modus, lässt sich die Abnutzung stark reduzieren. Die Lebensdauer der Spitze kann dadurch im Wesentlichen um den Faktor 10 gesteigert werden [Resch]. Da die Adhäsionskräfte zwischen Partikel und Unterlage sehr klein sind (s.u.), ist es auch (beinahe) nicht möglich, die Partikel im Kontakt-Modus abzubilden. Der langzeitige Kontakt zwischen Partikel und Spitze führt zu Instabilitäten bei der Topologiemessung. Die Bestimmung der Partikelposition kann daher nur im Tapping-Modus durchgeführt werden. Für die Manipulation sind die normalen *RTESP*-Cantilever geeignet (s.u.). Ihre Resonanzfrequenzen f_0 liegen im Bereich von 350 - 400 kHz, und die Federkonstante beträgt $k \approx 20 \text{ N/m}$. Im Gegensatz zur Strukturierung ist hier die Schwingungsamplitude (target amplitude) kleiner als 3 V zu wählen, d.h. die maximale freie Schwingungshöhe sollte zwischen 10 und 30 nm liegen, also der Höhe der Partikel entsprechen. Im Folgenden wird beschrieben, wie der Prozess der Manipulation im Detail aussieht. Der Ablauf gliedert sich in vier Schritte:

1. Positionsbestimmung der Nanopartikel,
2. Festlegung der neuen Position,
3. Verschiebung der Partikel,
 - entweder im Tapping-Modus
 - oder im Interleave-Modus,
4. Erneute Positionsbestimmung der Nanopartikel.

Das Verhalten der Spitze wird über die Amplitudenänderung und/oder die Auslenkung² in Echtzeit verfolgt. Die Abbildungen in [5.2] zeigen die einzelnen Etappen der Partikelverschiebung.

Positionsbestimmung der Nanopartikel

Die Positionsbestimmung ist recht einfach, sie entspricht der Topologiemessung. Die Annäherung der Spitze wird im Tapping-Modus durchgeführt. Die Scanfrequenz liegt im Bereich von 1 Hz, d.h. pro Sekunde wird eine Zeile abgerastert. Nachdem ein bestimmtes Partikel lokalisiert wurde, wird es ins Zentrum des Rasterfeldes gesetzt. Das Höhenprofil und die Schwingungsamplitude sollten natürlich stabil sein. Abbildung 5.2[A,B] gibt das Profil, den s.g. „scope trace“ während der Bildaufnahme wider. Um den Einfluss der Hysterese des Piezoelementes zu minimieren, wird das Rasterfeld mehrmals durchlaufen.

Festlegung der neuen Position

Nachdem die Position eines Partikels bestimmt wurde und gesichert ist, dass die Lage der Partikel stabil bleibt, beginnt die eigentliche Manipulation. Mit der azimutalen Winkeleinstellung wird die Bewegungsrichtung der Spitze und somit auch die des Partikel festgelegt. Die Größe der Rasterfläche gibt die maximale Strecke an, um die das Partikel bewegt werden kann. Nun gilt es, die laterale Bewegung in y-Richtung einzuschränken, so dass die Spitze nur auf einer Linie entlangfährt. Bei großer Änderung der Piezoauslenkung kann es durch Kriechbewegungen des Piezoelementes vorkommen, dass die Spitze das Partikel verfehlt. Daher ist es vorteilhaft, das Ganze im *scope trace* durchzuführen, bei dem man das Höhenprofil und die Schwingungsamplituden unmittelbar beobachten kann. Auf diese Weise lässt sich der Partikelort leichter wiederfinden. Bevor die eigentliche Partikelpositionierung beginnt, sollte die Spitze zur Reduzierung der Kriechbewegungen 1 - 2 Minuten lang über den Partikel rastern.

²tapping deflection

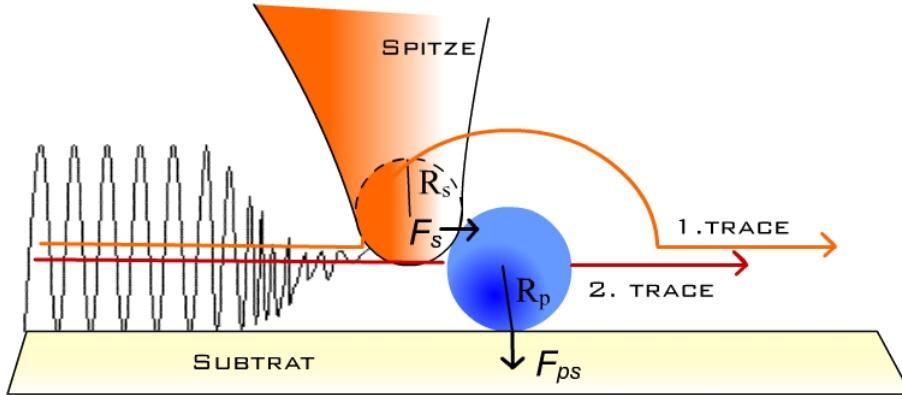


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung der Partikelversetzung im Tapping-Modus. Der erste Rasterschritt erfolgt im Tapping-Modus, um die Position des Partikels zu bestimmen. Im zweiten Rasterschritt erfolgt die Verschiebung der Partikel bei ausgeschaltetem Regelkreis. Die Oszillationsamplitude (links) beschreibt die Bewegung der Spitze in vertikaler Richtung. Die Nullamplitude kennzeichnet den Kontaktpunkt zwischen Spitze und Partikel. F_{sp} und F_{ps} sind die Adhäsionkräfte zwischen Spitze und Partikel bzw. zwischen Partikel und Substrat; R_s und R_p sind die Radien der Spitze und des Partikels.

Verschieben der Partikel im Tapping-Modus

Die Versetzung der Partikel im Tapping-Modus beginnt mit dem Abschalten der Rückkopplung (feedback). Ohne diese Rückkopplung hält die Spitze die zuletzt gewählte Arbeitshöhe (amplitude setpoint) bzw. die reduzierte Amplitudenschwingung bei. In diesem Fall sollte der mittlere Abstand zwischen Probenoberfläche und Spitze kleiner sein als die Höhe der Partikel. Bei meinen Proben erforderte es eine kleine Arbeitsamplitude von 10 - 30 nm, da die Partikel eine Höhe von 30 nm besitzen. Um die Amplitude klein zu halten, sollte sie vor Beginn des Prozesses klein eingestellt sein. Die reduzierte Schwingungsamplitude darf aber nicht unterhalb von 5 nm liegen, denn dann sind die Adhäsionskräfte des Wasserfilms zu stark und der Übergang vom Tapping-Modus in den Kontakt-Modus ist sehr wahrscheinlich (vgl. Kapitel 1.3). Der Verlauf der Manipulation ist in Abbildung 5.1 schematisch dargestellt. Die Bewegung der Spitze erfolgt von links nach rechts. Solange die Spitze noch keinen Kontakt zum Partikel hat, sollte sie mit der gewählten Amplitude schwingen. Ab dem Punkt, an dem beide in Berührung kommen, lässt sich eine Reduzierung der Schwingungsamplitude beobachten. Nur kann man das leider in Echtzeit (Dia-

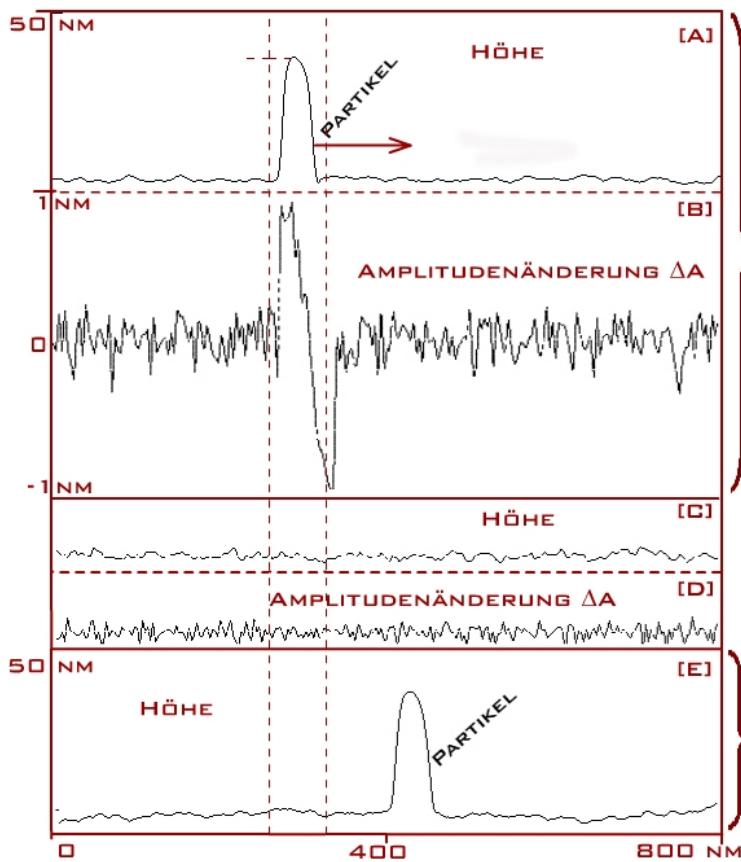


Abbildung 5.2: Aufnahme der Spitzenbewegung (scope trace) vor, während und nach dem Verschieben: [A] und [B] zeigen das Höhenprofil bzw. die Amplitudänderung bei der Topologiemessung, [C] und [D] während der Manipulation, [E] nach dem Verschieben. Die Verschiebestrecke des Partikels beträgt ca. 200 nm.

gramm 5.2[D]) nicht nachweisen, weil die Rückkopplung ausgeschaltet ist³. Die schematische Abbildung 5.1 zeigt die Amplitudänderung an. Die Amplitudänderung ΔA ist proportional zum Kraftgradienten F_{sp} zwischen Spitze und Partikel. Die Adhäsionskräfte lässt sich nach [Juno] in einfacher Form schreiben:

$$F_{sp} = 4\pi \left(\frac{R_s R_p}{R_s + R_p} \right) \gamma_{sv}, \quad (5.1)$$

wobei γ_{sv} die Grenzflächenenergie (solid-vapor) ist und R_s , R_p der Radius der Spitzte bzw. des Partikels. Dementsprechend gilt für die Kraft F_{ps} zwischen

³Über das Access-Modul lässt sich jedoch die reduzierte Schwingungsamplitude beobachten.

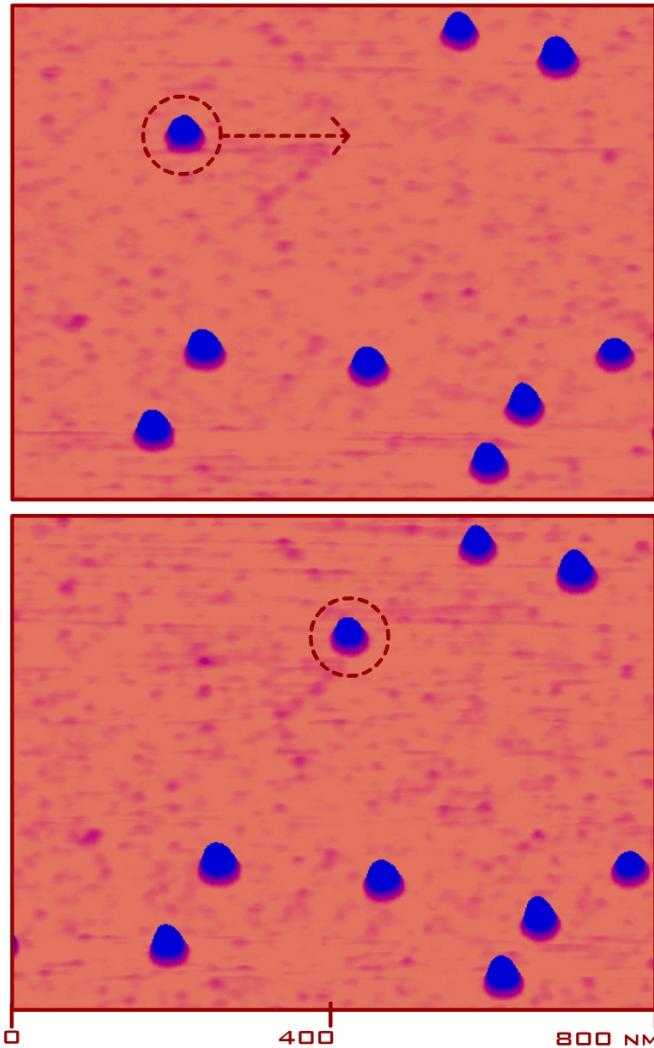


Abbildung 5.3: AFM-Aufnahme der 30 nm großen PbS-Partikel vor und nach der Versetzung eines Teilchens.

Partikel und Substrat:

$$F_{ps} = 4\pi R_s \gamma_{sv}. \quad (5.2)$$

Die verwendeten Spitzenradien (10 - 30 nm) liegen in der Größenordnung der Partikelradien $R_s \approx R_p$, und unter der Annahme, dass die Grenzflächenenergie für beide gleich groß ist, erhalten wir aus Gl. (5.1) für die Kraft $F_{sp} \approx F_{ps}/2$. Es besteht also weniger Haftung zwischen Spitze und Partikel als zwischen Partikel und Substrat. Die für die Verschiebung notwendige Kraft ist dagegen schwieriger abzuschätzen, weil man hier zusätzlich noch die Rauigkeit der Silizium-

ziumdioxidoberfläche ($\approx 0.8 \text{ nm}_{rms}$) beachten muss. Bei [Martin] et al. findet man einen Wert von mehr als 2 nN für die Verschiebung von 50 nm großen Partikeln. Andererseits liegen die Kapillarkräfte im Bereich von 10 nN (vgl. Kapitel 1.2.3). Die Literaturwerte für diese Kräfte variieren also sehr stark.

Verschieben der Partikel im Interleave-Modus

Das Prinzip des Interleave-Modus ist bereits im Kapitel 1.2.2 erklärt. Der Unterschied zum Tapping-Modus besteht in der direkten Abfolge von Topologiemessung und Manipulation. Im Interleave-Modus hat man die Möglichkeit, bei ausgeschalteter Rückkopplung die Spitze auf eine konstante zuvor bestimmte Höhe relativ zur Oberfläche einzustellen. Für das Verschieben der Partikel muss der Abstand zwischen Probe und Spitze im "2nd trace" kleiner sein als die Höhe der Partikel. Allerdings müssen bei diesem Modus die Parameter an den "1st trace" angepasst werden.

Erneute Standortbestimmung des Nanopartikels

Nach der Verschiebung erfolgt eine erneute Abbildung zur Bestimmung der über die neuen Position der Partikel. Abbildung 5.3 zeigt das Ergebnis der Verschiebung. Es ist offensichtlich, dass mit größerer Weglänge die Zuverlässigkeit der Positionierung nachlässt. Daher ist es angebracht, die Positionierung in einzelne Bewegungsintervalle zu unterteilen.

5.3 Grenzen der experimentellen Technik

Im Allgemeinen lässt sich eine Geschwindigkeitsabhängigkeit der Partikelversetzung nicht beobachten. Es wurde Scanfrequenzen im Bereich von 0,2 - 1 Hz untersucht. Mit größeren Scanfrequenzen geht allerdings die Genauigkeit der Positionierung verloren. Bei ausgeschalteter Regelung ist die Gefahr groß, dass die Spitz zu tief in die Probe eintaucht und dadurch zu schnell abnutzt. Trotz der Effizienz, die hier erreicht wurde, ist bei der relativ einfachen Methoden die Ausführung noch durch eine Reihe von anderen Unsicherheiten begrenzt. Diese sollen hier der Vollständigkeit halber erwähnt werden.

Drift - Wie bereits oben erwähnt, finden die Arbeiten bei Zimmertempera-

tur und unter Normaldruck statt. Unter diesen Bedingungen findet man einen typischen Wert für die Driftgeschwindigkeit eines AFM bei [Requicha]: 0.05 nm/s. Bei einer Abbildung von 256×256 Pixeln und einer Scanfrequenz von 1 Hz pro Zeile entstünde demnach während der Aufnahme eines Bildes eine Drift von 12,8 nm. Das entspricht etwa dem Durchmesser der manipulierten Partikel. Daraus wird ersichtlich, wie schwer es ist, Partikel mit Genauigkeiten unterhalb von 10 nm zu plazieren⁴.

Kriechverhalten - Aufgrund plötzlicher Positionswechsel verursacht durch Sprünge in der angelegten Spannung (große Spannungsschritte) kommt der Piezo der Bewegung zuerst nicht genau nach, so dass es über einige Minuten zu Kriechverhalten kommt.

Hysterese - Das Piezoelement bewegt die Probe üblicherweise beim Rastern von links nach rechts und in umgekehrter Richtung eine Hystereseschleife. Bei einer Scanlänge von 500 nm liegt der Wegunterschied zwischen diesen beiden Bewegungen im Bereich von ungefähr 15 nm.

Spitzenabnutzung - Abbildung 5.4 zeigt eindeutig eine starke Abnutzung der Spitze nach einer Reihe von Positionievorgänge. Die Abbildung wird nach jeder Versetzung schlechter. Hinzu kommt noch, dass durch die Vergrößerung des Krümmungsradius der Spitze auch der Haftkoeffizient zwischen Spitze und Partikel erhöht wird und die Partikel dann möglicherweise an der Spitze kleben bleiben (vgl. Abbildung 5.5).

Wasserfilm - Das größte Hindernis, wenn man an Luft arbeitet, stellt immer noch der Wasserfilm dar. Wie oben schon erwähnt, weichen die Verschiebungs Kräfte in Veröffentlichungen deutlich von einander ab. Der Einfluss des Wassers wird meiner Meinung nach in den meisten Veröffentlichungen zu wenig berücksichtigt.

Wie wir sehen konnten, bedarf es hier noch weiterer Entwicklungsarbeit, um bei der Manipulation von Partikeln reproduzierbar gute Ergebnisse zu erzielen. Trotz der Störeffekte ist es aber möglich, die Nanopartikel um einige

⁴Juno et al. erreichen Genauigkeiten bis in den Å-Bereich mit einem modifizierten Nanoscope IIIa

100 μm zu bewegen, allerdings nur unter der Voraussetzung, dass sich die Spitze dabei nicht zu stark abnutzt. In Abbildung 5.5 sind eine Reihe von Verschiebevorgängen abgebildet, sowie im Kapitel 6.1. In jüngster Zeit besteht die Möglichkeit, von der Firma *Digital Instruments* spezielle Software⁵ und Hardware zu erwerben, mit der es möglich ist, flexibler und effizienter zu manipulieren und zu strukturieren.

⁵NanoMan von Digital Instruments

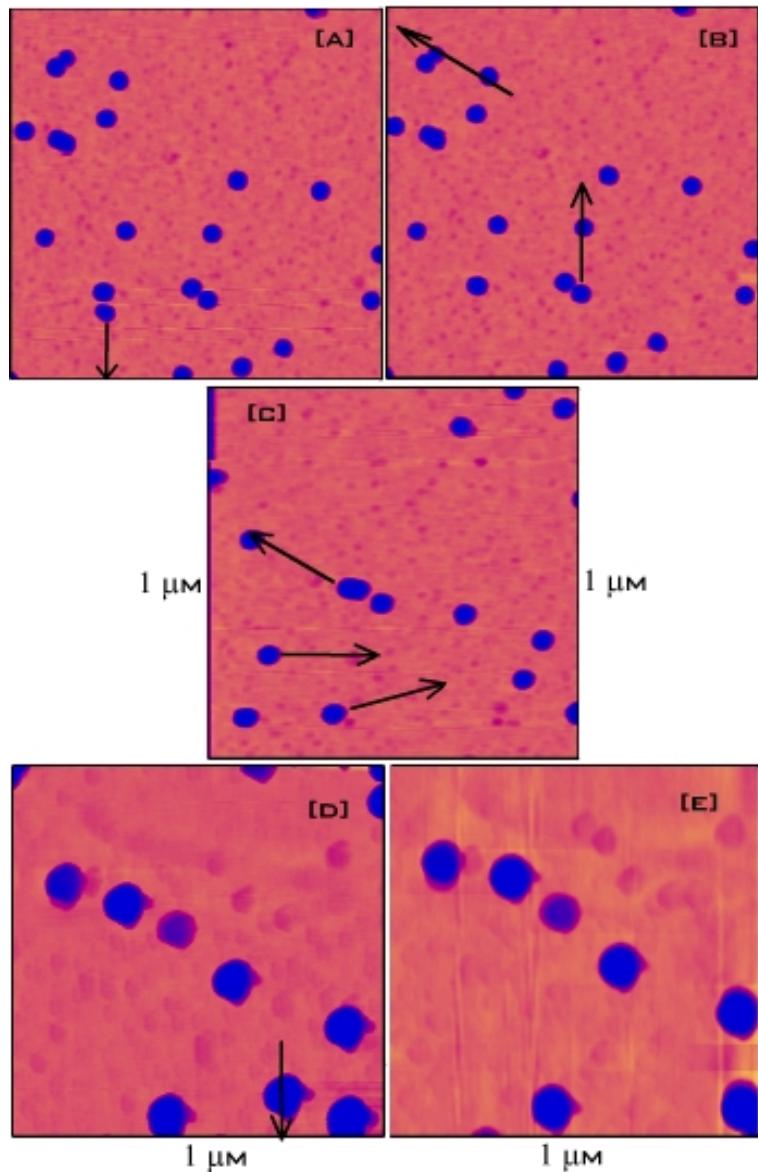


Abbildung 5.4: AFM-Aufnahme nach einer Serie von Verschiebevorgängen. Auf den Teilbildern [A] bis [E] ist jeweils derselbe Probenausschnitt gezeigt. Der abgebildete Durchmesser der Partikel im Bild [E] ist doppelt so groß wie im Bild [A], was auf eine Abnutzung der Spitze hin deutet.

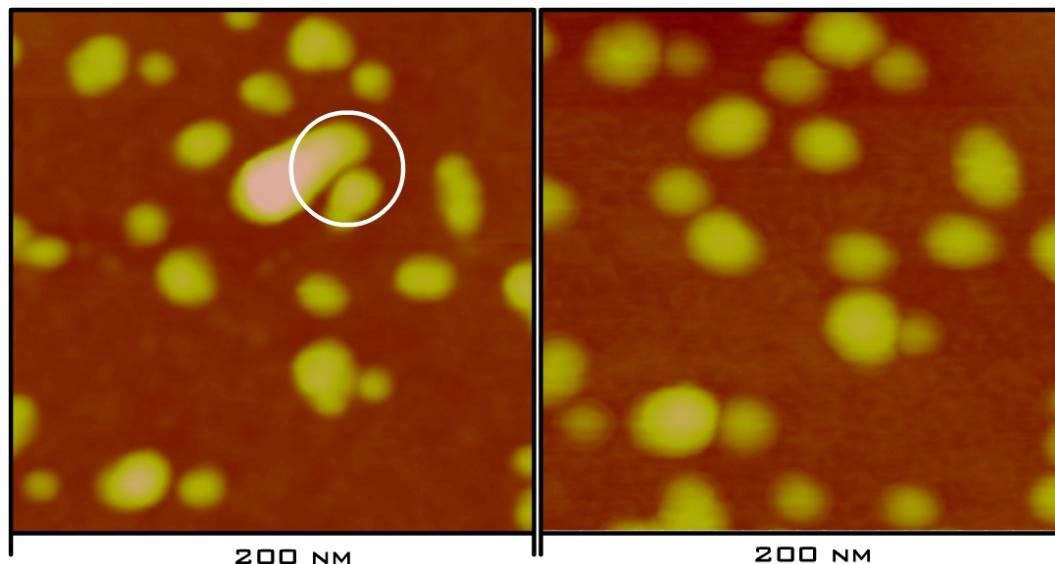


Abbildung 5.5: AFM-Aufnahme an kolloidalen Au-Partikeln mit einem Durchmesser von 10 nm. Da die Breite der Spitze durch zusätzlich anhaftende Partikel vergrößert wird, muss das bei Aufnahmen der Topologie mit berücksichtigt werden: Die Abbildung basiert auf einer **eine Faltung** von Spitzens- und Proben-Form. Im Bild links erkennt man die Au-Partikel aufgenommen mit einer noch nicht kontaminierten Spitze. Nach Anhaften eines oder mehrerer Au-Partikel an der Spitze ist die zweite Aufnahme (rechts) unschärfer.

Kapitel 6

Messungen und Diskussion

In diesem Kapitel werden die mit dem *AFM* erzeugten Einzelektronensysteme vorgestellt und anschließend elektrisch charakterisiert. Es werden zwei unterschiedliche Systeme untersucht. Zum einen 10 nm große *Au*-Partikel und zum anderen 20 nm *PbS*-Partikel. Anhand einiger Messkurven werden die Ergebnisse ausgewertet und anschließend diskutiert. Schließlich folgt eine Gesamt-betrachtung der Arbeit.

6.1 Charakterisierung der Proben

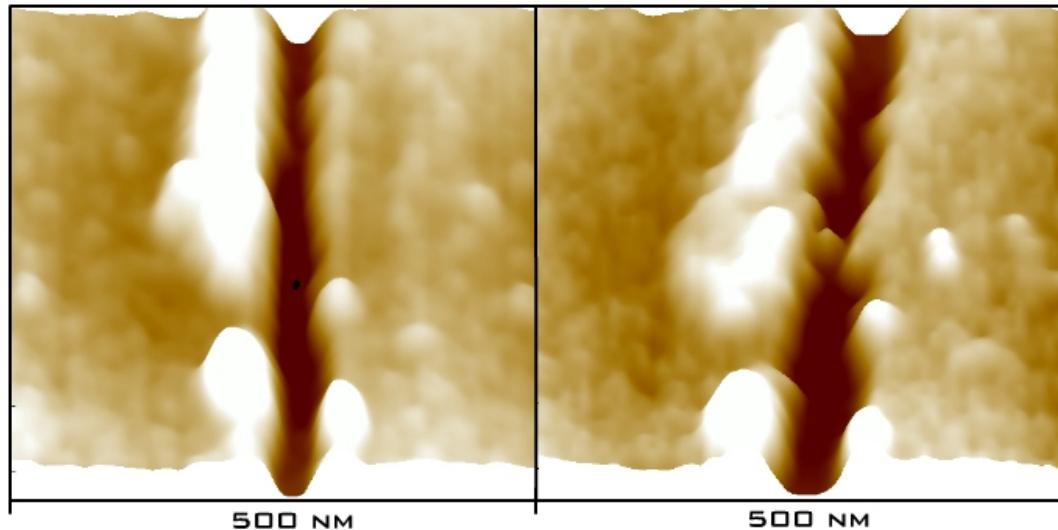


Abbildung 6.1: *AFM-Aufnahme von, mit dem AFM strukturierten, Tunnelbarrieren; links ohne Nanopartikel, rechts nach Hineinschieben eines Au-Partikels.*

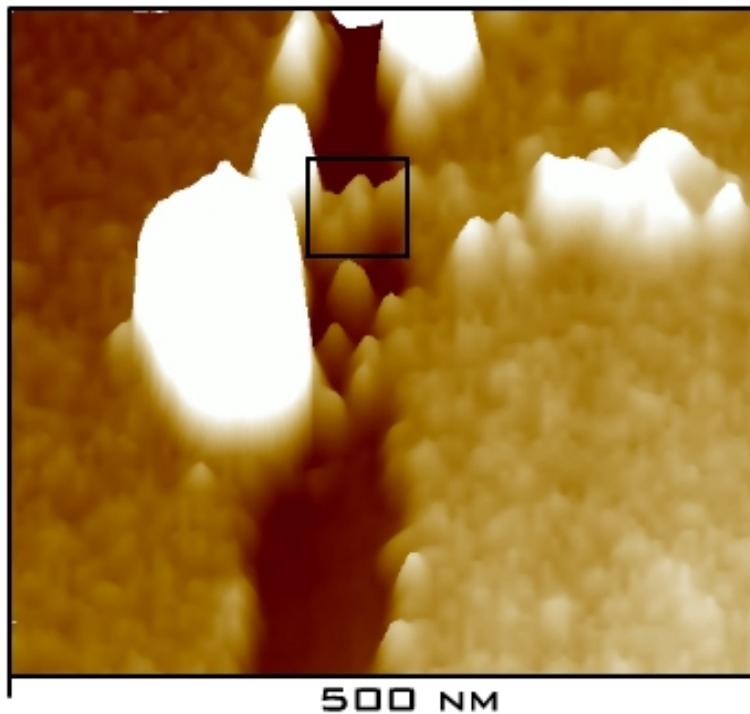


Abbildung 6.2: *AFM-Aufnahme eines Grabens mit einer Kette von 3 Quantenpunkten aus Au (Kasten). Nur der mittlere Quantenpunkt ist als Hügel aufgelöst. Die beiden rechts und links davon verschmelzen in der Aufnahme mit den „Steilwänden“ der Kontakte. Am Rand der Barriere sind Goldreste von der AFM-Strukturierung zurückgeblieben. Der Tunnelwiderstand dieser Anordnung beträgt bei Zimmertemperatur $9,5 \text{ M}\Omega$.*

Voraussetzungen für die Realisierung eines solchen Einzelelektronensystems sind die AFM-Strukturierung und die gezielte Manipulation eines oder mehrerer Partikel in dem schmalen Graben zwischen den Goldelektroden. Das Einfügen der Nanopartikel ist allerdings problematisch. Die Breite des erzeugten Grabens liegt im Bereich von 30 nm, was für schmale Tunnelbarrieren sorgt, wenn auch die Größe der Partikel in der gleichen Größenordnung liegt. Um einen messbaren Tunnelstrom zu erzeugen, müssen die Abstände zwischen Quantenpunkten und Zuleitungen im Ångstrom-Bereich liegen. Der Tunnelwiderstand sollte dann im Bereich von $1 \text{ M}\Omega - 1 \text{ G}\Omega$ liegen [Carlsson]. Bei einem Abstand von 3\AA ist beim Einzelelektronentunnel ein Tunnelwiderstand von $1 \text{ M}\Omega$ zu erwarten; und bei einer Abstandsänderung von $2,2\text{\AA}$ steigt der Tunnelwiderstand um den Faktor 10. Um solch einen Tunnelstrom zu ermöglichen, muss die Positionierung der Nanopartikel also sehr genau sein. Die Partikel

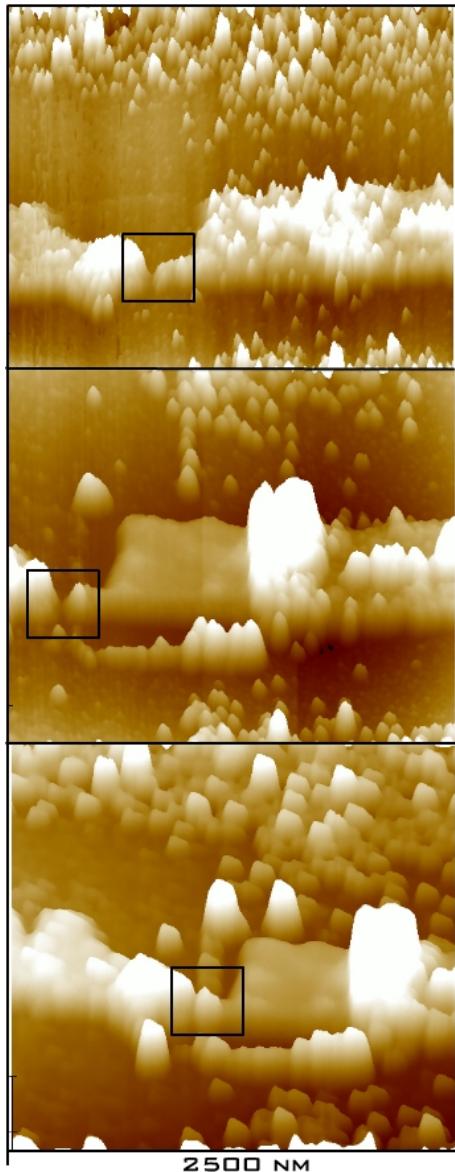


Abbildung 6.3: AFM-Aufnahmen vor und nach der Manipulation von 20 nm großen PbS-Partikeln (von oben nach unten). Das im Bild oben eingezeichnete Viereck markiert die Barriere ohne Partikel, die unteren mit Partikel. Durch die Manipulation wurde die Spitze stark kontaminiert und abgenutzt, so dass die Strukturen in der untersten Aufnahme im Vergleich zu oben wesentlich größer erscheinen.

müssen so deponiert werden, dass es in der AFM-Aufnahme so aussieht, als hätten sie Kontakt zu beiden Zuleitungen. Nur dann liegen die Abstände im günstigen Bereich. Andererseits ist der Durchmesser der verwendeten Partikel (10 nm) kleiner als die Breite (30 nm) der Barrieren, so dass ein Abstand von wenigen Å zu beiden Zuleitungen unmöglich ist. Dies lässt sich meist (nur) dadurch umgehen, dass die Gräben mit mehr als einem Partikel besetzt werden. Technisch bedeutet das ein Aneinanderreihen der Nanopartikel, was eine noch höhere Präzision bei der Manipulation erfordert. Mit der Spitze können zwar die Partikel in die Tunnelbarrieren hinein geschoben werden, aber innerhalb des Grabens ist eine genauere Korrektur der Position kaum mehr möglich. Die Radien der verwendeten Spitzen sind für diese Zwecke einfach zu groß. Als Lösung bieten sich *HDC*-Spitzen mit Radien unterhalb von 10 nm an; noch besser wären Spitzen aus *Nanotubes*. Wie man aus Kapitel 5 entnehmen kann, liegt die Genauigkeit der Positionierung im Bereich um 15 nm. Bei den ersten Versuchen wurden Tunnelbarrieren mit jeweils nur einem Nanopartikel besetzt (siehe Abb. 6.1). Das ergab bei Zimmertemperatur Widerstände von einigen GΩ, was sich als eine zu schwache Kopplung herausstellte. Nach [Carlson et al.] sollten die Coulomb-Stufen erst im Bereich zwischen 1 MΩ bis 1 GΩ beobachtbar sein.

Infolgedessen wurden später jeweils mehrere Partikel in jede Barriere geschoben, um so den Tunnelwiderstand zu reduzieren (siehe Abb. 6.2). Während der Manipulation wurde der Tunnelwiderstand der Barriere kontinuierlich gemessen. So konnte der Tunnelwiderstand auf bis zu 9,5 MΩ reduziert werden. Die Proben wurden anschließend für die elektrische Transportmessung vorbereitet (vgl. Kapitel 3). Es wurden insgesamt 4 Proben, drei mit jeweils drei Au-Partikeln pro Graben und eine mit je drei PbS-Partikeln untersucht. Auf jeder Probe befinden sich jeweils, abhängig vom Strukturierungsprozess, bis zu sechs Einzelektronensysteme (vgl. Abb. 3.4).

6.2 Elektrische Transportmessung

6.2.1 Einzelelektronensystem aus Au-Partikeln

Eine theoretische Betrachtung der Transporteigenschaften ergibt folgende Abschätzung: Für einen bekannten Durchmesser der Quantenpunkte können wir nach Gl.(2.4) die Schwellspannung für das Aufbringen von Elektronen auf den Quantenpunkt berechnen. Für einen Goldpartikel mit dem Durchmesser $d=10$ nm erwarten wir demnach mit der Dielektrizitätszahl $\epsilon_r \approx 1,5$ (gewichtet im Verhältnis 3:1 für Vakuum $\epsilon_r = 1$ und Substrat $SiO_2 \epsilon_r = 3,9$; das ist nur eine grobe Abschätzung), einen Wert für die Eigenkapazität des Quantenpunktes:

$$C = 2\pi\epsilon_0\epsilon_r d = 0,835 \cdot 10^{-18} F, \quad (6.1)$$

$$\Rightarrow |U| \geq \frac{e}{2C} = 0,096 \text{ V}. \quad (6.2)$$

Unter der Vernachlässigung der Quantisierungsenergie, die ja für Metallparti-

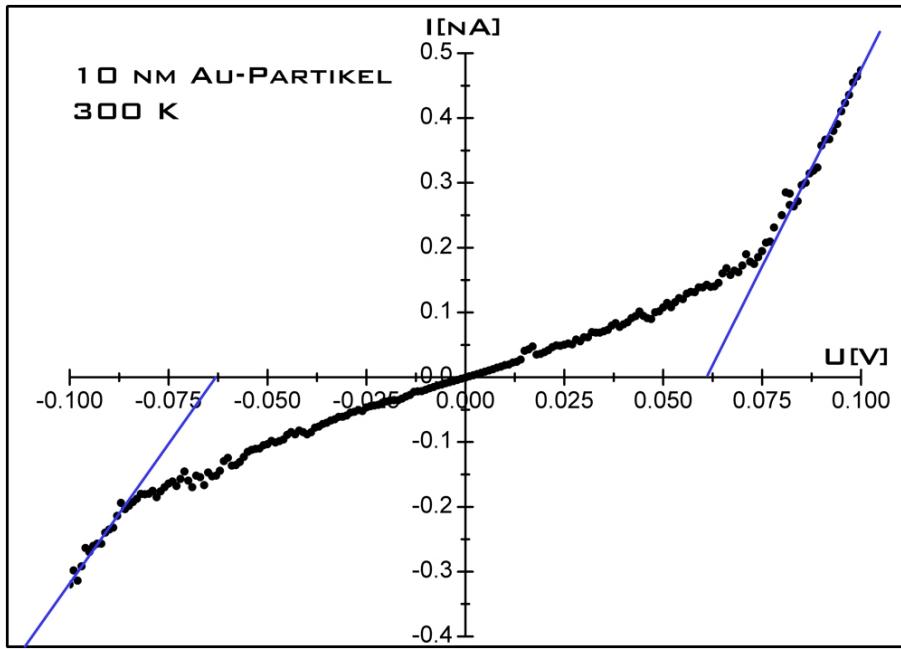


Abbildung 6.4: *IU-Kennlinie eines Tunnelkontakte mit 10 nm großen Au-Partikeln, gemessen bei 300 K. Die durchgehenden Linien sind extrapoliert.*

kel viel kleiner ist als die elektrostatische Energie (vgl. Abb.2.3), sollte demnach ein Tunnelstrom durch die Coulomb-Blockade erst ab $\pm 0,096$ V beginnen. Die

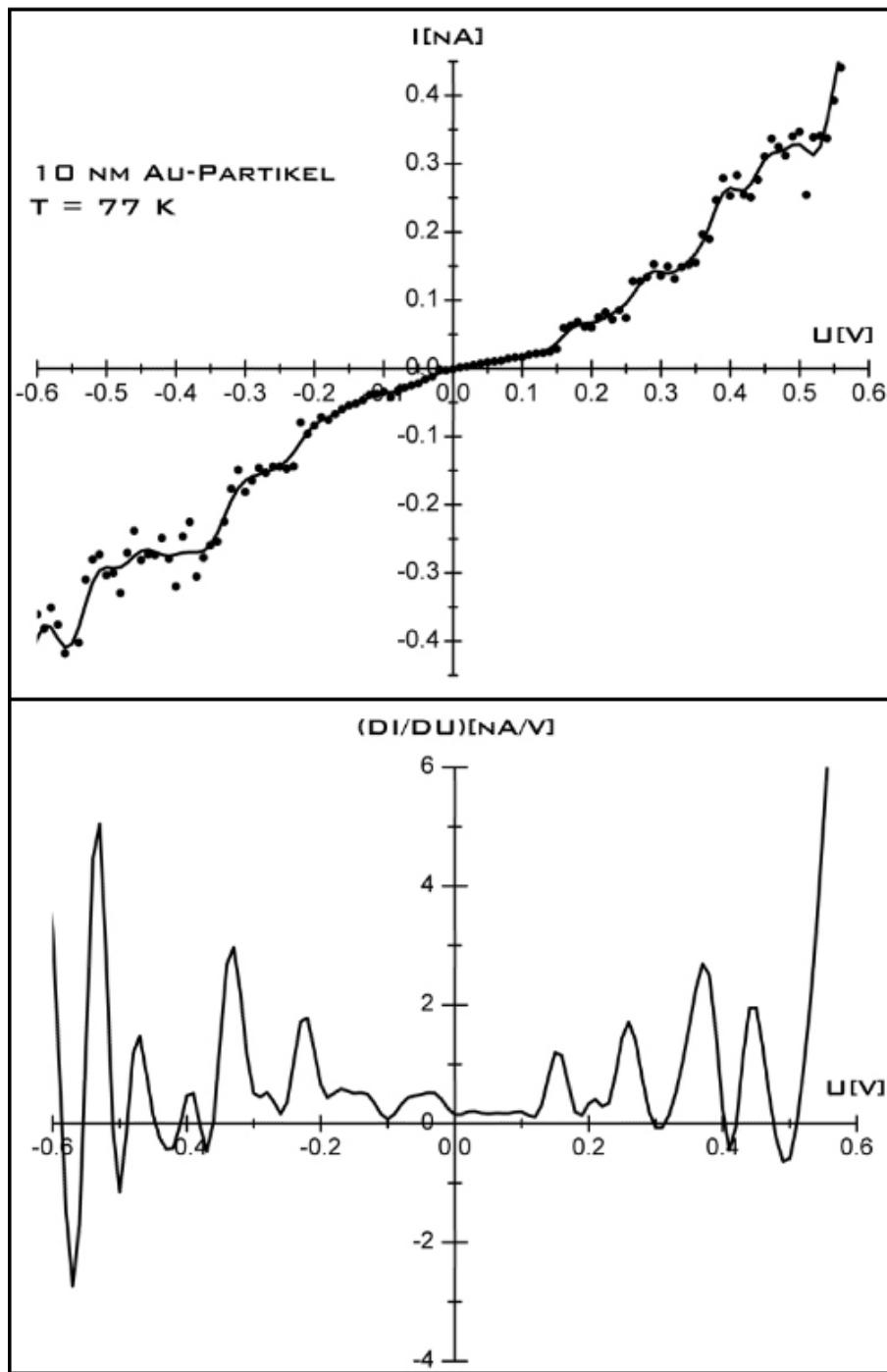


Abbildung 6.5: *IU-Kennlinie eines Tunnelkontakte von 10 nm großen Au-Partikeln, gemessen bei 77 K (oben), der zugehörige differentielle Leitwert (unten). Sowohl für positive als auch für negative Spannungen zeigt die IU-Kennlinie einen stufenförmigen Verlauf.*

Breite der Coulomb-Stufen ergibt sich zu $\Delta U = 2U = 0,19$ V.

Abbildung 6.4 zeigt eine IU -Kennline, die an 10 nm großen Au-Partikeln gemessen wurde. Aus der Theorie (vgl. Kapitel 2.2) erwarten wir bei metallischen Quantenpunkten eine gewöhnliche Coulomb-Blockade, d.h. der Strom steigt erst an, wenn die erwartete Schwellspannung (0,096 V) überschritten wird. Die experimentelle Messkurve zeigt zwar einen Schwellenwert an, aber es scheint, dass sie von anderen Strömen überlagert wird, so dass ihre Steigung schon unterhalb des Schwellenwertes $\neq 0$ ist. Deshalb wird die Schwellspannung aus der linearen Extrapolation des zweiten Steigungsbereichs errechnet und es ergibt sich ein Wert von $|U| \approx 0,06$ V. Dieser extrapolierte Schwellspannungswert ist im Vergleich zum theoretischen Wert zu klein. Aus den Steigungen der äußeren Äste ergibt sich ein Gesamtunnelwiderstand R_t von 250 M Ω .

Die Steigung im ersten Bereich kommt vermutlich durch die folgende *Offset*-Spannung zustande: Nach [Wahlgren] existiert bei einer Umgebung mit niedriger Impedanz¹ eine *Offset*-Spannung, die von der angelegten Spannung abhängig ist. Sie wird mit Hilfe des **Horizon Model** beschrieben als $U_{off} \equiv U - I(dU/dI)$. Für kleine Spannungen (bis 140 mV) ist diese *Offset*-Spannung $U_{off} \approx e/2C$ groß. Für höhere Spannungen steigt sie linear an und könnte den ersten Anstieg in Abbildung 6.4 verursacht haben.

Es ist unwahrscheinlich, dass für diese Steigung Leckströme über das Substrat verantwortlich sind. Bei der Annahme, dass bei Bonden die isolierende SiO_2 -Schicht durchdrungen wurde, bilden dann die Elektroden und das Substrat Schottky-Kontakte. Unabhängig von der Polarität der Spannung wird immer einer von zwei Kontakten sperren. Dieses kann durch die Strom-Spannungs-Charakteristik bei Dioden in Sperr-Richtung beschrieben werden:

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{eU}{k_B T} - 1\right). \quad (6.3)$$

Die Gleichung besagt, dass mit steigender Spannung der Strom exponentiell abnimmt und in der Abbildung 6.4 als eine Sättigung (bei Raumtemperatur bei 0,026 V) zu erkennen sein müsste. Diese Sättigung ist aber nicht zu beobachten, deshalb ist es unwahrscheinlich, dass Leckströme der Grund für den linearen Anstieg sind.

Eine weitere Möglichkeit den linearen Anstieg zu erklären, wären Kriechströme, die durch Wassermoleküle getragen werden. Solche Kriechströme sind aber i.a. nicht linear und deshalb wohl nicht für den Anstieg verantwortlich. Ursache für den Anstieg unterhalb der Schwellspannung bei hoher Temperatur (vgl. Abb. 6.8) könnte auch der thermisch aktivierte Transport über die Barriere sein. Zwar ist die thermische Aktivierungsenergie $E_{th} \approx 26$ meV (bei

¹engl. low impedance environment

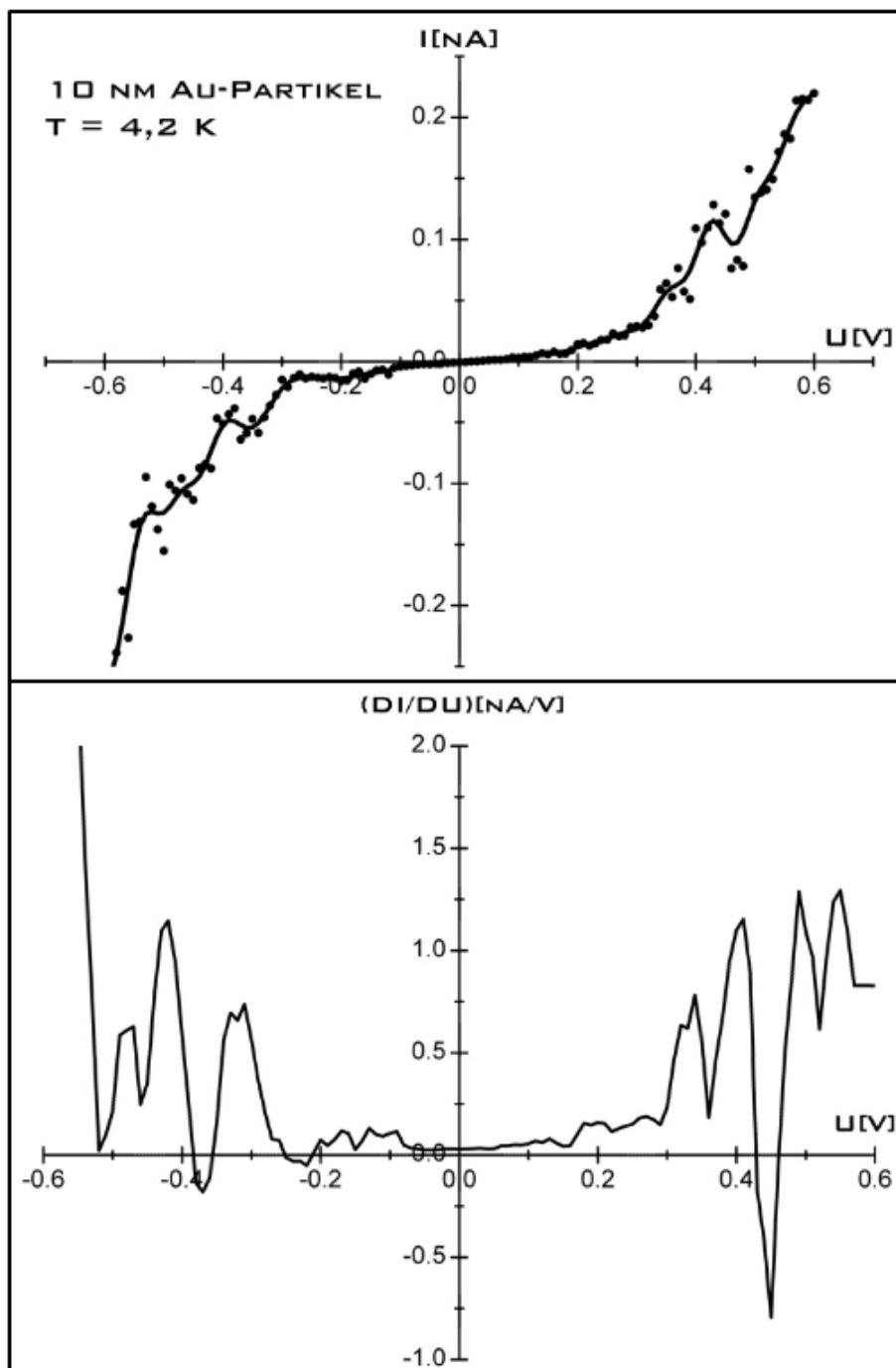


Abbildung 6.6: IU -Kennlinie von 10 nm großen Au-Partikeln, gemessen bei 4,2 K (oben), zugehöriger differentieller Leitwert (unten). Die Schwellspannung kommt dem theoretischen Wert nahe $|U| \geq \pm 0,096$ V.

300 K) um den Faktor vier kleiner als die Coulomb-Energie aber der geringe Strom (10^{-10} A) könnte dennoch durch thermisch aktivierte Elektronen zustande kommen. So werden bei Raumtemperatur Elektronen durch thermische Aktivierung in höhere Energiezustände angeregt, aus denen der Stromtransport z.B. mittels thermischer Emission über die Energiebarriere wahrscheinlicher ist, als aus den niedrigeren Energien im Grundzustand. Diese Abhängigkeit des aktivierten Stromes von der Temperatur wird durch das **Richardson-Gesetz** beschrieben [Busch, Schade]:

$$I \propto T^2 \exp\left(-\frac{\phi}{k_B T}\right) \quad (6.4)$$

wobei ϕ die effektive Energie der Barriereförde ist. Bei Anwesenheit von Wasser kann diese effektive Energie für das System Gold-Wasser-Vakuum im gesamten Bereich zwischen Au und Vakuum ~ 1 eV und ~ 5 eV [Hahn] liegen. Zwar ist das Innere des Probenstabs evakuiert, aber der Druck dort liegt im Bereich um 10^{-3} bar. Wir müssen also davon ausgehen, dass sich noch Wassermoleküle in den Tunnelbarrieren befinden, welche die effektive Energie senken. Es lassen sich also keine absoluten Angaben machen, wie groß der thermisch aktivierte Strom ist, sondern nur relative. So sollte bei einer Temperaturänderung von 300 K auf 77 K bzw. auf 4,2 K der thermisch aktivierte Strom um 40 bzw. 60 Größenordnungen sinken. Hieraus wird ersichtlich, welchen Beitrag der thermisch aktivierte Strom zum jeweiligen Temperaturbereich liefert. So mit dürfte bei 77 K schon ein solcher Strom nicht mehr fließen.

Dieses Verhalten würde die starke Abnahme der Steigung in Diagramm 6.5 unterhalb der Schwellspannung bei 77 K erklären. Hier ist der Gesamtstrom um den Faktor 8 kleiner als bei Raumtemperatur. In der geglätteten Kurve (durchgehende Linie) deuten sich Coulomb-Stufen an, sowohl für positive als auch für negative Spannungen. Für positive Spannungen sind relativ deutlich drei Stufen in der IU -Kennlinie zu erkennen. Die einzelnen Stufenbreiten lassen sich aus dem differentiellen Leitwert (Abbildung 6.5 unten) ermitteln. Aus dem mittleren Abstand zwischen den Maxima in der differentiellen IU -Kennlinie kann nach Gleichung 2.11 die Coulomb-Energie des Quantenpunktes abgeschätzt werden:

$$\implies \Delta E \approx 0,1 \text{ eV}. \quad (6.5)$$

Vergleicht man diesen mit dem theoretischen Wert (0,19 eV), so ist die gemessene Coulomb-Energie um einen Faktor 2 kleiner. Die Verbreiterung der Energieniveaus ist jedoch naheliegend, da auch die Subniveaus zum Stromtransport beitragen. Die Schwellspannung nähert sich bei tieferen Temperaturen (77 K) dem theoretischen Wert an, aber es ist noch keine vollständige Blockade zu beobachten. Die niedrigere Steigung bei kleinen Spannungen lässt

sich mit dem thermisch aktivierten Tunnel durch die Barriere erklären, da dieser (fast) temperaturunabhängig ist. Dieser Strom könnte einen Anstieg unterhalb des Schwellenwertes bewirken. Allerdings fällt eine leichte Asymmetrie der Schwellspannung in der $(dI/dU)U$ -Kennlinie auf. Die Asymmetrie in der Kennlinie könnte durch Wassermoleküle zwischen den Barrieren verursacht werden: Nach [Hong et al.] variiert die Barrierenhöhe stark mit Polarität und Größe der angelegten Spannung. Und weil der thermisch aktivierte Tunnelstrom abhängig von der Energiebarriere ist, würde dies auch die Asymmetrie erklären.

Diagramm 6.6 zeigt für die gleiche Probe das Messergebnis bei 4,2 K. Die

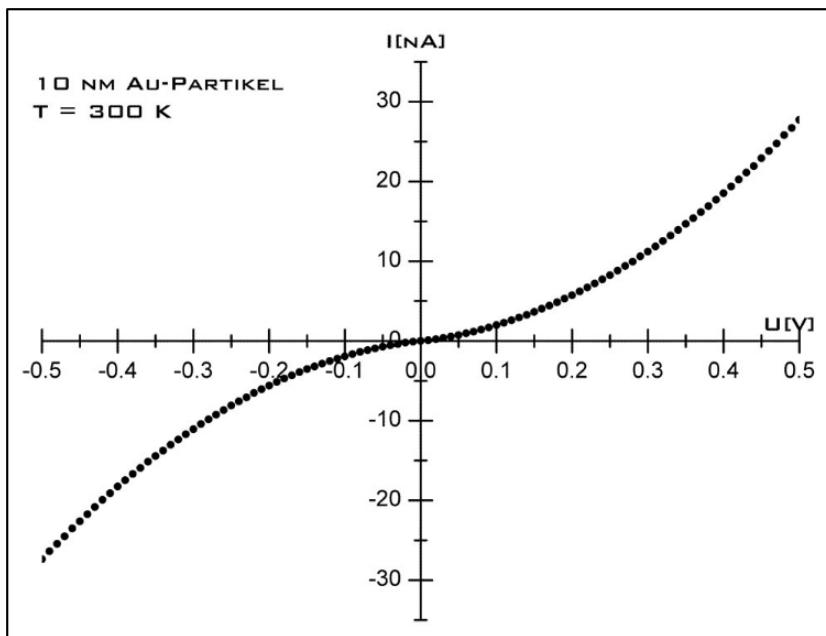


Abbildung 6.7: IU -Kenlinie eines Tunnelkontakte mit 10 nm großen Au-Partikeln, gemessen bei 300 K.

Coulomb-Blockade ist ausgeprägter als bei 77 K und zeigt annähernd das klassische Verhalten eines metallischen Systems. Die Schwellspannung entspricht dem theoretisch erwarteten Wert. Aus dem differentiellen Leitwert (Abb.6.6 unten) kann man hier jedoch die Stufen nur erahnen, da die Kennlinie von starkem Rauschen überlagert ist. Die Ursache hierfür wird weiter unten diskutiert.

In Abbildung 6.7 ist die IU -Kennlinie einer anderen Probe bei Raumtemperatur dargestellt, welche erste Hinweise auf eine „ideale“ Coulomb-Blockade gibt. Der Strom ist hier deutlich größer als bei der erstgenannten Probe, was

auf einen kleineren Tunnelwiderstand schließen lässt. Es ergibt sich ein Tunnelwiderstand von $15 \text{ M}\Omega$. Aufgrund des niedrigeren Tunnelwiderstandes ist der Schwellwert nur um die Nullspannung zu sehen [Carlson]. Hinzu kommen wieder die thermisch aktivierten Ströme. Messungen bei tiefen Temperaturen waren an dieser Probe nicht möglich, da schon bei 77 K nur sehr kleine Ströme (unterhalb von einem Picoampere) gefunden wurden und diese von Rauschen überlagert waren (siehe unten).

6.2.2 Einzelelektronensystem mit halbleitenden PbS-Partikeln

Der Hauptunterschied zwischen Metall- und Halbleiter-Quantenpunkten ist, dass bei den letztgenannten die Quantisierungs- und Coulomb-Energien etwa gleich groß sind. Diese zusätzlichen Quantisierungsniveaus verkomplizieren die Beschreibung der *IU*-Charakteristik [Beenakker]. Hier können wir näherungswise die effektive Coulomb-Energie mit Hilfe von Gl. 2.9 ermitteln und erhalten so für *PbS*-Partikel mit einem Durchmesser von 20 nm :

$$\Delta E_C^* = \Delta E_Q + \frac{e^2}{C} = 0,038 \text{ eV} + 0,096 \text{ eV} = 0,134 \text{ eV}. \quad (6.6)$$

Hieraus resultiert für die Breite der Coulomb-Stufe also eine Spannungsdifferenz von $0,134 \text{ V}$.

Grafik 6.8 zeigt die *IU*-Kennlinie eines solchen *PbS*-Quantenpunktes. Die Kurve lässt wiederum nicht das ideale Coulomb-Blockade-Verhalten erkennen. Auch hier, könnte wie bei *Au*-Partikeln, der thermisch aktivierte Strom eine Ursache sein. In positiver Spannungsrichtung ist aber zumindest eine Stufe mit der Breite $\Delta U = 0,1 \text{ V}$ zu erkennen. Dieser Wert scheint realistisch, auch wenn er etwas unterhalb des theoretischen Wertes liegt.

Bei Halbleiter-Quantenpunkten erwartet man ja theoretisch für das niedrigste Niveau (*s-artig*) zwei Zustände, für das nächste Niveau (*p-artig*) sechs Zustände u.s.w. Das erste Maximum in der $(dI/dU)U$ -Kennlinie spaltet also in zwei Maxima auf. Der Abstand zwischen dem zweiten und dem dritten Maximum (das erste der *p*-Niveaus) entspricht dann genau der Quantisierungsenergie des Leitungsbandes. Und die Coulomb-Energie ist genau gleich der Aufspaltung zwischen den beiden Leitungsband-Niveaus. Auch die Energielücke zwischen Leitungs- und Valenzband könnte theoretisch aus der Schwellspannung abgelesen werden.

Das lässt sich aber kaum aus Grafik 6.8 auswerten. Auch bei dieser Probe mit *PbS*-Insel konnte bei tiefen Temperaturen nicht rauschfrei gemessen werden, weil der Strom bei 77 K unterhalb von 1 pA liegt. Schade nur, sonst hätte man mehr Informationen über das Energiespektrum der *PbS*-Partikel gewinnen können [Hens]. Die hierbei auftretenden Störungen werden weiter unten

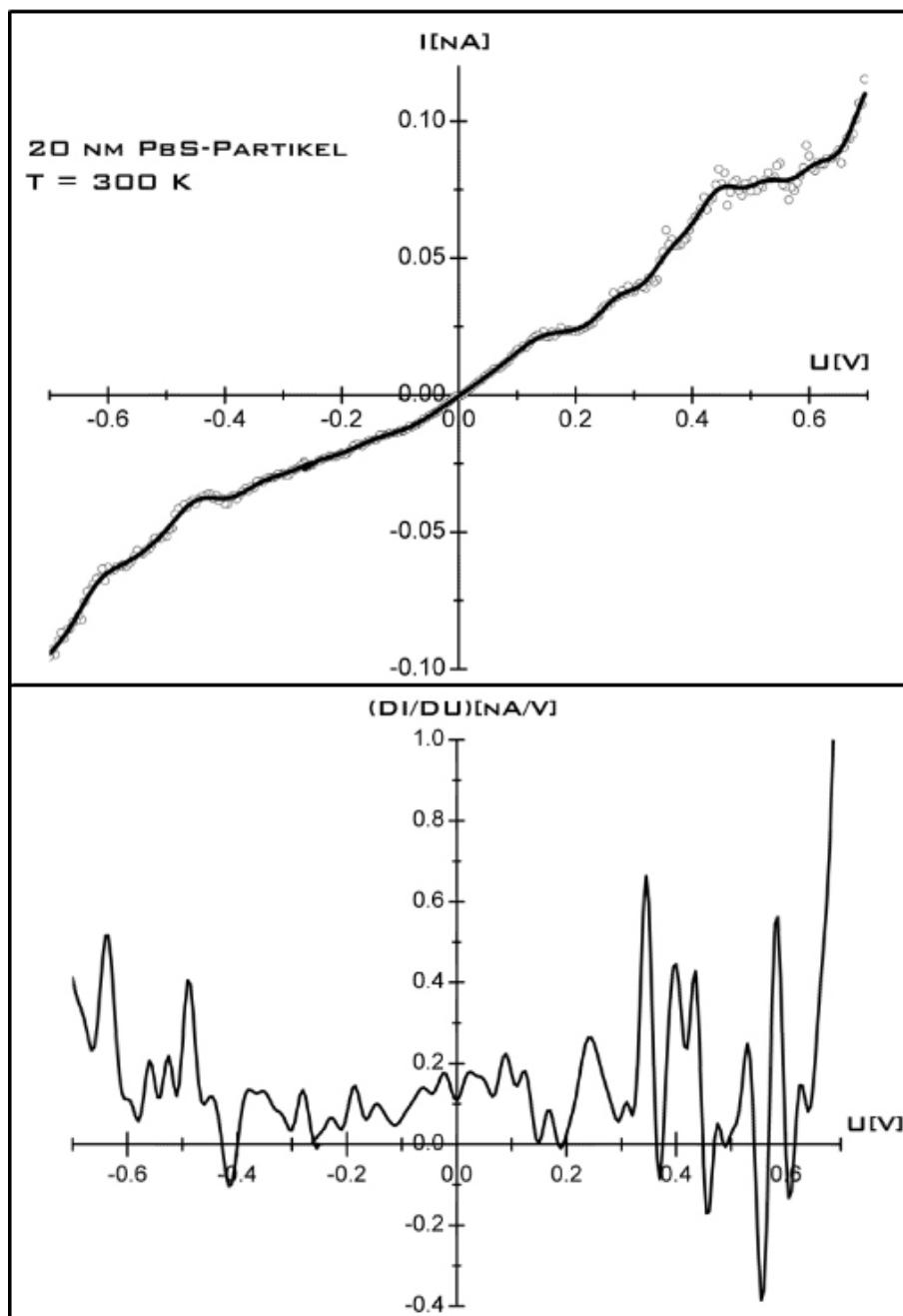


Abbildung 6.8: IU -Kennlinie von einem 20 nm großen PbS -Partikel, gemessen bei 300 K (oben), zugehöriger diffentieller Leitwert (unten).

diskutiert. Leider wurden aus Zeitgründen keine weiteren Messungen an solchen Proben mit PbS-Partikeln gemacht.

6.3 Störeffekte bei den Leitfähigkeitsmessungen

Die oben gezeigten Messkurven geben eine ungefähre Vorstellung davon, wie problematisch es ist, Coulomb-Blockaden mit dieser Bauweise eindeutig zu charakterisieren. Es scheint jedoch sicher zu sein, dass die vorgestellten Messdaten auf die Anwesenheit von Einzelelektronensystemen hinweisen. Allerdings geben die Messergebnisse noch unzureichende Informationen, aus denen weitere physikalische Eigenschaften des Systems gewonnen werden könnten. Die Gründe hierfür will ich kurz erläutern.

Aus experimentellen Beobachtungen geht hervor, dass die Einzelelektronensysteme sehr instabil sind. Wie am Anfang des Abschnittes erwähnt, ändert sich der Tunnelstrom schon bei Abstandsänderungen im Ångströmbereich drastisch. Die Tunnelwiderstände der Proben zeigen während der Präparation unter dem *AFM* und nach Einbau in den Probenstab ganz unterschiedliche Werte an. Auch eine Temperaturänderung, wie z.B. nach Wechsel der Kühlflüssigkeit, kann sehr störend sein. Bei vielen Proben konnten die Messkurven nach Temperaturänderung von 77 K auf 4,2 K nicht mehr reproduziert werden; selbst während einer Messreihe weichen zwei hintereinander aufgenommene Kennlinien oft voneinander ab. Trotz geringfügiger Abstandsänderungen in den Tunnelbarrieren sollte es bei den sehr hohen Isolationswiderständen möglich sein, die Coulomb-Blockaden zu beobachten. Das Einzelelektronentunnel sollte dann (bei asymmetrischem Aufbau) sogar noch deutlicher zu erkennen sein. Leider stößt man dann jedoch an die Grenzen des verwendeten Messgerätes (*SMU 296 Keithley*). Das Gerät zeigt schon im eingeschalteten Zustand, bei Null Volt Gleichspannung am Ausgang, Mehrfrequenz-Rauschen mit einer effektiven Amplitude von 20 mV. Ströme in der Größenordnung von 10^{-12} A werden daher stark von diesem Rauschen überlagert. Aus diesem Grund sind auch die aufgenommenen Messkurven sehr stark verrauscht. Es wurde zudem stets mit hohen Integrationszeiten gemessen: Wegen den großen parasitären Kapazitäten der Zuleitungen (Kabel etc.) wurde vor Aufnahme eines jeden Strom-Messwertes bei schon angelegter Spannung jeweils 5 Sekunden gewartet.

Die Tunnelwiderstände haben bei Zimmertemperatur Werte zwischen 10 und 1000 MΩ, dennoch ist es nicht möglich gewesen, viele Proben bei tiefen Temperaturen auszumessen, denn dann stiegen die Tunnelwiderstände um den Faktor 100 - 1000, so dass der Tunnelstrom unter 1 pA lag und von dem starken Rauschen völlig überdeckt wurde. Aus der Theorie folgt, dass der Tunnelstrom (fast) temperaturunabhängig ist. So dürfte bei tiefen Temperaturen der, durch thermische Aktivierung getragene Tunnelstrom, sogar um bis zu einen

Faktor 10 sinken [Carlson]. Anscheinend existieren jedoch bei vielen Proben auch Leckströme, die durch das Substrat fließen. Wie mehrfach erwähnt, dienen halbleitende Siliziumwafer als Substrate. Diese würden den Anstieg des Widerstandes bei Temperaturerniedrigung erklären. Nach den Angaben des Herstellers sollten zwischen den Tunnelkontakte und den *Si*-Substraten 20 - 30 nm dicke *SiO₂*-Schichten für eine hinreichend gute elektrische Isolierung sorgen. Höchstwahrscheinlich wurde bei der Kontaktierung der Bonddrähte jedoch durch die Bondpads und diese *SiO₂*-Lagen hindurch gebondet, so dass es zu elektrischen Kontakten mit den *Si*-Substraten und damit zu „Kurzschlüssen“ kommt. Anzeichen dafür wurden manchmal im Diodenverhalten der hier nicht gezeigten Messkurven erkannt. Aufgrund der typischen Schwellspannung $U = 0,7$ V von *Si*-Dioden wurde die Spannung U_{SD} vorsichtshalber auf maximal 0,7 V begrenzt. Sonst hätte man das Verhalten der Coulomb-Blockaden auch bei höheren Spannungswerten beobachten können.

Es hat sich gezeigt, dass die Verwendung von Titan statt Nickel als Haftmaterial für Goldschichten die Leckströme stark herabsetzt. Titanoxid ist ein besserer Isolator als Nickeloxid. Bessere Ergebnisse hätten vermutlich erzielt werden können wenn das *Si*-Substrat noch zusätzlich mit einer dickeren **Oxid**-Schicht überzogen worden wäre! Dicke Oxidschichten hätten allerdings auch zur Folge, dass dann keine Steuerspannung über ein *Backgate* angelegt werden könnte. Letzteres aber war bei den ausgemessenen Proben sowieso nicht möglich, weil die *Si*-Substrate dafür zu hochohmig (Elektronenkonzentration $10^{14}/cm^3$) waren. Bei Verminderung der Breite der *Source*- und *Drain*-Kontakte könnte man jedoch die Steuerelektroden seitlich anbringen. Man hätte dann mit der Gatespannung die Möglichkeit, die *Offset*-Ladung auf Null zu setzen, um so die Steigung am Nullpunkt der *IU*-Kennlinie zu minimieren. Weitere Optimierungsversuche zur Probengeometrie bzw. zur Benutzung anderer Substrate wurden im späteren Verlauf der Diplomarbeit aus Zeitmangel jedoch nicht mehr durchgeführt.

In der physikalischen Betrachtung sind wir nur von Tunnelprozessen über einen Quantenpunkt ausgegangen; dem entsprechend wurde in diesen Überlegungen auch nur die Eigenkapazität eines Quantenpunktes berücksichtigt. Im Experiment haben wir aber auch Systeme mit mehr als einem Quantenpunkt untersucht. Die Physik dieser gekoppelten Quantenpunkte ist zur Zeit noch unverstanden. Auch andere Transportmechanismen wie das *Co-Tunnellen*, d.h. die Wahrscheinlichkeit ($\neq 0$) für Tunnelprozesse in umgekehrter Richtung, wurden nicht berücksichtigt [Grabert], so wie auch andere Nicht-Gleichgewichts-Effekte [Bascones]. Desgleichen wurden ebenfalls Quanten-Rausch-Effekte in den Tunnelübergängen bei höheren Spannungen [Penttilä] nicht betrachtet.

6.4 Schlussbetrachtung

Im Hinblick auf die oben gezeigten Einzelelektronen-Transportmessungen können wir folgendes zusammenfassen: Neben der Topologiebestimmung kann ein kommerzielles *AFM* auch als Nano-Werkzeug für die Grundlagenforschung, im Bereich der Quantenphänomene zur Erzeugung von Quantenstrukturen, benutzt werden. Während der Zeit meiner Diplomarbeit wurden dazu drei wichtige Arbeitsschritte erarbeitet.

1. Methoden zur *AFM*-Strukturierung,
2. Methoden zur Manipulation von Nanopartikeln,
3. Anwendung auf Systeme zum Einzelelektronentransport.

Die Arbeiten zur *AFM*-Lithografie umfassten zum einen die geregelte mechanische Strukturierung und zum anderen die kontrollierte mechanische Strukturierung mit Widerstandsmessung, beides sowohl im Kontakt-Modus als auch im Tapping-Modus. Ziel war hierbei, Gräben durch Nano-Leiterbahnen zu ritzen. Die so hergestellten Tunnelbarrieren, zwischen jeweils zwei zuvor verbundenen Teilen einer Leiterbahn, wurden dann als Bauelemente für Einzelelektronensysteme eingesetzt.

Der erste Teil der mechanischen Strukturierung ist das Ritzzen von Gräben auf Fotolack, um die Technik der *AFM*-Lithographie einzuüben. Hier wurden die ersten technischen Probleme überwunden, wie z.B. die Festlegung einer definierten Grabentiefe. Eine Möglichkeit, die sich anbietet, ist die Regelung über die Normalkraft, die Kraftkomponente senkrecht zur Flächenebene. Hier hat sich gezeigt, dass es nicht ausreicht, nur die Kraft, mit der man die Oberfläche deformiert, zu kennen, da noch andere physikalische Größen (Elastizitätsmodul, Schreibgeschwindigkeit etc.) Auswirkungen haben. Die zunächst erzielten Ergebnisse wurden auf den eigentlichen Prozess, die Strukturierung von Metallbahnen, übertragen. Zwar konnten über die Regelung der Normalkraft Barrieren mit unterschiedlichen Tiefen und Breiten (max. Tiefe 50 nm und min. Breite 20 nm) erzeugt werden, aber ein vollständiges Durchtrennen bis zur Isolierung der Leiterbahnen wurde nicht immer erreicht. Zur Optimierung wurden die Leiterbahnen elektrisch kontaktiert und es wurde während des Kratzens *insitu* der Widerstand kontrolliert. Die Strukturierung erfolgte unter anderem auch mit extrem scharfen *HDC*-Lithografie-Spitzen. Mit solchen Spitzen konnten bis zu 20 nm breite Barrieren mit einer Tiefe von 20 nm geritzt werden.

Im zweiten Teil der Arbeit galt es, Nanopartikel mit dem *AFM* zu positionieren. Hierbei diente die Spitze des *AFM* als Manipulator, um damit Na-

nopartikel von 10 bis 30 nm Durchmesser um einige Mikrometer lateral zu verschieben. Diese Manipulationen wurden teilweise im Tapping-Modus, teilweise im Interleave-Modus durchgeführt. Die Versetzung der Partikel auf dem glatten Si-Substrat erfolgte bei abgeschalteter Rückkopplung, d.h. die Spitze bewegt sich dabei auf einer konstanten zuvor eingestellten Höhe relativ zur Oberfläche und schiebt die Partikel vor sich her. Aufgrund einer Vielzahl von Nebeneffekten erreicht man hier nur eine laterale Genauigkeit von mehr als 15 nm.

Der dritte Teil der Arbeit bestand darin, die so entwickelten Techniken zu kombinieren und auf diese Weise Einzelelektronensysteme zu bauen und diese anschließend durch Transportmessungen zu charakterisieren. In die zuvor geritzten Gräben wurden dazu Nanopartikel geschoben. Bei den ersten elektrischen Messungen traten Probleme auf, und die *IU*-Kennlinien zeigten keine charakteristischen Coulomb-Blockaden. Nach Optimierung einiger physikalischer Größen (z.B. Tunnelwiderstand) konnten jedoch Coulomb-Blockade-Phänomene nachgewiesen werden.

Die in dieser Diplomarbeit vorgestellten Techniken zur AFM-Lithografie bzw. Manipulation erfordern natürlich weitere Entwicklungsarbeiten, um in Zukunft das *AFM* noch präziser und zuverlässiger als Nano-Werkzeug einsetzen zu können. Im Bereich der Lithografie bedarf es weiterer Untersuchungen zur Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe, um reproduzierbare Ergebnisse zu erzielen und um die Abnutzung der Spitze zu minimieren. Für die Lithografie komplexer Oberflächenstrukturen wäre zudem die Weiterentwicklung der Steuerungssoftware sehr vorteilhaft. Desgleichen gilt für die Manipulation mit der Spalte, so dass man dann ohne Rückkopplung gezielter Positionieren könnte. Zur Zeit werden in vielen Laboratorien aufwendige Systeme entwickelt, um das *AFM* auch für solche Aufgaben zu einem gängigen Hilfsmittel zu machen. Das eröffnet der Physik der nulldimensionalen Elektronensysteme neue Möglichkeiten. Z.B. könnten dann Nanopartikel in verschiedenen Formen (zu Ringen, Ketten) angeordnet werden, um die Geometrie- und Materialabhängigkeit der Transportmechanismen auch in solchen Systemen zu untersuchen.

Anhang A

Einstellungs-Parameter für AFM-Strukturierung am Multimode IIIa

Contact mode	RTESP-Spitze	HDC-Spitze
Integal gain	0,5 – 1	0,5 – 1
Proportional gain	1 – 2	1 – 2
Deflection setpoint	5 – 10 V	1 – 3 V
Scan rate	7 – 15 Hz	1 – 5 Hz
Slow scan axis	disable	disabled

Tapping mode	RTESP-Spitze	HDC-Spitze
Integal gain	0,5 – 1	0,5 – 1
Proportional gain	1 – 2	1 – 2
Target amplitude	4 – 6 V	2 – 3 V
Amplitude setpoint	0,4 – 1 V	1 – 3 V
Drive frequency	300 – 350 kHz	300 – 350 kHz
Scan rate	7 – 15 Hz	1 – 5 Hz
Slow scan axis	disabled	disabled

Anhang B

Einstellungs-Parameter bei der Manipulation von Nanopartikeln mit dem Multimode IIIa

Tapping mode	RTESP-Spitze
Intergal gain	$\leq 0,01$
Proportional gain	0,0
Target amplitude	$\leq 2,0$ V
Amplitude setpoint	$\leq 1,0$ V
Drive frequency	300 – 350 kHz
Scan rate	0,2 – 2,0 Hz
Slow scan axis	disable

Interleave mode	RTESP-Spitze
Intergal gain	$\leq 0,01$
Proportional gain	0,0
Target amplitude	$\leq 2,0$ V
Amplitude setpoint	$\leq 1,0$ V
Drive frequency	300 – 350 kHz
Scan rate	0,2 – 2,0 Hz
Slow scan axis	disabled
Interleave scan	Lift
Lift start hight	0,0
Lift scan hight	10 nm

Literaturverzeichnis

- [Avouris] P.Avouris, T.Hertel, R.Martel, *Appl. Phys. Lett.*, **71**(2), 285 (1997).
- Bascones
E.Bascones, C.P.Herrero, F.Guinea, *Phys. Rev. B*, **61**(24), 16778 (2000).
- Beenakker
C.W.J.Beenakker, *Phys. Rev. B*, **44**, 1646 (1991).
- Beton
P.H.Beton, A.W.Dunn, P.Moriarty, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 1075 (1995).
- Binning
G.Binning, H.Rohrer, Ch.Gerber, E.Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 57 (1982).
G.Binning, C.F.Quate, Ch.Gerber, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 930 (1986).
- Bush
G.Busch, H.Schade, *Vorlesung über Festkörperphysik*, Birkhäuser Verlag Basel und Stuttgart 1973.
- Carlson
S.-B.Carlson, T.Juno, L.Montelius und L.Samuelson, *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 1461 (1999).
- Chen
C.J.Chen, *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*, New York Oxford 1993.
- Eigler
D.M.Eigler, J.A.Stroscio, *Science* **254**, 1319 (1991).
- Flügge
S.Flügge, *Rechnenmethode der Quantentheorie*, Dritte Auflage, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York 1965.
- Fulton
T.A.Fulton und G.J.Dolan, *Phys. Rev. Lett.*, **59**, 109 (1987).
- Garcia
R.Garcia, A.S.Paulo, *Phys. Rev. B*, **60**(7), 4961 (1999).
- Giessibl
F.J.Giessibl, *Sciene*, **276**(68), 1451 (1995).
- Gmelin

L.Gmelin, *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*, Deutschen chemischen Gesellschaft, 8. Auflage.

Grabert

H.Grabert, *Z. Phys. B - Condensed Matter* **85**, 319-325 (1991).

Heyde

M.Heyde, K.Rademann, B.Cappella, M.Geuss, H.Sturm, T.Spangenberg, H.Niehus, *Rev. Sci. Instr.*, **72**(1), 136 (2000).

Hahn

J.R.Hahn, Y.A.Hong, H.Kang, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.*, **66**, 467 (1998).

Houten

H.v.Houten, C.W.J.Beenakker, A.A.M.Staring, Edited by H.Grabert and M.H.Devoret, *Single Charge Tunneling*, NATO ASI Series, Physics Vol.194 (1992).

gold

G.L.Ingold,Yu.V.Nazarow, Edited by H.Grabert and M.H.Devoret, *Single Charge Tunneling*, NATO ASI Series, Physics Vol.194 (1992).

Irmer

B.Irmer, *Nano-Lithographie mit dem Rasterkraftmikroskop: mesoskopische Tunnelstrukturen und Josephson-Kontakte*, Dissertationsschrift, LMU (1997).

Jung

T.A.Jung, R.R.Schlittler, J.K.Gimzewski, H.Tang, C.Joachim, *Science* **271**, 181 (1996).

Juno

T.Juno, K.Deppert, L.Montelius und L.Samuelson, *Appl. Phys. Lett.*, **66**(26), 3627(1995).

Kruis

F.E.Kruis, K.Nielsch, H.Fissan, B.Rellinghaus, E.F.Wassermann, *Appl. Phys. Lett.*, **73**(4), 547 (1998).

Loppacher

C.Loppacher, R.Bennewitz, O.Pfeiffer, M.Guggisberg, M.Bammerlin, S.Schär, V.Barwich, A.Baratoff, E.Meyer, *Phys. Rev. B*, **62**(20), 13674 (2000).

Lyo

I.W.Lyo, P.Avouris, *Science*, **253**, 173 (1991).

Martin

M.Martin, L.Roschier, P.Hakonen, Ü.Parts, M.Paalainen, *Appl. Phys. Lett.*, **73**(11), 1505 (1998).

Niquet

Y.M.Niquet, C.Delerue, G.Allan, M.Lannoo, *Phys. Rev. B*, **65**, 165334

(2002).

Nolting

W.Nolting, *Grundkurs Theoretische Physik 5.1*, 4.Auflage, Vieweg 2000.

Penttilä

J.S.Penttilä, U.Parts, P.J.Hakonen, M.Paalanen, *Phys. Rev.B*, **61**(16), 10890 (1999).

Requicha

A.A.Requicha, S.Meltzer, F.P.Teran Arce, J.H.Makaliwe, H.Siken, S.Hsieh, D.Lewis, B.E.Koel, M.E.Thompson, *Manipulation of Nanoscale Components with the AFM: Principles and Applications*, Laboratory for Molecular Robotics, University of Southern California (2000).

Resch

R.Resch, A.Bugacov, C.baur, B.E.Koel, A.Madhukar, A.A.G.Requicha, P.Will, *Appl. Phys. A*, **67**, 265-271 (1998).

Schumacher

H.W.Schumacher, U.F.Keyser, U.Zeitler, R.J.Haug, K. Eberl, *Appl. Phys. Lett.*, **75**(8), 1107 (1999).

Sarid

D.Sarid, T.G.Ruskell, R.K.Workman, D.Chen, *J. Vac. Sci. Technol. B* **14**(2), 864 (1996).

Staring

A.M.Staring, *Coulomb-Blockade Oscillations in Quantum Dots and Wires* Dissertationsschrift, Eindhoven (1992).

Timp

G.Timp, *Nanotechnology*, AIP Press, New York (1999).

Wahlgren

P.Wahlgren, P.Delsing, T.Claeson, D.B. Haviland, *Phys. Rev.B*, **57**(4), 2375 (1998).

Wendel

M. Wendel, *Herstellung und Untersuchung von Halbleiterbauelementen mit dem Rasterkraftmikroskop*, Dissertationsschrift, LMU (1997).

Dankesagung

Diese Schriftliche Formulierung meiner Arbeit bietet mir nicht nur die Möglichkeit, meine interessante interdisziplinäre Arbeit des letzten Jahres zu dokumentieren, sondern eröffnet mir auch vielmehr die Gelegenheit, den Menschen zu danken, die zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen haben.

Herrn Prof. Dr. Axel Lorke danke ich für die interessante Aufgabenstellung, die hervorragenden Arbeitsbedingungen am Institut für Physik, die Betreuung dieser Arbeit und seine lebhaften Anregungen sowie seine stete Diskussionsbereitschaft. Sein uneingeschränktes Vertrauen in meine Person ermöglichte mir einen erfolgreichen Abschluss der vorliegenden Arbeit.

Herrn Dr. Hans J. Clemens danke ich für seine betreuende Unterstützung am Rasterkraftmikroskop. Seine zahlreichen Ideen und Diskussionen haben einen großen Anteil am Gelingen dieser Arbeit. Ebenfalls möchte ich mich bedanken für die akribische Durchsicht meiner Texte und die vielen Verbesserungsvorschläge.

Herrn Dr.-Ing. Werner Prost möchte ich für sein Vertrauen danken während meiner Tätigkeit als Studentische Hilfskraft am Rasterkraftmikroskop des Instituts für Halbleitertechnik . Er gab mir die Möglichkeit, an diesem Gerät wichtige Kenntnisse und Fertigkeiten zu erlangen.

Herrn Dipl.-Ing. Frank Otten danke ich für die Bereitstellung der PbS-Nanopartikel, die mir die Fertigung vieler Proben ermöglichen. Auch für die freundschaftlichen Diskussionen während meiner Zeit am Institut für Halbleitertechnik sei ihm gedankt.

Herrn cand. phys. Burkhard Stahlmecke gilt mein Dank für die Fertigstellung der Masken und der Elektronenstrahlstrukturen,

Herrn Jürgen Krusenbaum für die fundierten Ideen zur Gestaltung des

Probenstabs,

Herrn Dipl.-Phys. Jan Degenhardt für die Fertigstellung der Elektronenstrahlstrukturen,

Frau Dipl.-Phys. Alida Würtz für die freundliche Einweisung in die Technik des Reinraums,

Herrn Dipl.-Phys. Thorsten Müller für die Bereitstellung des LabView-Programms und

Herrn Dipl.-Phys. Marco Ruß für die stets freundschaftliche Zusammenarbeit während des gesamten Studiums.

Allen Mitgliedern der Feinmechanik-Werkstatt danke ich für die Fertigung vieler für meine Arbeit benötigter Baueteile.

Dankbar bin ich ebenfalls den übrigen **Mitgliedern** der Arbeitsgruppe im Laboratorium für Festkörperphysik für ihre Unterstützung, ihre Hilfsbereitschaft und für die gute Stimmung am Institut.

Cam on Cha Mẹ dạy dỗ và giúp đỡ con trong quá trình học và.

Hiermit versichere ich, daß ich die Arbeit selbstständig verfaßt, Zitate kenntlich gemacht und keine anderen als die angegebenen Quellen benutzt habe.

Duisburg, 12.07.2002