

Coulomb-Blockade bei Raumtemperatur in selbstorganisierten Arrays von Pt-Clustern



Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
der Fakultät für Physik
der Universität Regensburg

vorgelegt von
Franz Kreupl
aus Metten

1998

Das Promotionsgesuch wurde eingereicht am 28.11.98

Der Tag der mündlichen Prüfung war am 18.03.99

Die Arbeit wurde angeleitet von Prof. Dr. H. Hoffmann

Prüfungsausschuß:

PD. Dr. habil. M. Suhrke (Vorsitzender)
Prof. Dr. H. Hoffmann (1. Gutachter)
Prof. Dr. D. Weiss (2. Gutachter)
Prof. Dr. W. Schoepe (weiterer Prüfer)

Inhaltsverzeichnis

Liste der verwendeten Symbole.....	3
1. Einführung und Zielsetzung der Arbeit.....	7
2. Theorie der Coulomb-Blockade.....	12
2.1 Die orthodoxe Theorie der Coulomb-Blockade.....	13
2.2 Der Doppelkontakt und Einzel-Elektron-Transistor.....	15
2.3 Erweiterungen der Theorie.....	20
2.4 Berechnungen von I(V)-Kennlinien bei Mehrkontakteinsystemen.....	20
2.5 Zweidimensionale Arrays von Tunnelkontakte.....	21
3. Experimentelle Gegebenheiten.....	26
4. Das Rastertunnelmikroskop und der Tunnelstrom.....	31
5. Pt-Cluster auf oxidiertem Aluminium.....	34
5.1 Ex-situ-Experimente an Pt-Clustern.....	34
5.2 In-situ-Experimente an Pt-Clustern.....	47
5.3 I(V)-Kennlinien mit Coulomb-Treppen.....	50
5.4 Asymmetrische Tunnelkennlinien (Teil1).....	52
5.5 Zusammenfassung.....	54
6. Pt-Cluster auf Al₂O₃/Au(111).....	56
6.1 Die Grundelektrode: Au(111).....	56
6.2 Die Al ₂ O ₃ -Schicht auf Au(111).....	59
6.3 Pt-Cluster auf Al ₂ O ₃ /Au(111).....	62
6.4 Variable-Abstands-Spektroskopie an Pt-Clustern.....	64
6.5 Kapazitäten in kleinen Tunnelkontakte.....	67
6.6 Asymmetrische Tunnelkennlinien (Teil2).....	68
6.7 Formänderung der Pt-Cluster durch Temperi.....	71
6.8 Status der Literatur und Zusammenfassung.....	73
7. Zweidimensionale Arrays von Pt-Clustern.....	74
7.1 Der Stromfluß in ungeordneten Arrays.....	75
7.2 Die Kontaktielektroden.....	78
7.3 Wachstum von Pt auf SiO ₂	80
7.4 Abscheidung von Pt-Clustern zwischen Kontaktielektroden.....	83
7.5 Der Meßaufbau zur Aufnahme von I(V)-Kennlinien von Arrays.....	85
7.6 Ergebnisse der I(V)-Messungen von Arrays.....	87
7.7 Zusammenfassung der Ergebnisse zu Arrays.....	101
8. Zusammenfassung der Arbeit.....	103
Anhang (I): Schaltplan für Variable-Abstands-Spektroskopie.....	104

Anhang (II): Der Strom-Spannungsverstärker.....	106
Literaturverzeichnis.....	109
Danksagung.....	119
Postscriptum.....	120

Liste der verwendeten Symbole

A	Fläche
Akf	Autokorrelationsfunktion
c₀	Vakuumlichtgeschwindigkeit
C	Kapazität
C_{Geo}	geometrische Kapazität
C_G, C₀	Gatekapazität, die eine Insel gegenüber einer Elektrode besitzt
C_i	Kapazität in Mehrkontakteinsystemen
C_Σ	Gesamtkapazität einer Insel
CB	Coulomb-Blockade
CF	ConFlat (von Varian entwickelter Dichtungssitz)
d	Abstand
D_k	elektrochemische Kapazität
D(E)	Transmissionswahrscheinlichkeit
DRAM	dynamic random access memory
e	elektrische Elementarladung
E	Energie
E_A	Aktivierungsenergie
EB	Electron Beam
E_C	Coulomb-Energie
E_F	Fermi-Energie
E_i	Elektronenenergie in einer Elektrode
ESCA	Electron Spectroscopy for Chemical Analysis
f(E)	Fermi-Verteilung
FIB	Focused Ion Beam
G, G(T)	elektrische Leitfähigkeit
h	Planck-Konstante
HOPG	highly orientated pyrolytic graphite
H	Höhenwert in einer RTM-Aufnahme

\hbar	$h/(2\pi)$
I	Strom
I_T	Tunnelstrom
IFT	Institut für Festkörpertechnologie
k	Inselladungszustand
k_B	Boltzmann-Konstante
K	vollständiges elliptisches Integral 1. Art
KTB	Kosterlitz-Thouless-Berezinskii
l	Horizont, Länge
LSI	Large Scale Integration
m	Inselladungszustand, Indizierung der Inseln in zweidimensionalen Arrays, Masse des Elektrons
M	Anzahl der Inseln in der Breite eines zweidimensionalen Arrays
N	Anzahl der Inseln in der Länge eines zweidimensionalen Arrays
$N_i(E_i)$	Zustandsdichte in einer Elektrode
n, n_0	Inselladungszustand, Indizierung der Inseln in zweidimensionalen Arrays
$p(k)$	Besetzungswahrscheinlichkeit für einen Inselladungszustand k
$P(E)$	Wahrscheinlichkeit des Energieübertrags zwischen tunnelndem Elektron und Bad
PMMA	Polymethylmethakrylat (Plexiglas)
PMMA/MAA	Polymethylmethakrylatmethakrylsäure
Q	Ladung
Q_0	Hintergrundladung
$Q_{n,m}$	Ladung auf der Insel(n,m) in zweidimensionalen Arrays
QSE	Quanten-Size-Effekt
r	Radius oder Zufallszahl
\vec{r}	Ortsvektor in der Schichtebene
R	Widerstand, Tunnelwiderstand oder quantenmechanische Reflexionswahrscheinlichkeit
\vec{R}	Verschiebungsvektor
R_G	Gatewiderstand
R_K	quantisierter Hall-Widerstand (von Klitzing-Konstante)

R_T	Tunnelwiderstand
R₀	differentieller Widerstand bei V = 0
R_Σ	Gesamtwiderstand
REM	Rasterelektronenmikroskop
RKM	Rasterkraftmikroskop
rms	root mean square
RTM	Rastertunnelmikroskop
RTS	random telegraph signal
s	Tunnelabstand zweier quadratischer Inseln
SET	Single Electron Tunneling, oder auch Single Electron Transistor
SEM	Scanning Electron Microscope
SiULSI	Silicon Ultra Large Scale Integration
STM	Scanning Tunneling Microscope
T	Temperatur in Kelvin
T_c	kritische Temperatur bei der eine Array leitend wird
T_{s,p}	Übergangsmatrixelement
VA	Edelstahl
V	Spannung
V_{Bias}	Biasspannung zwischen drain und source
V_{eff}	effektive Spannung am Tunnelkontakt, wenn ein Elektron tunneln
V_{Gate}, V_G	Kontrollspannung, die kapazitiv auf eine Insel einkoppelt
V_i	Spannung am Tunnelkontakt in Mehrkontakteinsystemen
V_N	Spannung am Tunnelkontakt, nachdem ein Elektron getunnelt ist
V_{off}	Offsetspannung
V_s	Schwellspannung, ab der Strom durch eine Tunnelkontakteinsel fließt
V_T	Tunnelspannung
V_v	Spannung am Tunnelkontakt, bevor ein Elektron tunneln
UHV	Ultrahochvakuum
UV	ultraviolet
w	Breite einer quadratischen Insel

WKB	Wentzel-Kramers-Brillouin
VLSI	Very Large Scale Integration
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy
z	Richtung senkrecht zu einer Oberfläche
Z	Stoßkörper
Γ	Tunnelrate gemäß Goldener Regel
$\Gamma(m \rightarrow n)$	Übergangswahrscheinlichkeit einer Insel vom Ladungszustand m nach n
Γ_i^+, Γ_i^-	Tunnelrate von + nach - und umgekehrt am Kontakt i in Mehrkontakteinsystemen
ΔE	Energieunschärfe, Energieaufspaltung beim QSE
ΔF	Änderung der freien Energie
ΔV_{Gate}	Periodizität der Stromoszillation
ΔV_i	Periodizität der Energieniveaus
δ	Defektladung
δ_{ij}	Kroneckersymbol
$\delta(x)$	Deltafunktion
δz	Abstandsänderung
ϵ_c	Dielektrizitätskonstante des KTB-Phasenübergangs
ϵ_0	Dielektrizitätskonstante
ϵ_r	relative Dielektrizitätskonstante
ϵ_{eff}	effektive Dielektrizitätskonstante
λ	Ausdehnung eines Einzel-Elektron-Soliton
λ_F	Abschirmlänge
Φ_i	Austrittsarbeit einer mit i bezeichneten Elektrode
Φ	effektive Tunnelbarriere
$\Phi(r)$	Potential
$\Phi_{n,m}$	Potential der mit (n,m) indizierten Insel
τ	Zeitintervall z. B. in der Unschärfebeziehung, Tunnelzeit
τ_i	Zeitkonstante $R_i \cdot C_i$, Tunnelzeit in Mehrkontakteinsystemen

1. Einführung und Zielsetzung der Arbeit

Die Untersuchung von kleinen metallischen Partikeln ist von großem Interesse, da hier der Übergang von Atom- zu Festkörpereigenschaften eines Elements studiert werden kann. Während die Atom-, Molekül- und Festkörperphysik einen etablierten Bestandteil der Physik bilden, sind die Eigenschaften einer Ansammlung von wenigen Atomen, die man auch Cluster nennt, weit weniger bekannt [1]. Interessant sind sie nicht nur, weil sie wesentliche physikalische Gesichtspunkte berühren, die man sonst oft nur im Limes unendlich großer oder ausgedehnter Systeme behandelt, sondern auch in ihrer technologischen Anwendung. Ein Aspekt, auf den sich die vorliegende Arbeit konzentriert, ist die Verwendung dieser Cluster als Bausteine für eine zukünftige Nanoelektronik.

Die Anforderungen der modernen Elektronik bedingen eine zunehmende Reduktion der Dimensionen von integrierten Bauelementen. In Abb.1 ist ein sogenannter Moore-Plot gezeigt, der die Situation verdeutlicht. Im nächsten Jahrtausend sollte man demnach in den Bereich der Nanoelektronik vorstoßen, in dem Strukturgrößen im Nano- und Subnanometerbereich zu erwarten sind. Die physikalischen Eigenschaften solcher Nanometerstrukturen weisen aber erhebliche Unterschiede zu den Mikrometerstrukturen auf, so daß die Physik, welche die Funktion dieser Bauelemente in großen Strukturen gewährleistet, nicht ohne weiteres auf den Nanometerbereich, den Bereich der *mesoskopischen Physik*, ausgedehnt werden kann. Der Grund für diese Abweichung liegt vor allem darin, daß die Dimensionen der Strukturen im Bereich der freien Weglänge der Elektronen oder sogar im Größenbereich der Fermiwellenlänge der Elektronen liegen.

Diese mesoskopischen Bauelemente, deren Strukturgröße bei etwa 100 nm liegt, haben eine weitere Eigenschaft gemeinsam: Ihre Struktur ist so klein, daß die klassische Ladungsenergie eines Körpers, die **Coulomb-Energie**, nicht mehr vernachlässigbar klein ist, sondern sich in Systemen, die durch Tunnelkontakte verbunden sind, bemerkbar macht.

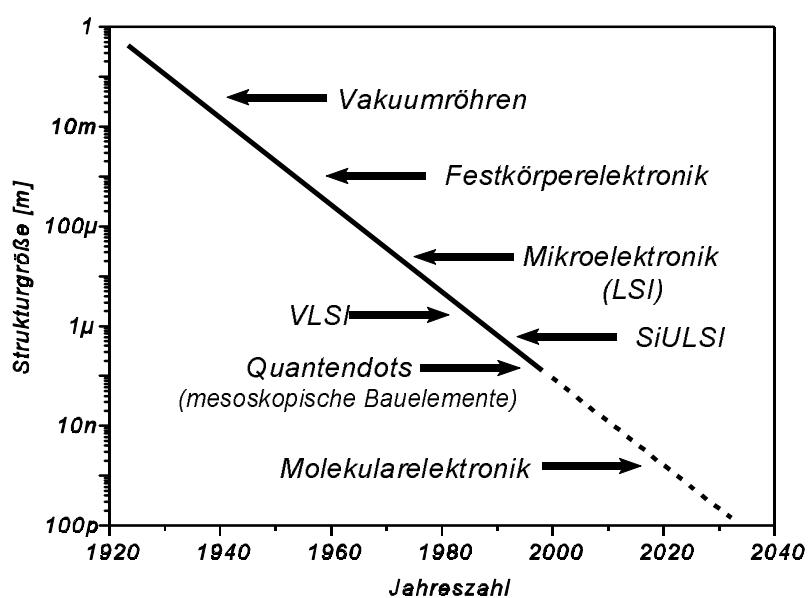


Abbildung 1: Entwicklung der Strukturgrößen von elektronischen Bauelementen im Verlauf der Zeit und die Extrapolation auf interatomare Abstände im Jahre 2020 nach Roth [2].

Die Errungenschaften der Halbleiterindustrie und Elektronenstrahllithografie machen es möglich, Strukturen aus halbleitendem oder metallischem Material in Dimensionen von einigen 10 Nanometern herzustellen und diese durch Tunnelkontakte zu verbinden. Die Eigenschaften dieser mesoskopischen Strukturen waren und sind Gegenstand intensiver theoretischer und experimenteller Untersuchungen. Diese Strukturen haben so unterschiedliche Namen wie Single-Electron-Transistor (SET), Quantenpunkt, 0-dimensionales Elektronengas, Coulomb-Insel oder künstliche Atome, und ein anschaulicher Überblicksartikel über dieses Themengebiet ist von *Marc A. Kastner* in *Physics Today* erschienen [3].

Das Wesentliche an diesen Strukturen ist ihre *kleine Kapazität* C, die die Energieänderung $e^2/(2C)$ der Strukturen groß werden lässt, wenn ein einzelnes Elektron durch einen Tunnelkontakt tunneln. Diese Energieänderung hat nun Auswirkungen auf die Tunnelwahrscheinlichkeit. Das Tunneln ist energetisch verboten, solange die angelegte Spannung $V < e/(2C)$ ist [4]. Man spricht in diesem Zusammenhang von *Coulomb-Blockade*, *Einzel-Elektron-Effekten* oder *korreliertem Tunneln*. Eine schematische Darstellung einer Strom-Spannungs-Kennlinie mit Coulomb-Blockade ist in Abb.2(a) gezeigt und einer Kennlinie ohne Coulomb-Blockade in Abb.2(b) gegenübergestellt.

Einzel-Elektron-Effekte sind bereits 1951 von *Gorter* [5] bei der Untersuchung der Leitfähigkeit granularer metallischer Schichten in Betracht gezogen worden und seitdem dort weiterverfolgt worden von *Neugebauer & Webb* [6], *Giaever & Zeller* [7], *Lambe & Jaklevic* [8] und *Ruggiero & Barner* [9,10]. Erneute Bedeutung erlangte dieses Gebiet, als in der Mitte der 80iger Jahre *Averin & Likharev* ihre Theorie vom korrelierten Tunneln vorstellten [120], die heute unter der Bezeichnung ***orthodoxe Theorie*** geführt wird, und von *Kuzmin & Likharev* und *Fulton & Dolan* bald darauf experimentell bestätigt wurde [4].

Die meisten Einzel-Elektron-Transistoren werden aus sich überlappenden Metallstreifen mit der von *Dolan* entwickelten “suspended bridge” Methode, d.h., Aufdampfen des Metalls durch eine freischwebende Maske unter zwei unterschiedlichen Winkeln, hergestellt und haben eine Tunnelkontaktefläche von ungefähr $50 \times 50 \text{ nm}^2$. Eine weitere Möglichkeit ist die von *Altmeyer et al.* konzipierte und patentierte “step edge cut-off”-Methode, bei der über eine kleine geätzte Stufe im Substrat gerade soviel Metall aufgedampft wird, daß sich ein Tunnelkontakt ergibt [55]. Mit diesen auf Metall basierenden Transistoren wurden Ladungsempfindlichkeiten von $10^{-5} \text{ e/Hz}^{1/2}$ erreicht und Coulomb-Blockaden im Bereich von 0.5-50 meV [4].

Seit 1990 werden auch Ladungseffekte in Quantendots, die durch auf GaAs-basierende Heterostrukturen erzeugt werden, untersucht [3,135]. Dabei kommt es zum Zusammenspiel von Ladungs- und Quanteneffekten, die beim Halbleiter aufgrund der größeren Fermiwellenlänge eine größere Rolle spielen als bei metallischen Strukturen gleicher Größe.

Eine der ersten Untersuchungen der Coulomb-Blockade (CB) an einzelnen metallischen Partikeln sind mit einem Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskop (RTM) gemacht worden [14,21]. Dabei tunneln Elektronen aus der Spitze des RTM über ein kleines metallisches Teilchen, das auf dem Substrat adsorbiert ist, in ein metallisches Substrat. Eine beträchtliche Anzahl von Experimenten beschäftigt sich mit CB-Effekten im RTM [12-33]. Der Blockade Effekt kann für genügend kleine Teilchen bis hin zur Raumtemperatur bestehen, wie weiter unten noch näher diskutiert wird.

Die Funktion des Einzel-Elektron-Transistors ist in den meisten Fällen nur durch ein Abkühlen der Transistoren in den mK- oder 4.2K-Bereich gewährleistet, und die Beherrschung der Herstellung ist mittlerweile schon soweit gediehen, daß die SETs als hochgenaue “Meßgeräte” in andere Versuche inkorporiert werden [122,123]. Aber außer als Untersuchungsfeld der mesoskopischen Physik haben Einzel-Elektron-Transistoren auch eine sehr anwendungsrelevante

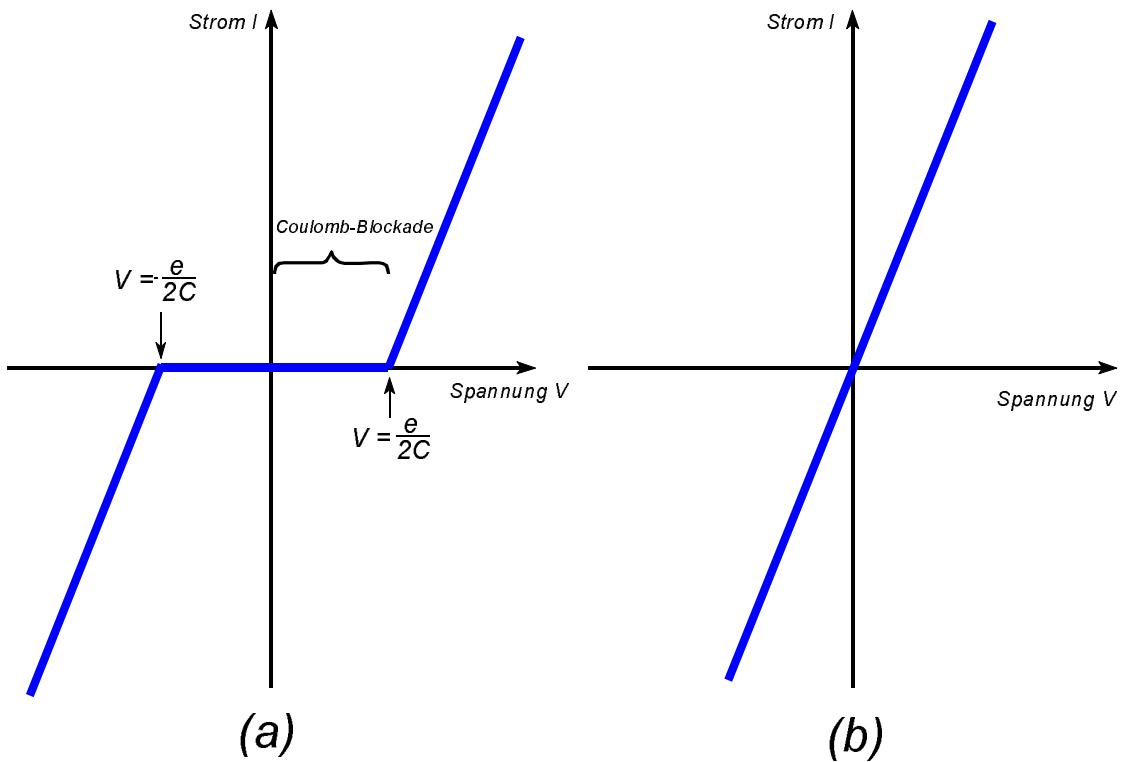


Abbildung 2: (a) Strom-Spannungs-Kennlinie eines Tunnelkontakte mit Coulomb-Blockade. Der Stromfluß durch den Kontakt ist energetisch verboten, solange $|V| < e/(2C)$ ist. (b) Strom-Spannungs-Kennlinie eines Tunnelkontakte ohne Coulomb-Blockade. Es ergibt sich eine lineare Kennlinie.

Bedeutung als Hoffnungsträger einer zukünftigen, ultradicht integrierten Elektronik, mit der sich z. B. ein 1-TBit-DRAM realisieren ließe. Für einen Überblick über die veröffentlichten und vorgeschlagenen Logik- und Speicherschaltungen empfiehlt sich der Artikel von Korotkov [4]. Maßgebend für einen Erfolg der SET-Elektronik ist aber, daß sie bei Raumtemperatur betrieben werden kann. Das impliziert aber eine weitere Verkleinerung der Strukturgrößen, wie jetzt nun abgeschätzt werden soll.

Abschätzung der Strukturgröße für Coulomb-Blockade bei Zimmertemperatur:

Wie im Kapitel 2 noch näher gezeigt wird, muß die thermische Verschmierung der Elektronenenergie $k_B T \approx 26$ meV klein sein gegenüber der Coulomb Energie $E_C = e^2/(2C)$, weshalb wir bei Raumtemperatur $E_C \approx 300$ meV fordern. Für die beteiligte Kapazität C ergibt sich damit ein Wert von $C = 2,6 \cdot 10^{-19}$ F. In erster Näherung ergibt sich somit die Strukturgröße aus der Eigenkapazität einer Kugel mit dem Durchmesser d zu $d = C/(2\pi\epsilon_0) \approx 5$ nm. Das ist eine Größenordnung, die mit herkömmlichen Strukturierungstechniken nicht mehr hergestellt werden kann und man auf eine Alternative in Form von selbstorganisierenden Strukturen zurückgreifen muß.

Als diese Arbeit im September 1994 begonnen wurde, gab es erst zwei Veröffentlichungen, die über Coulomb-Blockade an einzelnen Metallpartikeln bei Raumtemperatur berichteten, wobei beide diese Effekte mit einem RTM in einer Doppeltunnelkontakt-Anordnung eines kleinen Gold-Clusters beobachteten [28,30]. Die Au-Cluster wurden durch Aufdampfen einer geringen Menge Gold auf ein, mit einer ca. 1 nm dicken, isolierenden Schicht versehenes Au-Substrat hergestellt. Schönenberger et al. [28] erzielten dabei Coulomb-Blockaden von ca. 130 meV und

Anselmetti et al.[30] Werte von ca. 180 meV. Obwohl diese Werte vielversprechend sind, waren die differentiellen Widerstände im Blockadebereich doch nur um einen Faktor 2-3 größer als bei höheren Spannungen, was für einen zukünftigen Einsatz in elektronischen Schaltungen nicht genügt.

Zudem gab es auch einen zweiten, vielversprechenden Ansatz von *Yano et al.*, bei dem das Funktionieren einer Einzel-Elektron-Speicherzelle bei Zimmertemperatur demonstriert wurde [64]. Diese Speicherzelle bestand aus einem Transistorkanal mit einer 4 nm dicken und 100 nm breiten Polysiliziumschicht von ca. 1 µm Länge, bei der sich “selbstorganisiert” Siliziumkristallite mit einem Durchmesser von etwa 10 nm bildeten. Bei Stromdurchfluß tunneln dabei Elektronen von Kristallit zu Kristallit, wobei der Ladungsenergie der Kristallite wieder eine entscheidende Rolle zukommt.

All diese Nanostrukturen, bei denen Einzel-Elektron-Effekte bei Zimmertemperatur beobachtet worden sind, sind dabei nicht durch einen aufgezwungenen Strukturierungsprozeß entstanden, sondern man benutzt die Natur, d. h., die physikalischen Gesetzmäßigkeit des Wachstums dünner Schichten, um die gewünschten Strukturen zu bekommen. Man spricht dabei von Selbstorganisation. Der Vorteil der Ausnutzung von Selbstorganisation zur Erzeugung kleinsten Strukturen, ist ihre einfache Herstellung, da diese Strukturen quasi von selbst beim Schichtwachstum entstehen. Ein weiterer Vorteil sind die kleinen Strukturgrößen, die ohne hohen Lithografieaufwand hergestellt werden können. Der Nachteil, den man sich dadurch erkaufte, ist die relativ schlechte Kontaktierbarkeit dieser Strukturen, die jedoch notwendig ist, um sie mit der “äußerer” Welt zu verbinden. Kann man sich aber auch die elektronischen Eigenschaften einer Anordnung dieser Nanostrukturen - einem Array - zu eigen machen, so kann man mit Hilfe der Elektronenstrahllithografie die größeren Strukturen realisieren und die kleineren Strukturen durch Selbstorganisation entstehen lassen.

Zielsetzung der Arbeit

Ausgehend von den vorliegenden Ergebnissen von Coulomb-Blockaden in selbstorganisierten Materialien [28,30] sollte in dieser Arbeit versucht werden, auf der Basis von selbstorganisiert wachsenden Pt-Clustern die Coulomb-Blockade über einen Wert von 300 meV zu bringen. Die Untersuchungen sollten dabei mit Hilfe eines Rastertunnelmikroskops in-situ durchgeführt werden, damit störende Einflüsse durch Adsorbate weitgehend unterdrückt werden. Platin als das geeignete Material zu verwenden, ist ein Entschluß, der auf langjährigen Erfahrungen des Lehrstuhls mit diesem Metall beruht [85]. Zum einen ist durch eine Vielzahl von Strukturuuntersuchungen sichergestellt, daß bei geringer Schichtdicke die Kristallitgröße in dem gewünschten Bereich liegt, wie in Abb.3 (a) gezeigt ist, zum anderen kann mit diesen Kristallitgrößen eine Coulomb-Blockade von über 300 meV erzeugt werden - was eine Behauptung ist, die sich auf den von *Ruggiero et al.* bei tiefen Temperaturen gemessenen Werten in Abb.3 (b) stützt [10,11]. Des weiteren ist Platin ein relativ inertes Material, so daß Experimente auch unter atmosphärischen Bedingungen durchgeführt werden können.

Diese anfängliche Zielsetzung wird im Laufe der Arbeit erweitert, wenn zunehmend Erfahrung über die Kopplung der Pt-Cluster untereinander gewonnen wird. So sollte in einem zweiten Teil versucht werden, selbstorganisierte Pt-Cluster zwischen zwei mikrostrukturierten Kontaktelektroden zu positionieren, um Coulomb-Blockade in einem Array von solchen Metallpartikeln auch bei Raumtemperatur nachzuweisen. Der Abstand und die Breite der Kontaktelektroden, die mit Elektronenstrahllithografie hergestellt werden, sollte sich dabei in einem Bereich von 20 - 100

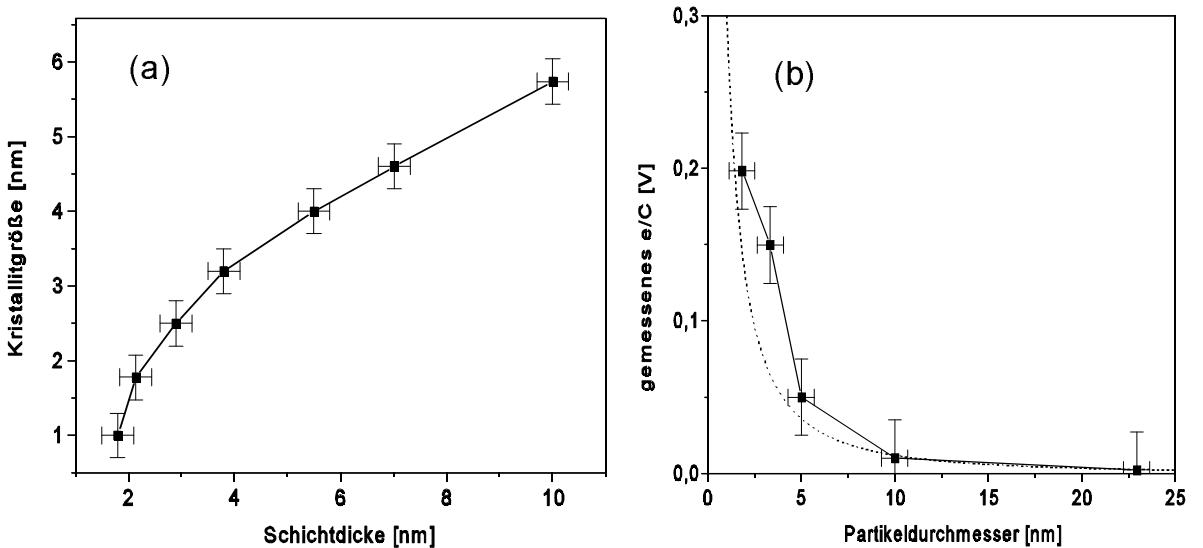


Abbildung 3: (a) Die mittlere Kristallitgröße von Pt in Abhängigkeit von der aufgedampften Schichtdicke nach Fischer [85]. (b) Die gemessenen Coulomb-Blockaden in Abhängigkeit von der Partikelgröße nach Ruggiero [10].

nm bewegen. Da die Strukturgrößen der Pt-Cluster in einem günstigen Bereich liegen, sollten sich auch hier Möglichkeiten ergeben, Blockaden von 300 meV zu erreichen. Idealerweise sollte die I(V)-Kennlinien dieser Arrays von einer dritten Elektrode aus gesteuert werden können, und so ein Transistoreffekt basierend auf Einzel-Elektron-Effekten bei Raumtemperatur nachgewiesen werden.

Gliederung der Arbeit

Im folgenden wird im 2. Kapitel eine elementare Einführung in die Theorie der Coulomb-Blockade gegeben, um ausgehend von einem Doppelkontakt auch die wesentlichen Eigenschaften von zweidimensionalen Arrays von Tunnelkontakte verstehen zu können. Im 3. Kapitel werden die experimentellen Gegebenheiten in Form der aufgebauten UHV-Anlage kurz vorgestellt und charakterisiert. Da das Rastertunnelmikroskop ein elementares Untersuchungsmittel in dieser Arbeit ist, wird im 4. Kapitel ein kurzer Abriss über das Mikroskop und elementare Überlegungen zum Zustandekommen des Tunnelstroms gegeben. Die Beschreibung der experimentellen Ergebnisse im 5. und 6. Kapitel bezieht sich im wesentlichen auf Untersuchungen an *einzelnen* Doppelkontakte und ist in chronologischer Form dargestellt, damit die Entwicklung der Arbeit besser verständlich ist. An einzelnen Beispielen werden dabei die auftretenden Eigenheiten diskutiert. Im 7. Kapitel werden die Ergebnisse zum Verhalten von 2-dimensionalen Arrays von Tunnelkontakte präsentiert. Anschließend werden eine Zusammenfassung und ein interessanter Ausblick für zukünftige Untersuchungen gegeben.

2. Theorie der Coulomb-Blockade

Obwohl die Ladung des Elektrons schon 1911 von *Millikan* bestimmt wurde, tritt das quantisierte Verhalten der Ladung für gewöhnlich bei der Beschreibung eines elektrischen Stromkreises durch die makroskopischen Größen Spannung und Strom nicht in Erscheinung. Das liegt dabei nicht nur an der Anzahl der Elektronen, die in typischen Schaltkreisen sehr groß ist. Ladungstransport in Metallen und Halbleitern ist ein kontinuierlicher Prozeß, weil Leitungselektronen sich frei bewegen können. Sie bilden dabei eine Quantenflüssigkeit, die beliebig gegen den ionischen Hintergrund verschoben werden kann.

Es gibt aber Systeme, in denen der Stromfluß in quantisierter Weise geschieht. Diese bestehen, wie in Abb.4(a) schematisch gezeigt ist, aus zwei metallischen Elektroden, die durch eine dünne Tunnelbarriere voneinander getrennt sind. Klassisch betrachtet, kann durch eine solche Tunnelbarriere kein Strom fließen, und das ganze Element wirkt wie ein Kondensator mit der Kapazität C . Legt man eine Spannung V an die beiden Metallelektroden, so kann das Element mit der Ladung $Q=CV$ aufgeladen werden. Die Ladung ist dabei eine Influenzladung die dadurch entsteht, daß die Elektronen gegenüber dem positiven Hintergrund verschoben werden. Eine kleine Verschiebung der Elektronen bewirkt eine kleine Ladung Q , die somit auch einen Bruchteil einer Elementarladung haben kann.

Berücksichtigt man nun auch Quanteneffekte, so ist ein Ladungstransport durch die dünne Barriere mit Hilfe des Tunneleffekts erlaubt. Das Tunnellen von Elektronen ist aber ein Alles-oder-Nichts-Prozeß, das heißt, es können immer nur "ganze" Elektronen durch die Barriere tunneln. Im Gegensatz zum kontinuierlichen Ladungstransport können hier nur Elektronen in Einheiten der Elementarladung bewegt werden. Die typische Energieänderung bei einem solchen Tunnelprozeß beträgt dabei $e^2/(2C)$. Bei angelegter Spannung V tunneln Elektronen unkorreliert durch die Barriere mit einer durchschnittlichen Rate von $V/(eR)$, wobei der Tunnelwiderstand R_T ein makroskopischer Parameter der Tunnelbarriere ist, der von der Fläche und Dicke der Barriere abhängig ist. Obwohl R "Widerstand" genannt wird, ist Tunneln ein elastischer Prozeß, da die

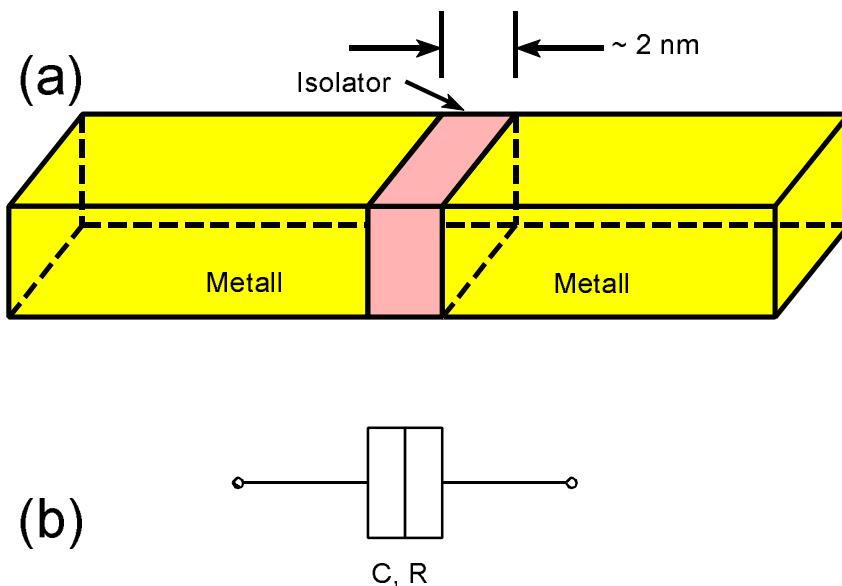


Abbildung 4: (a) Tunnelkontakt bestehend aus zwei Metallelektroden, die durch eine dünne Tunnelbarriere voneinander getrennt sind. (b) Elektrisches Schaltsymbol für einen Tunnelkontakt, gekennzeichnet durch den Tunnelwiderstand R und die Kapazität C .

Wellenfunktion des Elektrons an der Tunnelbarriere teils reflektiert, teils transmittiert wird, wobei die Energie des Elektrons erhalten bleibt. Der Tunnelwiderstand ist dabei umgekehrt proportional zum Transmissionskoeffizienten. In diesem Zusammenhang sei nochmals darauf hingewiesen, daß der Ladungstransport in einem Tunnelkontakt und in einem metallischen Widerstand fundamental verschieden ist, auch wenn beide eine lineare Strom-Spannungs-Charakteristik aufweisen.

Bei der weiteren Diskussion der Thematik wird nun eine komprimierte Darstellung gegeben. Genaue Betrachtungen findet man bei *Grabert & Devoret* [124, 126], *Ingold* [125], *Schön* [37,38,77,127], *Korotkov* [4], *Kouwenhoven* [135] und dort zitierten Referenzen.

2.1 Die orthodoxe Theorie der Coulomb-Blockade

Die *orthodoxe* Theorie von *Averin & Likharev* [120] behandelt Tunnelkontakte mit hinreichend großen Widerständen,

$$R \gg R_K = \frac{h}{e^2} \approx 25813 \text{ } \Omega \quad . \quad (1)$$

Um die Bedeutung dieser Bedingung besser zu verstehen, betrachtet man die Tunnelrate Γ der Elektronen eines unter einer Spannung V stehenden Tunnelkontakte. Die Rate ergibt sich zu $\Gamma = V/(eR)$, so daß die typische Zeit zwischen zwei Tunnelvorgängen gerade $1/\Gamma = eR/V$ beträgt. Aus der Unschärferelation ergibt sich für die "Dauer" des Tunnelprozesses $h/(eV)$. Bedingung (1) sagt somit aus, daß sich Tunnelvorgänge nicht überschneiden sollen, daß *sequentielles* Tunneln von *einzelnen* Elektronen gelten soll. Zur selben Bedingung kommt man, wenn man beachtet, daß sich die Energieunschärfe $\Delta E > h/\tau$ eines Zustands durch die Zeitkonstante $\tau = R C$ ergibt.

Bei einem Tunnelkontakt mit kleiner Kapazität C ist die Spannung $V = V_V$ vor dem Tunneln sehr viel unterschiedlicher als nach dem Tunneln $V_N = V_V - e/C$. Daher ist nicht klar, welchen Wert man für die Berechnung der Tunnelraten heranziehen soll. In erster Näherung könnte man den Mittelwert V_{eff} der beiden Spannungen verwenden:

$$V_{\text{eff}} = \frac{V_V + V_N}{2} = V_V - \frac{e}{2C} \quad . \quad (2)$$

Zu diesem Ergebnis gelangt man auch in der orthodoxen Theorie, welche die Änderung der elektrostatischen Energie ΔF des Systems beim Tunneln betrachtet. Wenn in einem Tunnelkontakt der Kondensator mit der Ladung $Q = CV$ geladen ist, so beläßt sich die Energieänderung beim Tunneln eines Elektrons zu

$$\Delta F = \frac{Q^2}{2C} - \frac{(Q-e)^2}{2C} = e(V - \frac{e}{2C}) = eV_{\text{eff}} , \quad (3)$$

was mit der Annahme (2) übereinstimmt. Diese Herleitung ist auch in beliebig komplexen Schaltkreisen gültig, wenn nur die richtige effektive Kapazität des Tunnelkontakte in bezug auf den Rest des Stromkreises berücksichtigt wird.

Wie im Kapitel 4 noch gezeigt wird, ergibt sich die Tunnelrate Γ mit Hilfe der *Goldenen Regel* zu [124]

$$\Gamma = \frac{\Delta F}{e^2 R (1 - \exp(-\Delta F/k_B T))} . \quad (4)$$

Bei $T = 0$ K ergibt dies mit Gleichung (3) $\Gamma = V_{\text{eff}}/(eR)$ und $\Gamma = 0$ für negative ΔF . Tunnelprozesse, die die freie Energie erhöhen, sind somit im Einklang mit dem 2. Hauptsatz der Thermodynamik verboten.

Mit Hilfe von Gleichung (3) sieht man, daß es bei $T = 0$ K eine Schwellspannung V_s gibt, bei der das Tunneln eines Elektrons gerade erlaubt ist:

$$V_s = \frac{e}{2C} . \quad (5)$$

Das ist die Mindestspannung, die am Tunnelkontakt anliegen muß, damit ein Tunnelübergang energetisch erlaubt ist. Unterhalb dieser Spannung ist Tunneln verboten und man spricht von der sogenannten *Coulomb-Blockade*. Für endliche Temperaturen sind nach Gleichung (3) Übergänge möglich, sie sind aber weitgehend unterdrückt solange

$$k_B T \ll \frac{e^2}{2C} \quad (6)$$

ist. Dies ist neben (1) die zweite Bedingung für das mögliche Auftreten von Coulomb-Blockade-Effekten.

In der orthodoxen Theorie wird der Ladungstransport in Tunnelkontakte als Folge einzelner Tunnelprozesse beschrieben. Für einen komplexen Schaltkreis, der aus mehreren Tunnelkontakte bestehen, müssen für einen gegebenen Zustand die Tunnelraten für jeden Tunnelkontakt berechnet werden. An welchem Tunnelkontakt, und zu welchem Zeitpunkt ein Tunnelprozeß auftritt, ist dabei eine Frage der Wahrscheinlichkeit, die durch die entsprechenden Tunnelraten bestimmt wird. Nach einem Tunnelvorgang müssen alle Raten wieder erneut bestimmt werden. Diese ergeben dann wiederum die Wahrscheinlichkeitsverteilung für den nächsten Tunnelvorgang. Man kann dieses Vorgehen in einen Monte-Carlo Algorithmus stecken und damit den Ladungstransport berechnen. Eine andere Möglichkeit [4, 124, 147] besteht darin eine Master-Gleichung für die Wahrscheinlichkeitverteilung $p(k)$ zu lösen:

$$\frac{d}{dt} p(k) = \sum_{m \neq k} p(m) \Gamma(m \rightarrow k) - p(k) \sum_{m \neq k} \Gamma(k \rightarrow m) , \quad \sum_k p(k) = 1 . \quad (7)$$

Die Verteilung $p(k)$ gibt die Wahrscheinlichkeit an, daß k Elektronen zur Zeit t bei gegebenen Tunnelparametern V , R , und C an einem Tunnelkontakt vorhanden sind. $\Gamma(m \rightarrow k)$ bzw. $\Gamma(k \rightarrow m)$ sind dabei die Übergangsraten aus dem Zustand m in den Zustand k und umgekehrt. Gleichung (7) beschreibt mit Hilfe der Raten $\Gamma(m \rightarrow k)$ bzw. $\Gamma(k \rightarrow m)$ die zeitliche Entwicklung unter allen nur möglichen Ladungszuständen.

2.2 Der Doppelkontakt und Einzel-Elektron-Transistor

Die einfachste Schaltung von Tunnelementen besteht aus einem Doppelkontakt, wie er in Abbildung 5 gezeigt ist.

An diesem Doppelkontakt lassen sich auch die im vorherigen Kapitel entwickelten Formeln verdeutlichen. Die am jeweiligen Tunnelkontakt anliegenden Spannungen V_i sind eine Funktion der auf der Insel akkumulierten Ladung ke , der angelegten Spannung V , der Verhältnisse der einzelnen Kapazitäten und ergeben sich zu

$$V_i(k) = V \frac{C_1 C_2}{C_i C_\Sigma} + (-1)^i \frac{Q_0 - ke}{C_\Sigma} . \quad (8)$$

Wobei $C_\Sigma = C_1 + C_2$ die Gesamtkapazität der Insel ist und Q_0 eine Hintergrundladung ist, die durch verschiedene Ursachen entstehen kann.

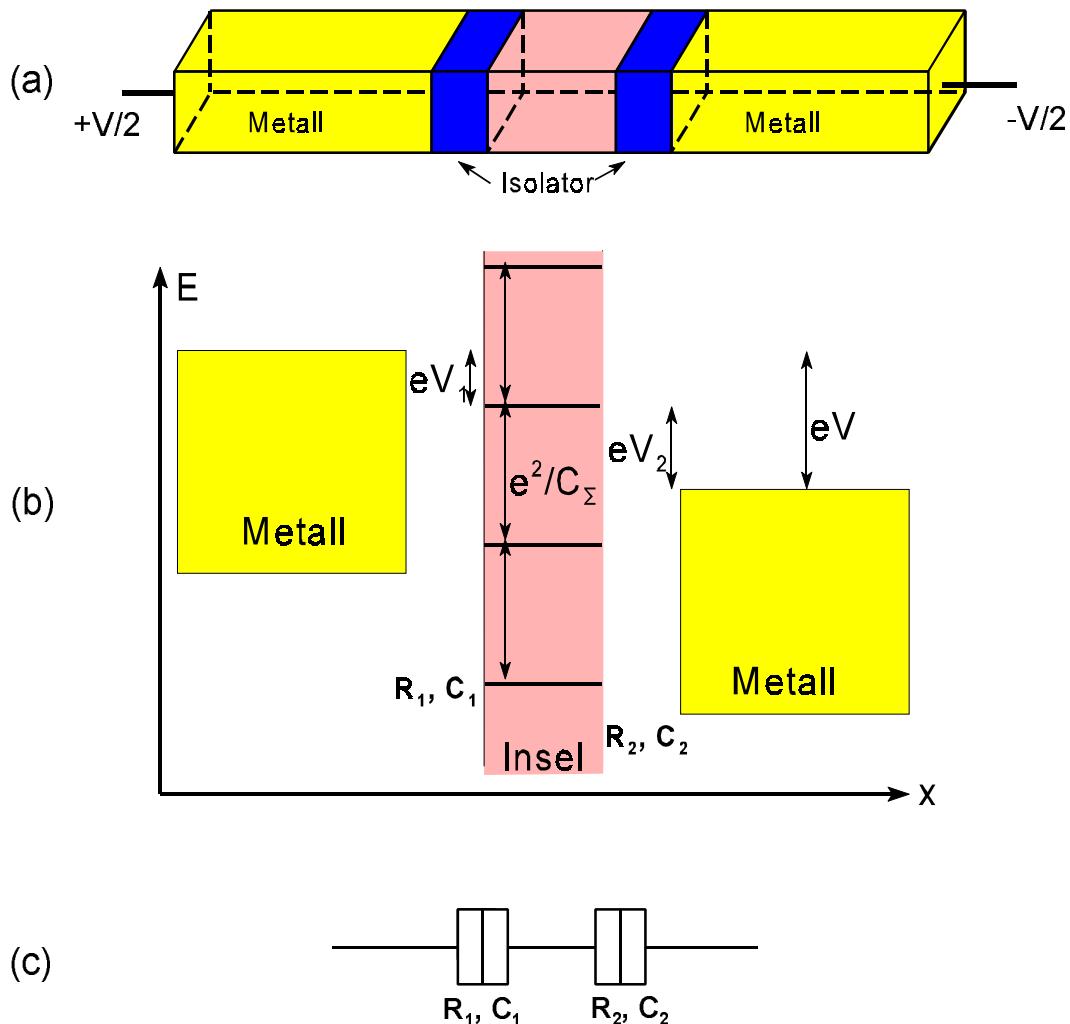


Abbildung 5: (a) Schematische Darstellung eines Doppelkontakte. (b) Energieschema des Doppelkontakte bei angelegter Spannung V . Aufgrund der Coulomb-Energie ergibt sich auf der Insel eine äquidistante Leiter von Zuständen. (c) Schaltsymbol für den Doppelkontakt.

Zum einen kann sie durch Influenzladung einer in der Nähe lokalisierten geladenen Verunreinigung hervorgerufen werden, was besonders unangenehm ist, da diese oft Ladungsfluktuationen aufweisen. Zum anderen ergibt sich Q_0 (mod e) in natürlicher Weise zu

$$Q_0 = \frac{1}{e} [C_1(\Delta\Phi_1) - C_2(\Delta\Phi_2)] \quad . \quad \Delta\Phi_1 = \Phi_{Metall\ links} - \Phi_{Insel} \quad (9)$$

$$\Delta\Phi_2 = \Phi_{Metall\ rechts} - \Phi_{Insel}$$

Mit Φ_i werden dabei die jeweilige Austrittsarbeit der Elektroden, respektive der Insel, bezeichnet. Die Influenzladung wird beim Einzel-Elektron-Transistor noch eine entscheidende Rolle spielen. Der Energiegewinn der Elektronen durch Tunneln kann durch

$$\Delta F_i^\pm(k) = e(\pm V_i(k) - \frac{e}{2C_\Sigma}) \quad (10)$$

ausgedrückt werden (\pm bezieht sich auf die beiden unterschiedlichen Tunnelrichtungen und der Index i auf den Tunnelkontakt), da die effektive Kapazität für den Tunnelvorgang C_Σ ist. Um die Strom-Spannungs-Charakteristik berechnen zu können, müssen wir auf einen Monte-Carlo Algorithmus zurückgreifen oder die Mastergleichung (7) lösen. Die Wahrscheinlichkeit $p(k)$, daß sich gerade k Elektronen auf der Insel befinden ergibt sich aus der zeitlichen Änderung:

$$\frac{d}{dt}p(k) = \Gamma(k+1 \rightarrow k)p(k+1) + \Gamma(k-1 \rightarrow k)p(k-1) - (\Gamma(k \rightarrow k-1) + \Gamma(k \rightarrow k+1))p(k) \quad . \quad (11)$$

Die ersten beiden Ausdrücke beschreiben einen Zuwachs der Wahrscheinlichkeit $p(k)$ durch Übergänge aus den Zuständen $k \pm 1$, wogegen der letzte Term zu einer Verminderung von $p(k)$ durch Tunnelübergänge von k nach $k \pm 1$ führt.

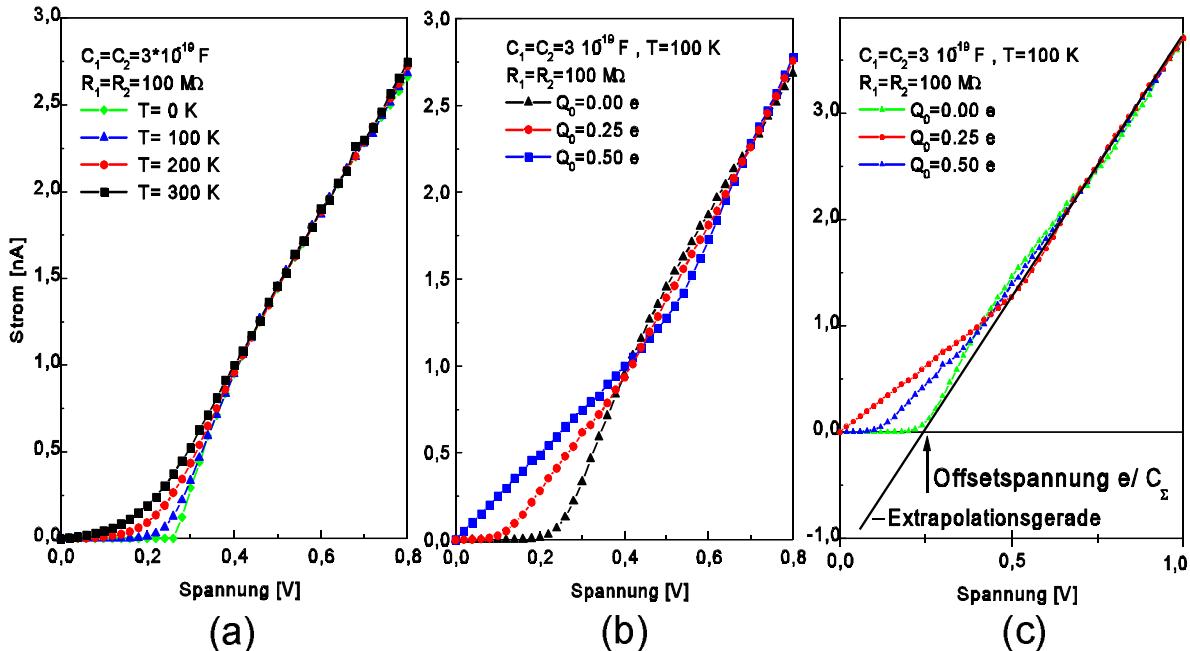


Abbildung 6: Numerisch berechnete $I(V)$ -Kurven für einen Doppelkontakt.

(a) Abhängigkeit der $I(V)$ -Kurve und Coulomb-Blockade von der Temperatur.

(b) Abhängigkeit der $I(V)$ -Kurve von der Hintergrundladung Q_0 .

(c) Ermittlung der Offsetspannung V_{off} durch Extrapolation (angedeutet durch die dünne Linie).

Im stationären Fall gilt $\frac{d}{dt}p(k) = 0$, mit der *detaillierten Bilanz* als Lösung [4, 124]

$$p(k) (\Gamma_1^+(k) + \Gamma_2^-(k)) = p(k+1) (\Gamma_1^-(k+1) + \Gamma_2^+(k+1)) , \quad \sum_k p(k) = 1 \quad . \quad (12)$$

Der effektive Strom durch den Doppelkontakt ergibt sich zu

$$I(V) = e \sum_{k=-\infty}^{k=+\infty} p(k,V) (\Gamma_1^+(k,V) - \Gamma_1^-(k,V)) = e \sum_{k=-\infty}^{k=+\infty} p(k,V) (\Gamma_2^+(k,V) - \Gamma_2^-(k,V)) \quad . \quad (13)$$

Wobei es wegen der Stromerhaltung egal ist, durch welchen Kontakt der Gesamtstrom berechnet wird. In Abbildung 6 sind verschiedene, berechnete Strom-Spannungs-Kurven für einen symmetrischen ($C_1=C_2$, $R_1=R_2$) Doppelkontakt gezeigt, wobei in Abb.6(a) die Temperatur variiert wurde und in Abb.6(b) die Abhängigkeit der I(V)-Charakteristik von der Hintergrundladung Q_0 zu sehen ist. Wie man in Abb.6 (a) sieht, weicht die Coulomb-Blockade mit zunehmender Temperatur auf, aber es ist auch bei $T= 300$ K eine deutlich verminderte Leitfähigkeit bei $V < 0,2$ V zu erkennen. Die Schwellspannung, ab der der Stromfluß einsetzt, wie man in Abb.6(b) sieht, von der Hintergrundladung Q_0 abhängig. Ihr Maximalwert beträgt gerade e/C_Σ . Derselbe Wert ergibt sich auch als sogenannte Offsetspannung V_{off} , wenn man für Spannungen $V \gg e/C_\Sigma$ den Strom, wie in Abb.6 (c) gezeigt, linear gegen Null extrapoliert. Für die I(V)-Kurve ergibt sich für $V \gg e/C_\Sigma$ folgendes Verhalten:

$$I(V) = (V - \frac{e}{C_\Sigma}) / R_\Sigma \quad , \quad R_\Sigma = R_1 + R_2 \quad . \quad (14)$$

Die Coulomb-Blockade verschwindet vollständig (Abb.6(b)), wenn die Hintergrundladung

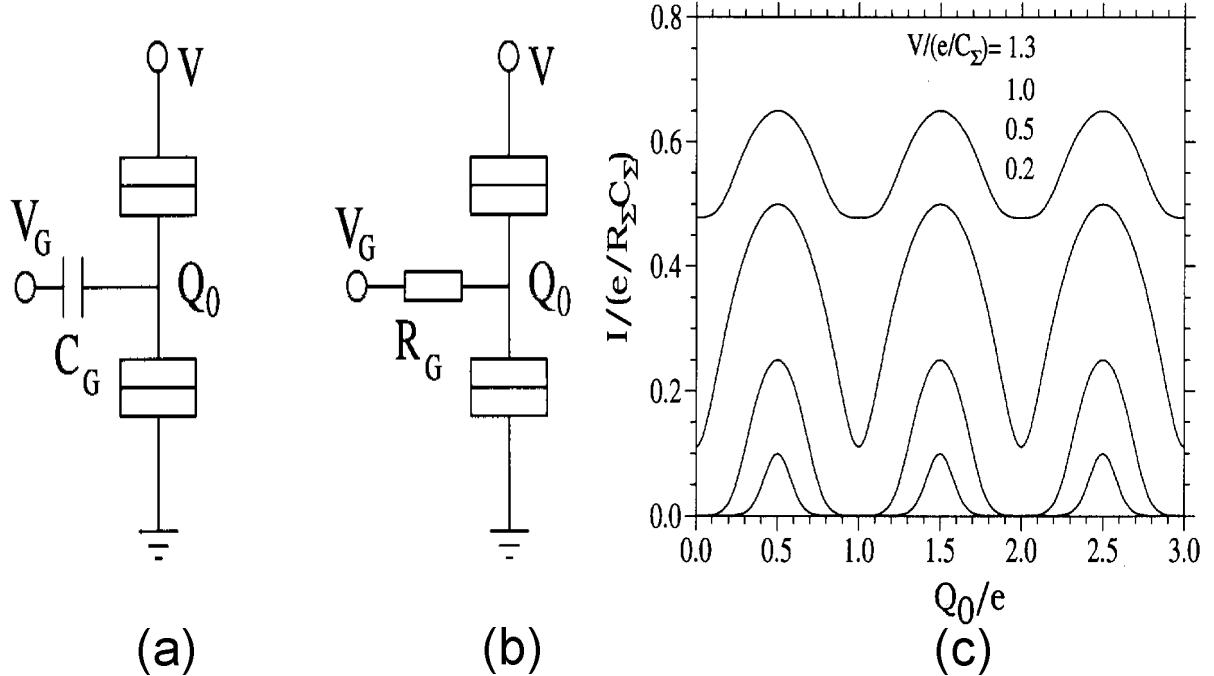


Abbildung 7: (a) Einzel-Elektron-Transistor mit Gatekondensator (C-SET). (b) Einzel-Elektron-Transistor mit Gatewiderstand (R-SET). (c) Coulomb-Oszillationen: der Strom in Abhängigkeit der Inselladung bei verschiedenen Biasspannungen nach Korotkov [4].

gerade halbzahlige Elementarladungen $Q_0 = (n + \frac{1}{2}) e$ beträgt, weil dann Zustände mit effektiver Ladung $e/2$ und $-e/2$ gleiche Energien haben. Der Strom ist dabei periodisch in Q_0 (Vgl. Abb. 7(c)). Diese Periodizität nennt man *Coulomb-Oszillation*.

Die starke Abhängigkeit des Stroms vom Bruchteil einer Elementarladung macht man sich beim Einzel-Elektron-Transistor, abgekürzt SET (Single Electron Transistor), zu Nutzen. Zur Steuerung wird beim SET entweder mittels einer Kapazität C_G (C-SET in Abb. 7(a)) oder mittel eines Widerstandes R_G (R-SET Abb. 7(b)) Q_0 verändert. Die Realisierung eines R-SETs ist aber wegen auftretender Streukapazitäten und des benötigten hohen Widerstands schwierig. Im Gegensatz zum Tunnelkontakt hat beim C-SET der Kondensator C_G einen idealerweiser verschwindenden Leckstrom. Die durch die Gatespannung V_G erzeugte Ladung $Q_0 = V_G \cdot C_G$ kann also einen Strom von einigen Nanoampère schalten. Der Strom ist an- oder abgeschaltet, je nachdem ob gerade eine Ladung von einem halben Elektron an dem Gatekondensator vorhanden ist: daher der Name Einzel-Elektron-Transistor. Für die Berechnung der Strom-Spannungs-Charakteristik, genügt es, in den vorherigen Gleichungen die Ersetzungen $C_1 \rightarrow C_1 + \alpha C_G$, $C_2 \rightarrow C_2 + (1-\alpha)C_G$ und $Q_0 \rightarrow Q_0 + C_G V_G - \alpha C_G V$ zu machen, wobei $\alpha \in [0..1]$ den gemeinsamen Nullpunkt der Spannungsquellen berücksichtigt.

Für Spannungen größer als die Blockadespannung zeigt sich eine zusätzliche Eigenschaft, die sogenannte *Coulomb-Treppe*, in der Strom-Spannungs-Charakteristik, wenn die Zeitkonstanten $\tau_i = R_i C_i$ der beiden Tunnelkontakte sehr unterschiedlich sind (Abb. 8(b)). Wenn man die Spann-

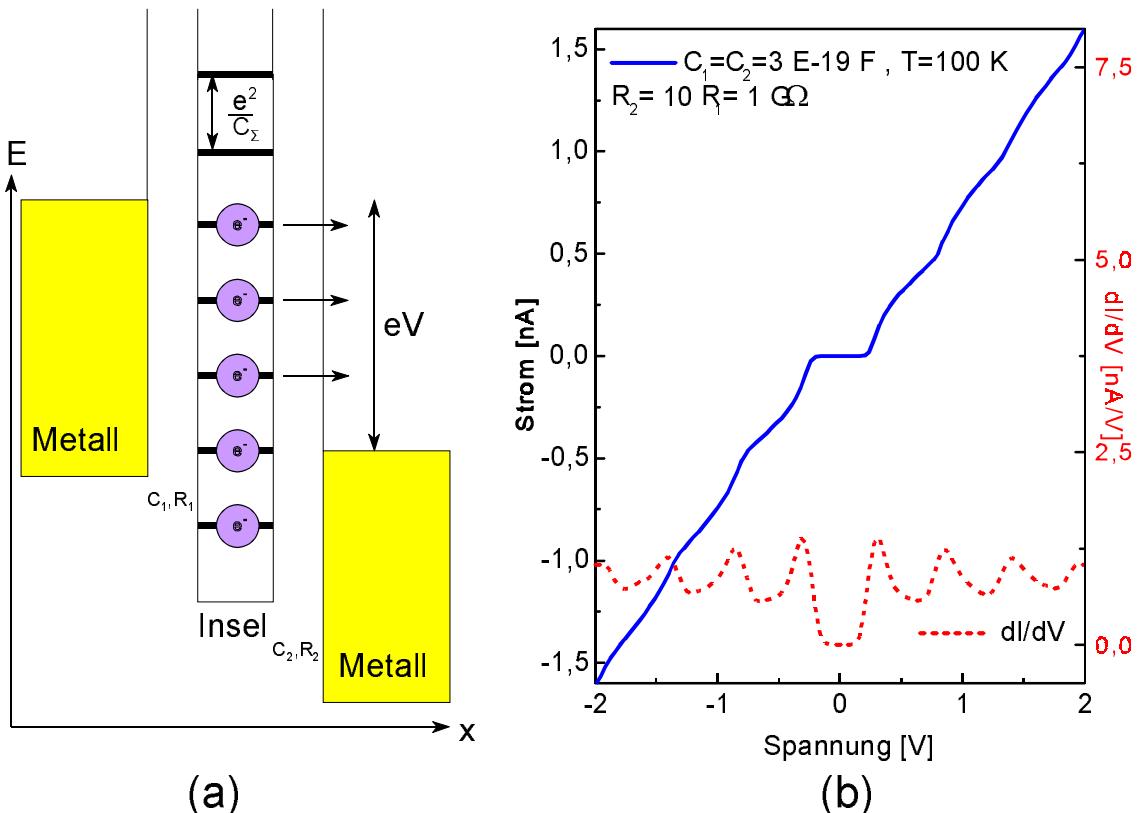


Abbildung 8: (a) Bei höheren Spannungen sind mehrere Coulomb-Niveaus der Insel besetzt. (b) Unterschiedliche $\tau_i = R_i C_i$ führen zur Ausbildung einer Coulomb-Treppe in der $I(V)$ -Kurve. Jeder Peak in der Ableitung entspricht einem weiteren Coulomb-Niveau.

ung über die Schwellspannung erhöht, dann reicht das elektrochemische Potential der ersten Elektrode aus, um einen Energiezuwachs der Insel zu kompensieren und die Insel befindet sich im Ladungszustand $n=1$. Dieser Zustand ist aber instabil bezüglich einer Relaxation zur zweiten Elektrode, und somit findet ein Stromfluß statt. Für noch höhere Spannungen spielen dann Ladungszustände mit $|n| > 1$ eine Rolle, wie in Abb. 8(a) schematisch gezeigt ist. Dies führt dazu, daß sich bei Spannungen von $V = (2n+1)e/C_{\Sigma}$ zusätzlich Leitungskanäle öffnen, wobei aber die Gesamtleitfähigkeit durch die Normierung in Gleichung (12) beschränkt ist. Bei $C_1 \neq C_2$ treten im Grunde zwei Perioden, e/C_1 und e/C_2 , auf. Wenn man annimmt, daß die Tunnelwiderstände R_i sehr unterschiedlich sind, so dominiert im wesentlichen $e/\max\{C_i\}$. Das gibt dann Anlaß zu der treppenförmigen Erhöhung des Stromes, wenn die Spannung erhöht wird (Vgl. Abb. 8).

Mit Hilfe von Gleichung (10) kann man zeigen, daß es für unsymmetrische Verhältnisse am Doppelkontakt ($\tau_1 \neq \tau_2$) eine Vielzahl möglicher $I(V)$ -Kurven gibt, die im Falle von $Q_0 \neq 0$ auch asymmetrisch sein können. Die verschiedenen Formen können nach *Hanna & Tinkham* in einem $C_1/C_2 - Q_0$ - Phasendiagramm wie in Abbildung 9 veranschaulicht werden [12]. Die vier Fälle zeigen schematisch das Aussehen der $I(V)$ -Kurve um den Blockadebereiche, bei stark unterschiedlichen Tunnelwiderständen und $T=0$ K. Beispiele zu diesem Phasendiagramm werden noch im experimentellen Teil dieser Arbeit ausführlich diskutiert. Bei endlichen Temperaturen und Widerstandsverhältnissen werden diese scharfen Übergänge noch verschmiert.

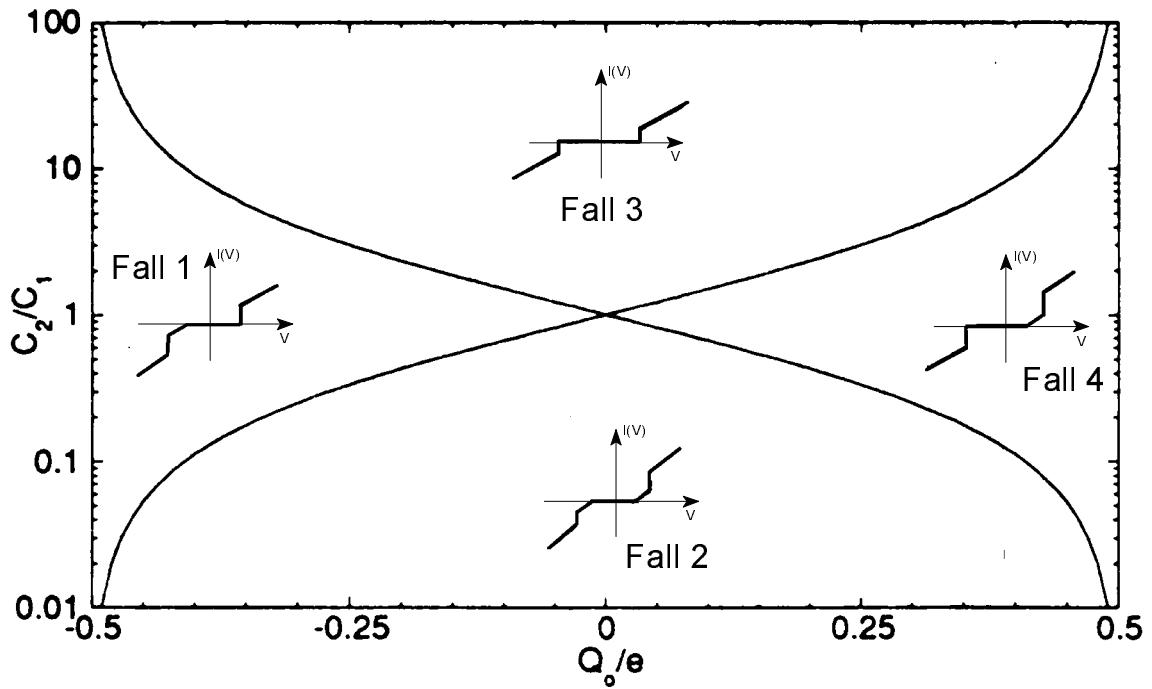


Abbildung 9: Die vier qualitativ unterschiedlichen $I(V)$ -Charakteristiken nach *Hanna und Tinkham* [12]: in jedem der vier Fälle ist repräsentativ eine $I(V)$ -Kurve skizziert, deren Form zum einen durch das Verhältnis $R_2/R_1 \gg 1$ gegeben ist, aber durch Variation von Q_0 oder C_2/C_1 leicht verändert werden kann.

2.3 Erweiterungen der Theorie

Trotz ihrer Einfachheit kann die orthodoxe Theorie doch die meisten experimentellen Ergebnisse quantitativ richtig beschreiben. Weitergehende theoretische Untersuchungen beschäftigen sich mit dem Einfluß der in einem Experiment immer vorhandenen elektromagnetischen Umgebung des Tunnelkontakte, dem Phänomen des simultanen Tunnelns zweier Elektronen (Kotunneln) und der Berücksichtigung diskreter Energiezustände bei sehr kleinen Halbleiter- oder Metalldots [124,125]. Auch der Zusammenbruch der störungstheoretischen Behandlung des Tunnels bei $R \leq h/e^2$ wird betrachtet [37] und man kann die experimentell gefundenen I(V)-Kennlinien auch durch ein Luttinger-Modell beschreiben [36].

Die wichtigste Modifikation ist wahrscheinlich die sogenannte P(E)-Theorie, bei der es einem Elektron gestattet wird, mit der elektromagnetischen Umgebung Energie auszutauschen. $P(E)dE$ ist dabei die Wahrscheinlichkeit, daß ein Elektron innerhalb eines Energieintervalls $(E, E+dE)$ mit der Umgebung wechselwirkt. Da dies bei der Diskussion der Ergebnisse nicht vorkommt, soll diese Betrachtungen nur der Vollständigkeit halber erwähnt werden.

2.4 Berechnungen von I(V)-Kurven bei Mehrkontakteystemen

Zur Berechnung und Simulation von I(V)-Kennlinien auf Basis der orthodoxen Theorie bei beliebigen Tunnelkontakteanordnungen standen in dieser Arbeit zwei Simulationsprogramme zur Verfügung, die in anderen Arbeitsgruppen entwickelt worden waren, und von diesen freundlicherweise bereitgestellt wurden. Das Programm MOSES wurde von *R. Chen* in der Gruppe von *Likharev* entwickelt [62]. Ein weitaus bequemer zu bedienendes Programm mit graphischer Oberfläche ist das von *Christoph Wasshuber* an der TU Wien entwickelte Programm SIMON1.1 [146,147], das in dieser Arbeit die meiste Verwendung gefunden hat. Die Programme benützen ein Monte-Carlo-Verfahren, um die I(V)-Kennlinien zu simulieren [147]. Für jede Spannungs- und Ladungskonfiguration wird für jeden möglichen Tunnelübergang ΔF und dann $\Gamma(\Delta F)$ berechnet. Zu jedem möglichen Tunnelübergang wird dann durch eine Zufallszahl r eine zufällige Zeit $\Delta t = -\ln(r)/\Gamma(\Delta F)$ bestimmt. Der Gewinner des Tunnelprozesses ist derjenige mit der kürzesten Zeit. Nach einem Tunnelvorgang wird das Ganze wieder von neuem berechnet. Dieser Vorgang wird sehr oft wiederholt um quasi-stationäre Eigenschaften zu bestimmen.

Zum "Spielen" und Ausprobieren von I(V)-Kennlinien von Doppelkontakte (SET) empfiehlt sich die Homepage der *Quantum Transport Group* an der *TU Delft* (<http://qt.tn.tudelft.nl/>). Hier sind einige Java-Applets abgelegt, mit denen man I(V)-Kurven simulieren kann.

2.5 Zweidimensionale Arrays von Tunnelkontakte

Im folgenden soll eine zweidimensionale Anordnung von Metallinseln betrachtet werden, die untereinander durch Tunnelkontakte verbunden sein sollen, wobei wir nur parallele Nächste-Nachbarn-Wechselwirkung, wie in Abb.10 gezeigt, betrachten werden.

Zur Vereinfachung des Modells nehmen wir an, daß die Metallinseln, wie in Abb.10(b) gezeigt, auf einem quadratischen Gitter sitzen und untereinander durch die gleiche Kapazität C und den gleichen Widerstand R gekoppelt sind. Außerdem hat jede Insel eine Kapazität $C_0 \ll C$ gegenüber

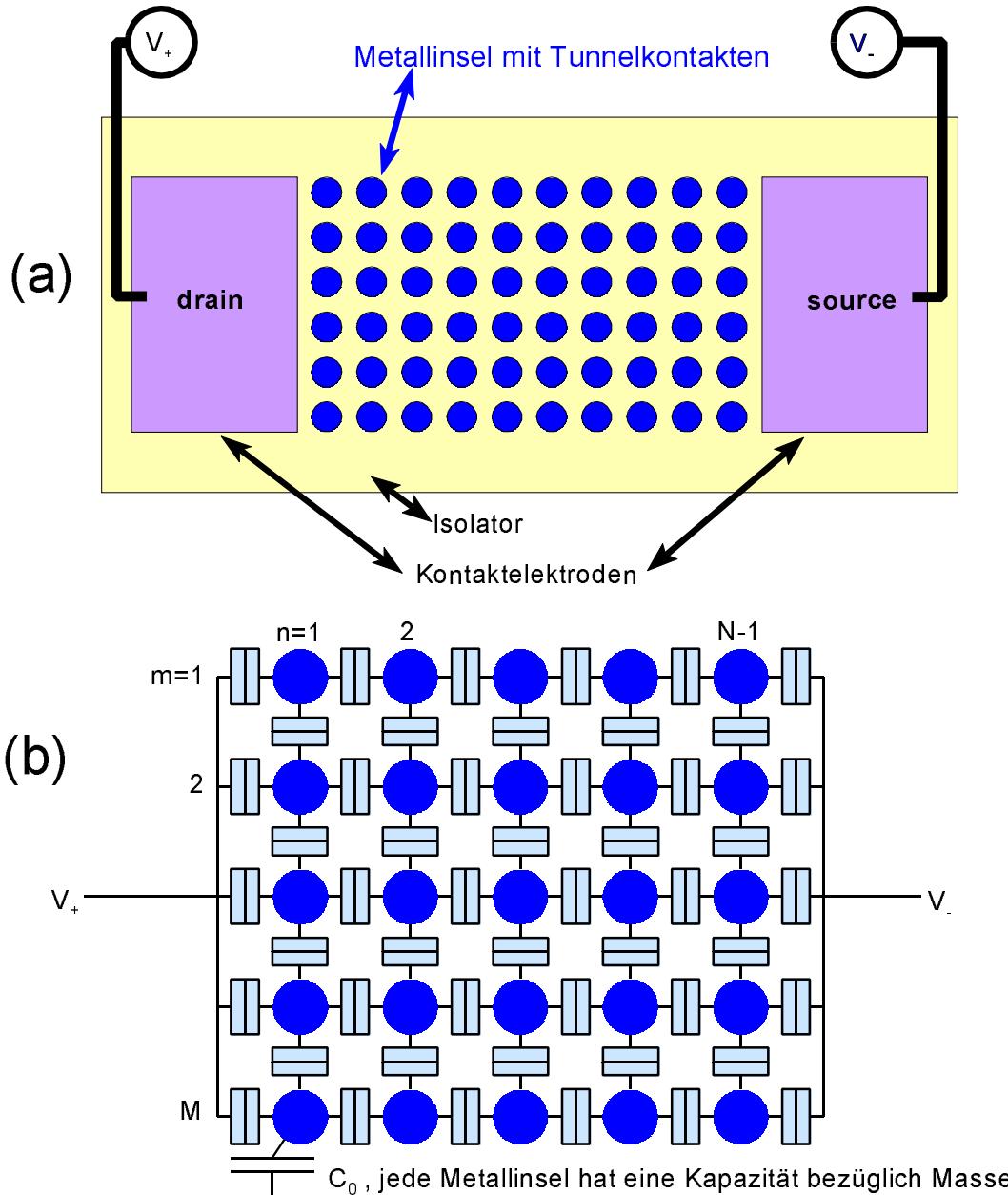


Abbildung 10: (a) Aufsicht auf ein zweidimensionales Array von Metallclustern zwischen zwei Kontaktelektroden. Die Inseln sind untereinander durch Tunnelkontakte verbunden. Außerdem besitzt jede Insel eine Kapazität C_0 gegenüber dem geerdeten Substrat. (b) Ersatzschaltbild für ein 5×5 -Array von Metallinseln.

dem auf Masse liegenden Substrat. Die Ladungen $Q_{n,m}$ und die Potentiale $\phi_{n,m}$ der Insel (n,m) erfüllen damit eine diskrete Poisson-Gleichung [78]:

$$Q_{n,m} = [C_0 + C(4 - \delta_{m,1} - \delta_{m,M})] \phi_{n,m} - C[\phi_{n-1,m} + \phi_{n+1,m} + (1 - \delta_{m,1})\phi_{n,m-1} - (1 - \delta_{m,M})\phi_{n,m+1}] . \quad (16)$$

Wenn nur eine einzige Insel mit einem Elektron geladen ist und das Potential sich nur langsam auf der Skala der Inselabstände ändert, kann man eine quasi-kontinuierliche Poisson-Gleichung lösen [124]

$$\nabla^2 \phi(r) - \lambda^{-2} \phi(r) = 0 \quad \text{mit } \lambda = (C/C_0)^{1/2} \quad \text{und } r = (n^2 + m^2)^{1/2} \gg 1 . \quad (17)$$

Man erhält als genäherte Lösung:

$$\phi(r) = -\frac{e}{2\pi C} \ln \frac{r}{\lambda} \quad \text{für } 1 \ll r \ll \lambda . \quad (18)$$

In Abbildung 11(a) ist die Potentialverteilung für ein Elektron, das sich in der Mitte eines 49×47 großen Arrays befindet, gezeigt. Diese Verteilung erzeugt ein Einzel-Elektron-Soliton. Das Soliton wird von den nicht kontaktierten Rändern abgestoßen und von den auf Masse liegenden Rändern angezogen. Bei $T=0$ K existieren keine freien Ladungsträger im Array, so daß es bei kleinen Spannungen isolierend ist. Die elementare Anregung in einem Array besteht in der Erzeugung einer Ladung e und Antiladung $-e$ durch Tunneln eines Elektrons von einer Insel auf eine benachbarte Insel (Abb. 11(b)). Dies erfordert eine Anregungsenergie von $E_C/4$, wobei $E_C = e^2/2C$ gilt. Bei einer gewissen Temperatur wird die Anzahl der Elektron-Loch-Paare proportional zu $\exp(-E_C/4k_B T)$ sein. Wegen der logarithmischen Coulomb-Wechselwirkung in einem zweidimensionalen Coulombgas sind alle Paare gebunden, unabhängig davon, wie weit sie voneinander entfernt sind. Das Array ist weiterhin isolierend, da diese elektrischen Dipole keine Ladung transportieren können. Wird die Temperatur immer weiter erhöht, entstehen mehr und mehr Paare und die Dielektrizitätskonstante des Arrays ändert sich. Das führt dazu, daß sich die

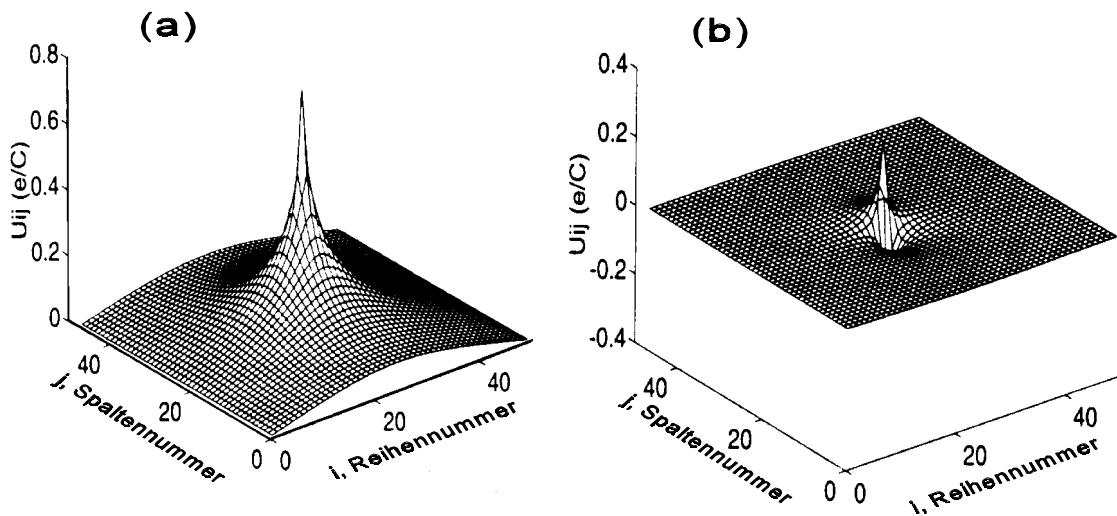


Abbildung 11: Exakte Lösung der Potentialverteilung ϕ_{ij} für ein 49×47 Array bei dem $C/C_0 = 400$ ist (nach [73]). Das Array ist in Reihe $i=1$ und 49 kontaktiert. (a) Ein einzelnes Elektron in der Mitte des Arrays erzeugt ein Einzel-Elektron-Soliton. (b) Die fundamentale Anregung, ein Soliton-Antisoliton-Paar, an benachbarten Inseln in der Mitte des Arrays.

Bindungsenergie der Paare ändert und gleichzeitig ändert sich der Entropieterm der freien Energie. Ab einer gewissen Temperatur $T_C = E_C / (4\pi\epsilon_C)$ kommt es zum kooperativen Aufbrechen der Soliton-Antisoliton-Paare und das Array wird leitend. Dabei ist $\epsilon_C \approx 1$ eine nichtuniverselle Dielektrizitätskonstante. Dieser eben beschriebene Mechanismus der einsetzenden Leitfähigkeit ist der bekannte *Kosterlitz-Thouless-Berezinskii* (KTB) Phasenübergang [124]. Für ein reales Array ist wegen $C_0 \neq 0$ die Zweidimensionalität nicht perfekt und die logarithmische Abhängigkeit gilt deshalb nur innerhalb eines Radius von $\lambda = (C/C_0)^{1/2}$.

In Abbildung 12 sind die Simulationsergebnisse einer Arbeit gezeigt, die den Stromfluß durch ein 32x32-großes Array den Vorhersagen der KTB-Theorie gegenübergestellt [124]. Bei genauerer Betrachtung ergibt sich dabei eine relativ gute Übereinstimmung. Maßgeblich für die vorliegende Arbeit ist die zu erwartende Coulomb-Energielücke in einem solchen Array.

Die elektrischen Eigenschaften werden wieder aus der elektrostatischen Energiedifferenz zwischen zwei unterschiedlichen Ladungskonfigurationen des Arrays berechnet.

Für ein $(N-1) \times M$ Array ist die freie Energie gegeben durch (siehe Abb. 10 für die Notation) [78]:

$$F = \sum_{n=1}^{N-1} \sum_{m=1}^M \frac{C_0}{2} \phi_{n,m}^2 + \sum_{n=1}^N \sum_{m=1}^M \frac{C}{2} (\phi_{n,m} - \phi_{n-1,m})^2 + \sum_{n=1}^{N-1} \sum_{m=1}^{M-1} \frac{C}{2} (\phi_{n,m} - \phi_{n,m+1})^2 - \sum_{m=1}^M (V_- Q_{-,m} + V_+ Q_{+,m}) . \quad (19)$$

$$Q_{-,m} = e k_{-,m} + C(V_- - \phi_{1,m}), \quad Q_{+,m} = e k_{+,m} + C(V_+ - \phi_{M,m})$$

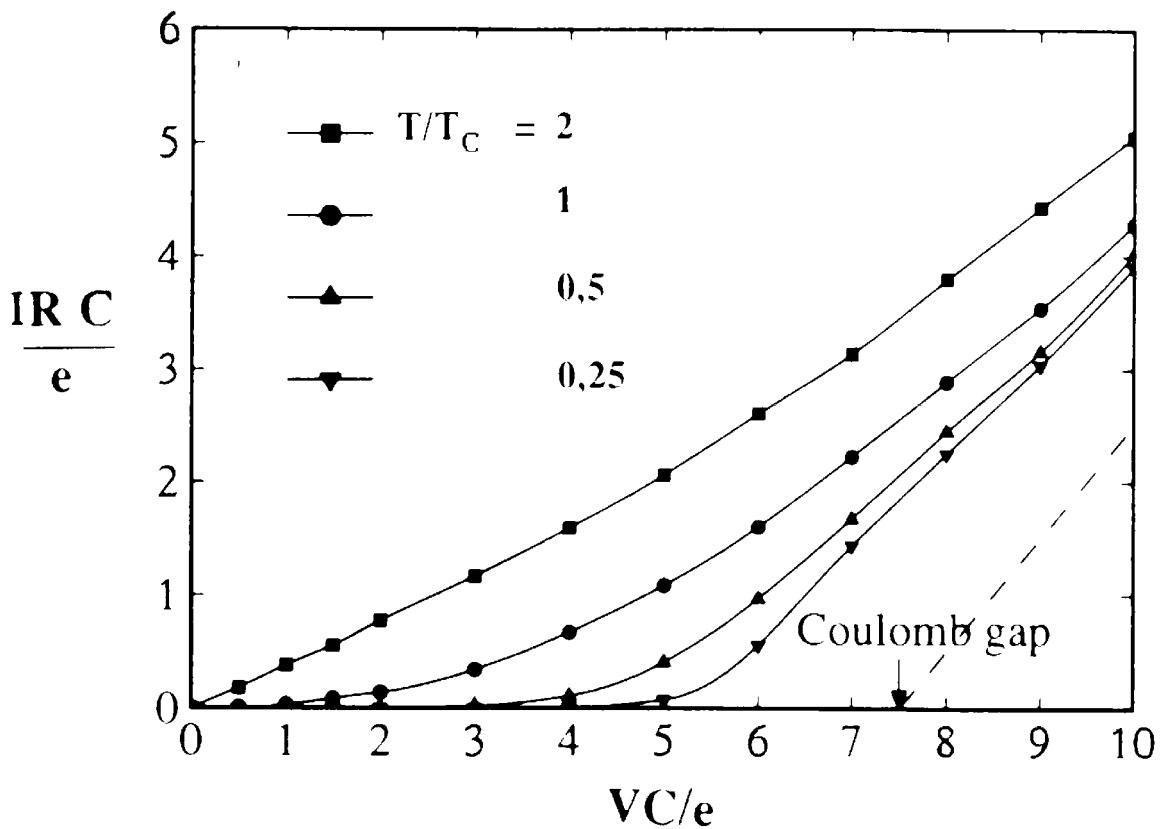


Abbildung 12: Die Ergebnisse einer Simulationsrechnung an einem 32×32 Array nach [124]. Die $I(V)$ -Charakteristik des Arrays bei verschiedenen Temperaturen..

Dabei ist $k_{+,m}$ ($k_{-,m}$) die Anzahl der von der linken (rechten) Elektrode injizierten Ladung und V_+ - V_- ist die am Array anliegende Gesamtspannung. Die Energiedifferenz, die sich durch das Tunnel eines Elektrons von der Insel (n,m) zur Insel (n',m') ergibt, ist

$$\Delta F = F' - F = \frac{e}{2} (\phi_{n,m} + \phi'_{n',m'} - \phi_{n',m'} - \phi'_{n',m'}) \quad . \quad (20)$$

Dabei bezeichnet ' die Werte nach dem Tunneln. Mit Hilfe von ΔF wird wiederum die Tunnelrate $\Gamma_{(n,m) \rightarrow (n',m')}$ nach Gleichung (3) bestimmt. Für große, 2-dimensionale Arrays ($N, M \gg 1, \lambda^1$) kann man für die Schwellspannung V_s , ab der durch das Array Strom fließt, folgenden Ausdruck herleiten [78]:

$$V_s = \frac{e}{2C_0} \times \begin{cases} \left(1 - \frac{2}{\pi}\right) \times \sqrt{\frac{C_0}{C}} & , \quad \text{für } C_0 \ll C \\ 1 & , \quad \text{für } C_0 \gg C \end{cases} \quad (21)$$

Für ein 1-dimensionales Array ergibt sich für $N \gg 1$ die Schwellspannung zu

$$V_s = \frac{e}{\sqrt{C_0^2 + 4CC_0 + C_0}} \quad , \quad \text{für } C_0 \ll C \quad . \quad (22)$$

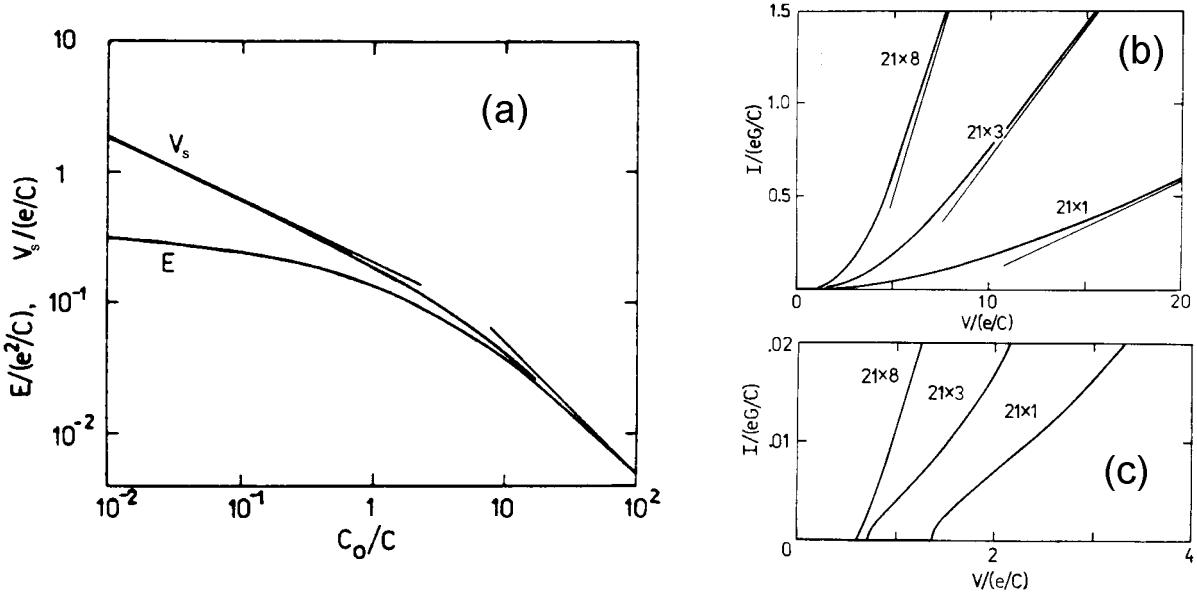


Abbildung 13: (a) Energie eines zweidimensionalen Solitons und Schwellspannung V_s für den Solitoneintritt in ein großes ($N, M \gg 1, \lambda^1$) Array als Funktion der Streukapazität C_0 (nach [78]). Die dünnen Linien entsprechen der asymptotischen Näherung nach Gleichung 21. (b) Globales Aussehen der $I(V)$ -Kennlinien für Arrays mit gleicher Länge ($N = 21$) aber unterschiedlicher Weite ($M = 1, 3, 8$) und $C_0/C = 0, 1$. (c) Der vergrößerte Ausschnitt von (b) zeigt den Einsatzpunkt des Stromes für unterschiedliche Weiten.

In Abb.13(a) ist die Abhängigkeit der Schwellspannung in einem 2-dimensionalen Array vom Verhältnis der Kapazitäten gezeigt. Die Coulomb-Blockade für ein Array mit $C_0/C = 0.1$ beträgt für ein 1-dimensionales Array $1.35(e/C)$ und für ein 2-dimensionales nur $0.57(e/C)$, so dafr ein 1-dimensionales Array leichter ein größeres Coulomb-Gap zu erreichen ist. Anderseits erhöht sich aber der Strom in einem 2-dimensionalen Array durch die steigende Anzahl der parallelen Leitungskanäle, was bei hochohmigen Tunnelkontakteen die Detektierbarkeit des Stromes verbessert. Der allgemeine Verlauf der $I(V)$ -Kennlinie in einem 2-dimensionalem Array ähnelt dem des 1-dimensionalen Arrays und dem des Doppelkontakte sisofern, als sich bei höheren Strömen folgendes asymptotisches Verhalten ergibt:

$$I(V) = \frac{M}{NR} (V - V_{off} \times sign(V)) \quad . \quad (23)$$

Dieses asymptotische Verhalten ist in Abb.13(b) durch die dünnen Linien skizziert. Die Offsetspannung V_{off} beträgt für 1-dimensionale Arrays $V_{off} \approx N e/(2C)$ und für 2-dimensionale Arrays $V_{off} \approx N e/(4C)$.

Zusammenfassend lässt sich als wichtigstes Ergebnis feststellen, dafr auch bei 2-dimensionalen Arrays von Tunnelkontakte Coulomb-Blockaden auftreten können. Weiterführende Informationen findet man bei *Grabert & Devoret* [124], *Geigenmller & Schön* [77], *Bakhvalov et al.* [78], *Delsing et al.* [73], *Tighe et al.* [72], *Rimberg et al.* [74], *Middleton & Wingreen* [75] und *Katayama et al.* [76].

3. Experimentelle Gegebenheiten

Das gesteckte Ziel dieser Arbeit ist, ein System zu realisieren, das ausgeprägte Coulomb-Blockade bei Raumtemperatur zeigt. Um das erreichen zu können, mußte ein komplexes Ultrayakuum-System (UHV) konstruiert werden. Denn die zu lösende Aufgabe impliziert, wie später noch im Detail gezeigt wird, die Abscheidung von metallischen Materialien, die zum Teil unter kontrollierten Bedingungen oxidiert werden müssen. Wahlweise müssen auch isolierende Dielektrika abgeschieden werden können. Die einzelnen Arbeitsschritte müssen *in-situ* durch ein UHV-Rastertunnelmikroskop kontrolliert und charakterisiert werden können. Diese Anforderungen führten dazu, daß im Zuge der Arbeit ein UHV-System, bestehend aus zwei Probenschleusen, einer Präparationskammer, einem UHV-Rastertunnelmikroskop (RTM), einer Oxidationskammer und einer pneumatisch gedämpften Aufhängung geplant und aufgebaut wurde. Der schematische Aufbau ist in Abb. 14 und der reale Aufbau in Abb. 15 gezeigt. Jeder der einzelnen Bereiche kann separat gepumpt und durch Ventile voneinander abgetrennt werden. Zwei Schleusen, die durch Turbomolekularpumpen mit einer Vorpumpenkombination bestehend aus einer Membranpumpe und einer Turbopumpe betrieben werden, ermöglichen den flexiblen Zugang zum Rastertunnelmikroskop und zur Probenpräparation. Zur Restgasanalyse ist die Anlage mit einem Balzers QMS 200 Massenspektrometer ausgerüstet, das eine Nachweisempfindlichkeit $< 2 \cdot 10^{-10}$ Pa besitzt. Der Basisdruck der Anlage ist kleiner als $1 \cdot 10^{-8}$ Pa und wird nach einem Ausheizen bei einer Temperatur von ca. 140° C erreicht. Zum effektiven Ausheizen befinden sich 500 W Halogenquarzlampen in der Anlage und in den Schleusen. Die Anlage wird so von innen her geheizt, wobei jedoch zu beachten ist, daß empfindliche Teile, wie z. B. das RTM, nie über ihre zulässige Temperatur durch direkte Bestrahlung gebracht werden. Zum Ausheizen der langen, magnetisch gekoppelten Drehschiebedurchführungen (Eigenbau) wurde an die beiden Enden der Drehschiebedurchführung der Ausgang eines auf 70A/30V geregelten Hochstromtrafos gelegt.

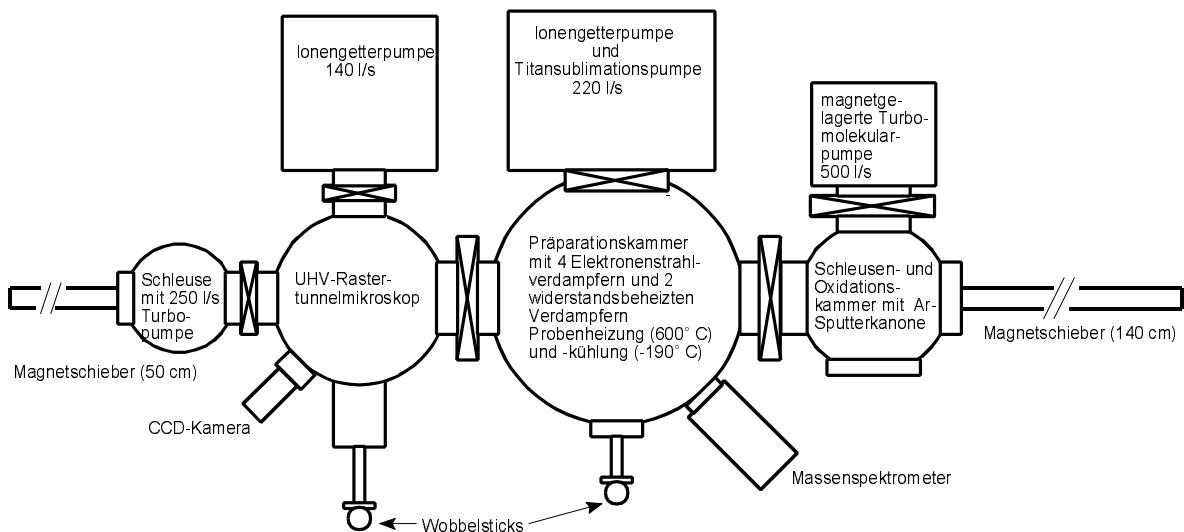


Abbildung 14: Schematischer Aufbau der konstruierten und aufgebauten UHV-Anlage.

Der Probentransfer

Die zu untersuchenden oder zu präparierenden Proben werden mittels zweier Halte- und Kontaktklammern auf einen ca. $2 \times 1,6 \text{ cm}^2$ großen Omicron-Standardprobenhalter aus Edelstahl oder Molybdän geklemmt. Bis zu vier dieser Probenhalter finden in den auf dem Magnetschieber angebrachten Schubläden Platz und können somit von beiden Seiten eingeschleust werden. Die Proben können mit den mit Greifpinzetten ausgestatteten Wobbelsticks ins RTM oder in den Probenhalter der Aufdampfkammer eingesetzt werden. Der linke Magnetschieber an der RTM-Schleuse ist zusätzlich mit einer Vorrichtung zum Scannerwechsel des RTMs ausgerüstet. Damit können Scanner (Piezoröhrchen mit Tunnelspitze und Kontaktstiften) aus dem UHV ausgeschleust und, z. B. mit einer neuen Tunnelspitze versehen, wieder eingeschleust werden. Mit dem rechten Magnetschieber können durch spezielle Optionen Proben bis zu einem Durchmesser von ca. 13 cm in die Präparationskammer eingeschleust werden. Die 140 cm lange Drehdurchführung wird auf ihrem Weg noch zweimal durch ausfahrbare Lineardurchführungen unterstützt, so daß eine sichere Handhabung vor allem in Verbindung mit den Wobbelsticks gewährleistet ist.

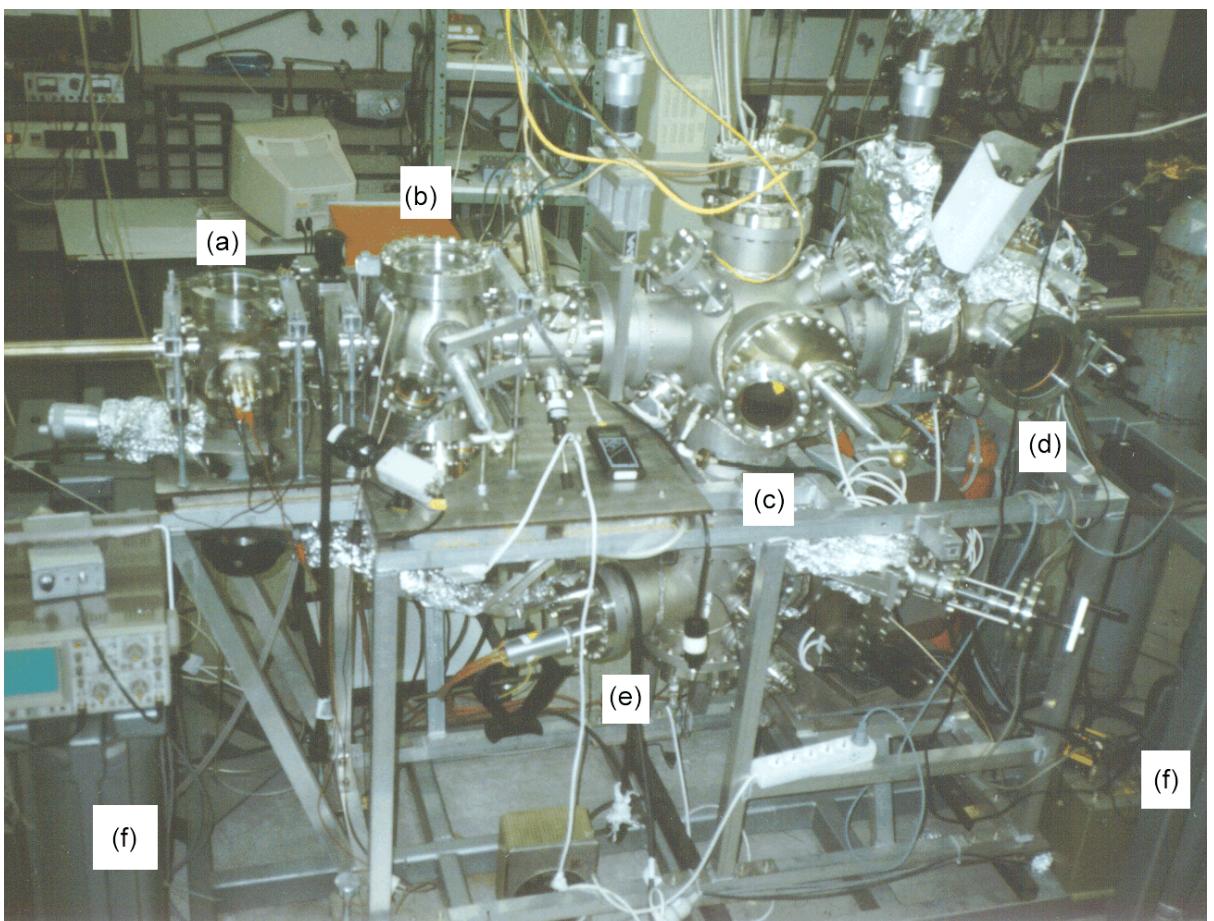


Abbildung 15: Vorderseite der in Abb. 14 schematisch dargestellten UHV-Anlage: (a) und (d) sind die beiden Schleusenkammern, (b) das Rastertunnelmikroskop, (c) die Präparationskammer, (e) die Elektronenstrahlverdampfer und (f) die pneumatisch gedämpfte Aufhängung.

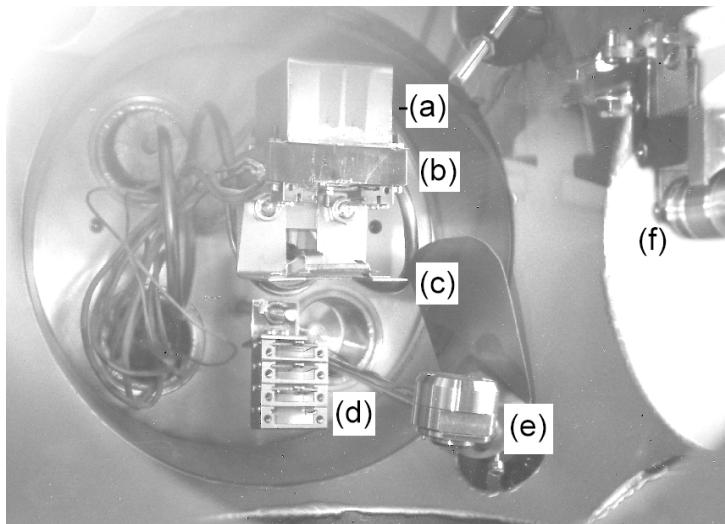


Abbildung 16: Blick auf die Probenhalterung in der Präparationskammer: (a) Probenheizung, (b) Probenhalterung, (c) elektromagnetisch gesteuerte Probenblende, (d) Probengarage, (e) Schwingquarz, (f) Wobbelstick.

Die Präparationskammer

Die Präparationskammer ist darauf ausgerichtet, eine Vielzahl von auch schwierig zu verdampfenden Materialien abscheiden zu können und beinhaltet neben der Option, vier Knudsen-Zellen zu betreiben, auch vier Elektronenstrahlverdampfungseinheiten, wobei jeweils zwei gleichzeitig betrieben werden können. Die Hochspannungsversorgung (4 kV) des Elektronenstrahlverdampfers wurde so modifiziert, daß der Elektronenstrahl immer auf das Zentrum des zu verdampfenden Materials fokussiert werden kann. Eine Vorrichtung zum Sweepen des Strahls ist aber bis auf die inhärente 100 Hz Netzmodulation nicht vorgesehen. Im Aufdampfstrahl ist eine Art Plattenkondensator mit einer Fläche von ca. $15 \times 15 \text{ cm}^2$ eingebracht, der die beim Betrieb einer Elektronenstrahlkanone immer vorhandenen geladenen Makropartikel und Ionen abfängt. Dabei wird eine Spannung von bis zu 2 kV an die Platten des Kondensators gelegt.

Die heiz- und kühlbare Probenhalterung (Abb.16) befindet sich in ca. 60 cm Abstand zu den Aufdampfquellen und besitzt eine Vertiefung in der die Probenplättchen mittels Klammern auf einen, als Temperaturreervoir dienenden VA-Block gepreßt werden. Der $5 \times 4 \times 1,4 \text{ cm}^3$ große Block (Abb.16(b)) besitzt eine U-förmige Bohrung, die nach außen mit CF 16 Flanschanschlüssen verbunden ist, und auf der oberen Seite eine mit Tantalblech verkleidete 250 W Quarzlampe (Abb.16(a)), mit der der Block auf bis zu 900 K geheizt werden kann, ohne die Umgebung stark mit aufzuheizen. Durch die Bohrungen im Innern der Probenhalterung kann wahlweise Preßluft, Wasser oder flüssiger Stickstoff geführt werden, um so die Proben nach einem Tempervorgang wieder abzukühlen, oder aber Proben bei bis zu 80 K kalten Substraten herzustellen. Die Temperaturmessung erfolgt hierbei über zwei, an verschiedenen Stellen des Blockes angebrachten Ni/NiCr-Thermoelementen. In ca. 1 cm Abstand von dem Probenplättchen können mit dem Wobbelstick verschiedene Aufdampfmasken vor der Probe justiert werden, so daß nur ausgewählte Bereiche der Probe bedampft werden können. In Reichweite des Wobbelsticks sind vier Parkgaragen für Probenplättchen und Aufdampfmasken angebracht, so daß immer ein Vorrat an Proben im UHV gehalten werden kann. Beginn und Ende der Schichtdeposition kann mittels einer elektromagnetisch gesteuerten Probenblende (Abb.16(c)), die den ganzen Probenhalter abschirmt, bestimmt werden. Die Aufdampfmenge und -rate kann über eine wassergekühlte

Schwingquarzwaage (tectra thickness monitor) (Abb.16(e)) bestimmt werden.

Das Rastertunnelmikroskop (RTM)

Das Rastertunnelmikroskop ist ein kommerzielles MICRO-RTM der Fa. Omicron, das nur über einen Stapel aus Vitonringen (“Viton stack”) gedämpft wird, und deshalb noch zusätzliche Dämpfungsmaßnahmen gegen mechanische Vibratoren erfordert, um die nötige Auflösung und Genauigkeit zu gewährleisten. Zu diesem Zweck wurde die gesamte UHV-Anlage vertikal und horizontal von der Umgebung durch eine pneumatisch gelagerte Schaukelkonstruktion entkoppelt (die ganze Anlage befindet sich somit auf dieser Schaukel), so daß sich eine Eigenfrequenz von ca. 0,5 Hz für die ca. 900 kg schwere Anlage ergibt. Gegen elektromagnetische und akustische Störungen schützt die UHV-Umgebung des RTM. Der Probenwechsel erfolgt mit dem Wobbelstick, wobei in seitlich angeordneten Probengaragen 7 verschiedene Proben im UHV gelagert werden können. Durch einen Inertialverschiebeantrieb ist eine Probenfläche von ca. 6×6 mm² zugänglich; die maximale Rasterfläche beträgt 5×5 µm². Die Grobannäherung der Tunnelspitze basiert auf einem magnetisch gehaltenen Inertialantrieb.

Der Tunnelstromverstärker befindet sich nahe der Tunnelspitze im UHV, so daß sich aufgrund der 9 cm kurzen Leitungslänge eine hohe Bandbreite von ca. 10 kHz für die Tunnelstrommessung ergibt. Die vorliegende Verstärkerausführung erlaubt stabiles Tunnellen bei Strömen von 50 nA bis herab zu 10 pA, was durch den zweistufigen Vorverstärker mit softwarekontrollierter Bereichsumschaltung erreicht wird. Zum Wechseln der Tunnelspitzen muß der ganze Scanner, das ist ein Piezohalter mit integrierten Kontaktstiften für die Ansteuerung der x-, y- und z-Ablenkung und der Strommessung, ausgeschleust werden. Auf das Auswechseln konnte aber im fortgeschrittenen Zustand der Arbeit immer mehr verzichtet werden, da sich ein Regenerierungsverfahren für die Tunnelspitzen als sehr erfolgreich erwies.

Dabei wird die Tunnelspitze mit einem niederenergetischen (~150 eV) Elektronenstrahl mit einer Stromstärke von 100 µA ca. 2 Minuten lang beschossen. Dieses Verfahren führt dazu, daß die Spitze sich nicht mehr für atomare Auflösung eignet, dafür aber meistens frei von Adsorbaten und Oxidresten ist, was sich in sauberer, linearen Strom-Spannungskurven äußert. Um wieder atomare Auflösung zu bekommen, wird auf eine Spitzenkonditionierung, wie sie bereits bei Winterlin beschrieben ist, zurückgegriffen [92]. Dabei wird bei einer anfänglichen Tunnelspannung von -0,75 V an der Probe einige Rasterzeilen lang die Spannung plötzlich (Anstiegs-

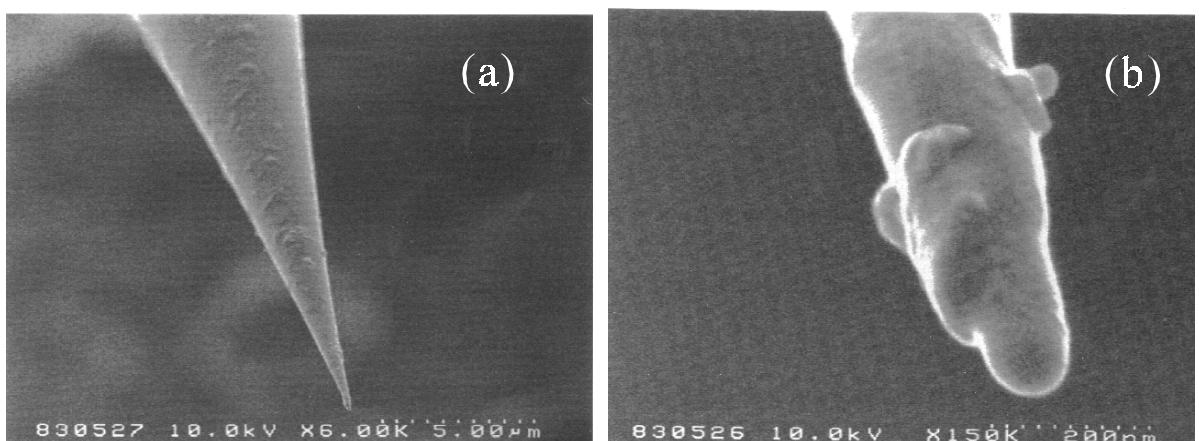


Abbildung 17: (a) REM-Aufnahmen einer typischen W-Spitze nach dem Ätzen. In der Hochauflösung (b) erkennt man noch Laugenreste an der Spitze, der Krümmungsradius beträgt etwa 40 nm.

zeit $\sim 1\mu\text{s}$) auf $-7,5$ Volt geschaltet, was zu einer Schärfung der Spitze führt. Mit einer solchen Tunnelspitze wird mit diesem RTM atomare Auflösung auf einer Au-Oberfläche routinemäßig erreicht.

Als Tunnel spitzen wurden $\text{Pt}_{90}\text{Ir}_{10}$ -, Au- und W-Drähte mit einem Durchmesser von $0,25$ mm verwendet. $\text{Pt}_{90}\text{Ir}_{10}$ -Spitzen wurden durch mechanisches Schneiden mit einem hochwertigen Elektronikseitenschneider hergestellt. Au-Spitzen wurden in 40% HCl mit Kohlenstoffelektrode bei einer Spannung von $0,8$ Volt geätzt. Die am häufigsten verwendeten Wolframspitzen wurden in 2M wäßriger NaOH-Lösung mit Edelstahlelektrode geätzt. Hierfür wurde eine selbstgebaute, bei *Ibe et al.* [93] näher beschriebene, elektronische Ätzstation, die den Strom automatisch abschaltet, verwendet. Um Laugenreste zu entfernen, wurden die Spitzen kurz in HCl getaucht und mit ionenfreiem Wasser und Alkohol gespült. In Abb. 17 sieht man in einer Aufnahme im Rasterelektronenmikroskop (REM) ein typisches Ergebnis nach einem Ätzvorgang in zwei unterschiedlichen Maßstäben. Aus Abb. 17(b) kann man einen Krümmungsradius der Spitze von etwa 40 nm abschätzen. Diese Spitze ist schon zur Verwendung als Tunnelspitze nach Anwendung der oben beschriebenen Verfahren der Elektronenstrahlbehandlung und Spitzenkonditionierung geeignet.

Weitere experimentelle Hilfsmittel

Des weiteren wurden in dieser Arbeit als Analysemethoden das Rasterkraftmikroskop (RKM), das Rasterelektronenmikroskop (REM) und die Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS), auch ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) genannt, verwendet. Da sie nicht wesentlich zur Arbeit beigetragen haben, soll zum Verständnis der Funktionsweise auf die zahlreich vorhandene Literatur verwiesen werden [91, 92, 109, 119].

4. Das Rastertunnelmikroskop und der Tunnelstrom

Da das am häufigsten verwendete Analyseinstrument in dieser Arbeit das Rastertunnelmikroskop (RTM) ist, soll doch noch eine kurze Einführung in das Prinzip des Rastertunnelmikroskops gegeben werden. Details findet man in der nun zahlreich vorhandenen Literatur [91,92].

Beim RTM wird, wie in Abb.18(a) skizziert, eine atomar spitze Nadel mit einem Piezoröhrchen über eine Oberfläche gerastert. Die an der Probe anliegende Spannung erzwingt einen Tunnelstrom in der Größenordnung von $\sim 1 \text{ nA}$, wenn die Tunnelspitze in einem Abstand von $\sim 1 \text{ nm}$ über die Probe gerastert wird. Mit einem Regelkreis wird der Abstand der Nadel so eingestellt, daß sich im Mittel immer ein vorgegebener Sollstrom ergibt. Das Regelsignal $z(x,y)$ wird dann in Abhängigkeit von der Rasterposition (x,y) gemessen und als Topografiesignal in einen Rechner eingelesen.

Für die theoretische Betrachtung des Tunnelstroms gibt es eine Vielzahl von Ansätzen, die in der Literatur näher beschrieben sind [91,92]. Hier soll nur eine für diese Arbeit besonders illustrierende Darstellung geben werden, die die beiden Systeme Spitz (s) und Probe (p) als getrennt, und das Tunneln als kleine Störung betrachtet. Für die Übergangswahrscheinlichkeit $\Gamma_{s \rightarrow p}$ eines Elektrons von der Spitz in die Probe, ergibt sich dabei die Goldene Regel:

$$\Gamma_{s \rightarrow p}(\Delta F) = \frac{2\pi}{\hbar} |T_{s,p}|^2 \delta(E_s - E_p - \Delta F) \quad . \quad (24)$$

Dabei ist ΔF wieder die Energiedifferenz zwischen der Anfangs- und Endzustandsenergie des Elektrons.

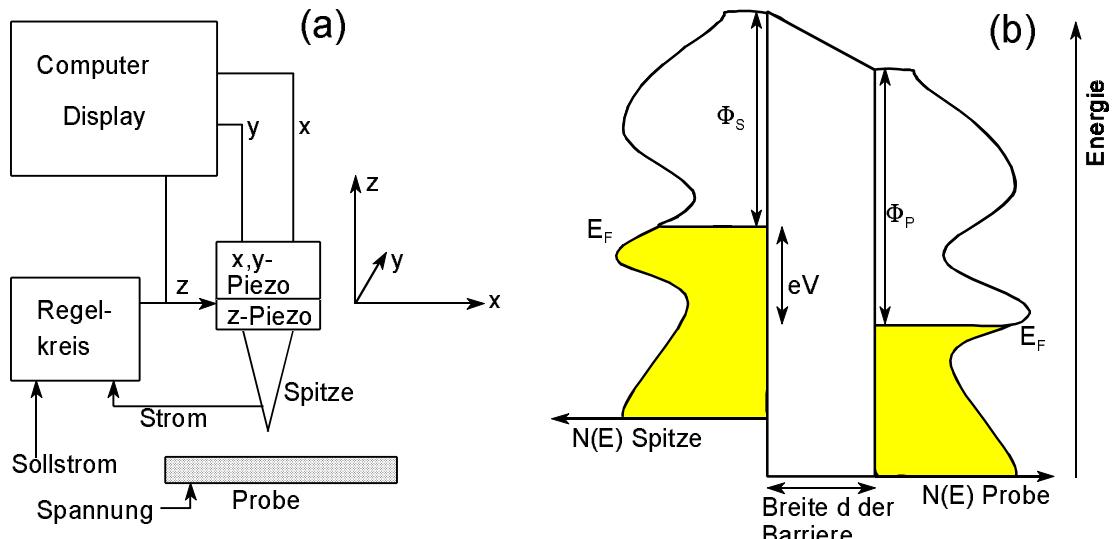


Abbildung 18: (a) Prinzip des Rastertunnelmikroskops. (b) Energieverhältnisse beim Tunneln: Die Zustandsdichten der beiden Elektroden sind jeweils bis zur Fermienergie aufgefüllt. Die Elektronen tunneln von der Spitz durch eine Barriere, die durch die Austrittsarbeiten Φ_S und Φ_P bestimmt ist, in die freien Zustände der Probe.

Um den Strom zu berechnen, muß man über alle Zustände summieren und deren Besetzung über die Fermiverteilung $f(E)$ regulieren:

$$I(\Delta F) = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_s \sum_p |T_{s,p}|^2 f(E_s)(1-f(E_p)) \delta(E_s - E_p - \Delta F) \quad (25)$$

Man wandelt diese Summe dann noch unter Einführung der Zustandsdichte $N(E)$ in ein Integral um:

$$I(\Delta F) = \frac{2\pi e}{\hbar} \int_{E_{L,s}}^{\infty} dE_s \int_{E_{L,p}}^{\infty} dE_p N_s(E_s) N_p(E_p) |T_{s,p}|^2 f(E_s)(1-f(E_p)) \delta(E_s - E_p - \Delta F) \quad (26)$$

Die Integrationsgrenze E_L bezeichnet dabei das Leitungsbandminimum der jeweiligen Elektrode. Für kleine Spannungen nimmt man an, daß sich die Matrixelemente $|T_{s,p}|^2$ nur wenig mit dem Impuls und der Energie der Elektronen ändert, und kann sie deshalb vor das Integral ziehen. Das Produkt zweier Fermifunktionen ergibt bei der interessierenden Temperatur (300 K) ein nahezu rechteckiges Fenster. Betrachtet man im untersuchten Energieinterval (~ 1 eV) die Zustandsdichten als konstant, kann man auch diese noch vor das Integral ziehen, so daß sich folgender Ausdruck ergibt:

$$I(\Delta F) = \frac{e}{R_T} \int_{E_L}^{\infty} dE f(E)(1-f(E-\Delta F)) = \frac{e \Delta F}{e^2 R_T (1 - \exp(-\frac{\Delta F}{k_B T}))} ,$$

mit $R_T = \frac{h}{e^2 N_s N_p |T_{s,p}|^2}$

(27)

Nützt man noch die Eigenschaften der Fermifunktion aus und integriert, so kommt man zum Ergebnis der ‘orthodoxen Theorie’, wie sie in Kapitel 2.1 bereits eingeführt wurde. Hier sieht man, daß der einfach eingeführte Tunnelwiderstand eine eher komplizierte Struktur aufweist. Es wird angenommen, daß sich die Zustandsdichten der beteiligten Elektroden über einem beträchtlichen Energieintervall nicht ändern und die Matrixelemente konstant bleiben. Wie in Abb.18(b) schematisch gezeigt, ist die Zustandsdichte aber im allgemeinen nicht konstant, so daß sich mit Änderung der Spannung auch der differentielle Widerstand ändert. Weitere Betrachtung verdient auch das Übergangsmatrixelement $|T_{s,p}|^2$, das als Transmissionswahrscheinlichkeit durch die Tunnelbarriere aufgefaßt werden kann. Im Rahmen einer WKB-Näherung ist somit mit den in Abb.18(b) skizzierten Verhältnissen:

$$|T_{s,p}|^2 \propto D(E, V) = \exp\left(-2 \int_0^d \sqrt{\left[\frac{2m}{\hbar^2}(E_{F,s} + \Phi(z) - E)\right]} dz\right) \approx \exp\left(-2d \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E_{F,s} + \frac{\Phi_s + \Phi_p}{2} - \frac{|eV|}{2} - E)}\right) \quad (28)$$

Den Strom durch einen Tunnelkontakt kann man als $I(V) = aV + bV^3 + \dots$ entwickeln und sieht, daß eine weitere Nichtlinearität in der $I(V)$ -Kennlinie auftreten kann, die durch die spannungsabhängige Transmission gegeben wird. Die Tunnelbarriere wird dabei durch die angelegte Spannung erniedrigt, wobei Bildkrafteffekte noch nicht berücksichtigt sind.

Zum Schluß soll noch eine Formel in praktischen Einheiten angegeben werden, die für $V < \phi$ gilt, und das ohmsche Verhalten und die exponentielle Abhängigkeit von der Barrierendicke d zeigt [91]:

$$J(V) = \left(3 \times 10^{10} \frac{\sqrt{\Phi}}{d} \exp(-d\sqrt{\Phi}) \right) \times V \quad \left[\frac{A}{cm^2} \right] . \quad (29)$$

Dabei sind ϕ in Einheiten von eV und d in Ångström einzusetzen.

5. Pt-Cluster auf oxidiertem Aluminium

Bei den ersten Versuchen wurde zur Bildung einer dünnen Tunnelbarriere zwischen Pt-Cluster und Aluminium der Oxidationsprozeß von Aluminium ausgenutzt, der stattfindet, wenn eine frisch gedampfte Al-Schicht einer Sauerstoffatmosphäre ausgesetzt wird. Dieses Verfahren zur Tunnelbarrierenherstellung hat sich bereits bei der Herstellung von Einzel-Elektron-Transistoren bewährt, die im mK-Bereich funktionieren [67,73,134].

5.1 Ex-situ-Experimente an Pt-Clustern

Vor Fertigstellung der UHV-Anlage konnten Versuche nur unter atmosphärischen Bedingungen durchgeführt werden. Die Proben wurden in einer Hochvakuumanlage, die mit einem 3-fach Elektronenstrahlverdampfer ausgestattet ist, hergestellt. Nach dem Aufdampfen eines ca. 200 nm dicken und 0,1-2 mm breiten Al-Streifen auf ein Glassubstrat, wurde die Anlage mit reinem Sauerstoff (99,999 %) bis zu einem Partialdruck von 60 Pa geflutet und für 10 - 30 Minuten die Al-Schicht oxidiert. Dann wurde der Sauerstoff wieder abgepumpt und bei einem Druck von ca. 10^{-4} Pa etwa 1 - 40 nm Pt in einem senkrecht dazu verlaufenden Streifen aufgedampft. Die Anordnung der Probengeometrie ist in Abb.19(a) gezeigt. Bei einer Pt-Schichtdicke von etwa 2 nm kondensieren einzelne Pt-Cluster auf der oxidierten Al-Oberfläche, so daß sich, in einem RTM, die in Abb.20 gezeigte Situation ergibt. Die 40 nm dicke Pt-Beschichtung wird nur zur Charakterisierung des Oxsids verwendet, wie sie weiter unten noch beschrieben wird. Zur Abschätzung der Oxidationsdauer und der Oxidationsdicke wurde auf Angaben aus der Literatur [67,73] und auf Arbeiten von Cichy [39], wie sie in Abb.19(b) gezeigt sind, zurückgegriffen. Bei einem O₂-Druck von 60 Pa für 20 min ergibt sich dabei eine Oxiddicke von etwa 1-2 nm. Die genauen Herstellungsparameter sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

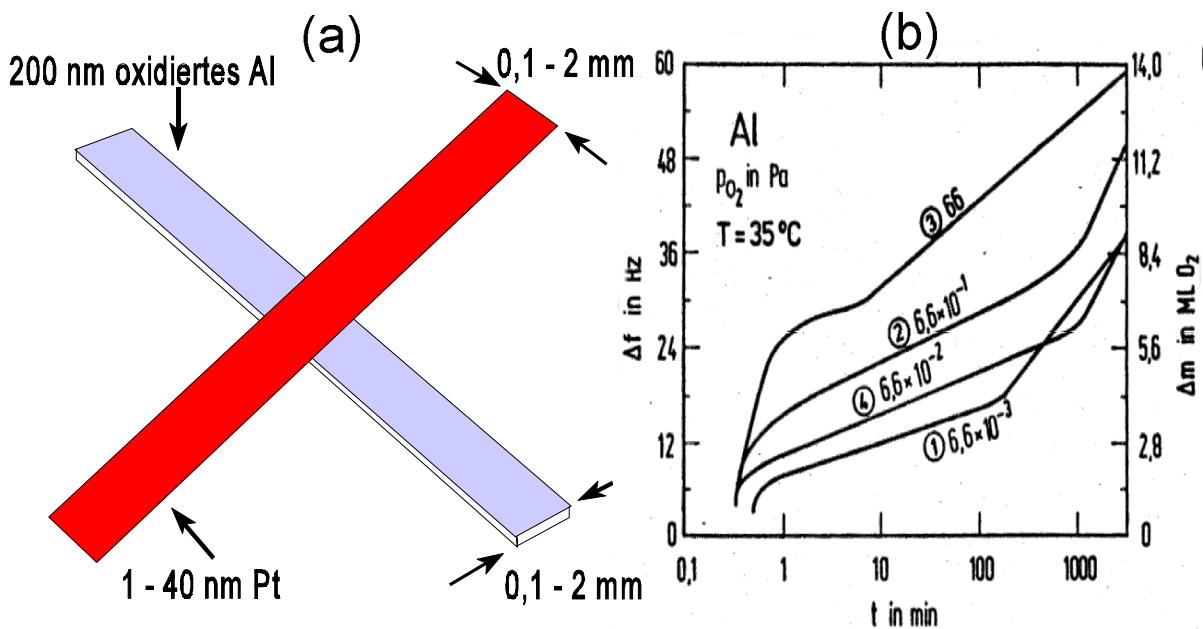
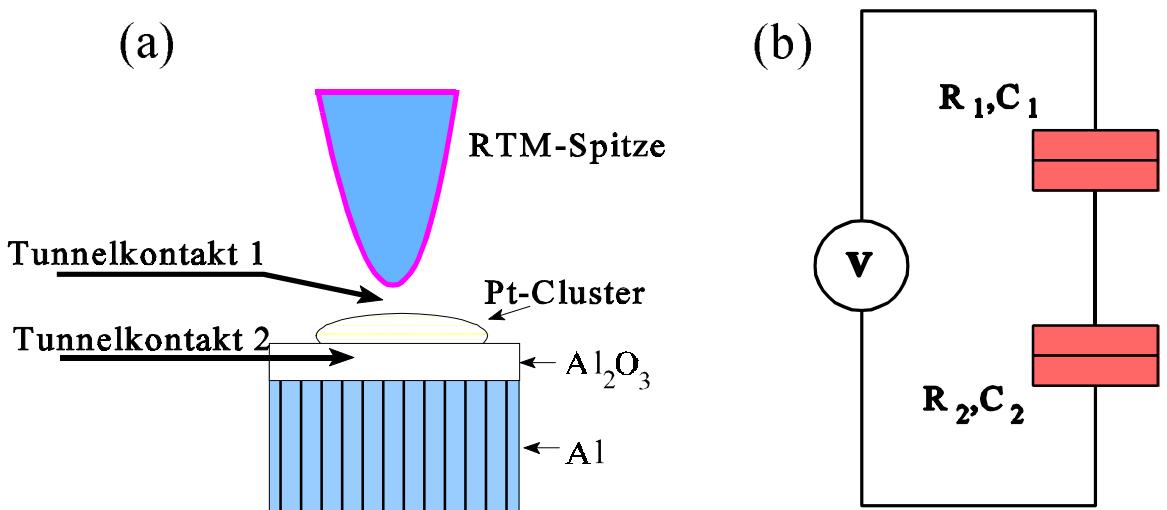


Abbildung 19: (a) Probengeometrie zur Messung des Widerstandes der Oxidschicht. (b) Die O₂-Aufnahme einer gedampften Al-Schicht in Abhängigkeit von der Zeit und dem O₂-Partialdruck nach Cichy [39].

Tabelle 1: Herstellungsparameter für die an Atmosphäre untersuchten Proben

Restgasdruck < $6 \cdot 10^{-6}$ Pa			
	Druck bei Deposition	Depositionsrate	Substrattemperatur
Al	< $3 \cdot 10^{-4}$ Pa	0,5 nm/s	300.....450 K
Pt	< $3 \cdot 10^{-4}$ Pa	1 nm/h	300.....450 K
Al-Oxidation	$p_{O_2} \approx 60$ Pa	für 10.....30 min	

Um die Wirksamkeit der Oxidation zu prüfen, wurden spezielle Proben hergestellt, um den Widerstand einer $0,1 \times 0,1$ mm² großen Tunnelfläche zu messen. Dazu wurde durch eine Maske eine 200 nm dicke Al-Schicht aufgedampft und, wie weiter oben schon beschrieben, oxidiert. Dann wurde um 90° versetzt eine 40 nm dicke Pt-Schicht aufgedampft, so daß sich die in Abb.19(a) gezeigte Probengeometrie mit einer $0,1 \times 0,1$ mm² großen Tunnelfläche ergibt. Die genauen Herstellungsdaten sind in der Tabelle 1 gegeben. Die Proben wurden mit einem Keithley DMM 195 gemessen und ergaben Widerstände im Bereich von 0,002-1 Ω. Umgerechnet auf eine 1 nm² Fläche in einem Parallelmodell ergeben sich so Widerstände von 200 MΩ/nm² bis 6 GΩ/nm². Solche Schwankungen sind bei der Herstellung von dünnen Isolatorschichten normal, da der Widerstand der ganzen Fläche durch das Vorhandensein einer nanoskopisch kleinen, schwachen Stelle (pinhole) modifiziert werden kann. Der Tunnelwiderstand ist exponentiell von der Dicke und der Barriehöhe abhängig, so daß dann diese schwache Stelle für den Gesamt-widerstand des Kontakts bestimmend wird. Weil aber die Rastertunnelmikroskopie eine lokale Methode ist, ist für die vorliegenden Untersuchungen nur maßgebend, daß die Oxidbarriere in einer Fläche von ca. 20×20 nm² einigermaßen homogen und gut ausgebildet ist.

**Abbildung 20:** (a) Schematischer Aufbau der Tunnelpektroskopie an einem Pt-Cluster und (b) äquivalenter Stromkreis mit zwei Tunnelkontakten.

Analog zu den Experimenten von *Schönenberger et al.* [28] und *Anselmetti et al.* [30] wurde bei den ex-situ-Experimenten, wie in Abb.20 gezeigt, die Spitze des Rastertunnelmikroskops verwendet, um ein Pt-Partikel zu beobachten, zu "kontaktieren" und so einen Doppeltunnelkontakt zu schaffen. Der erste Tunnelkontakt besteht dabei aus dem System Tunnelspitze-Vakuum-Platincluster. Im zweiten Kontakt tunneln Elektronen vom Pt-Cluster durch einen dünnen Al_2O_3 -Isolator in die Al-Schicht, so daß sich insgesamt ein sogenannter Doppelkontakt ergibt.

Für die RTM-Untersuchungen wurden $\text{Pt}_{90}\text{Ir}_{10}$ -Spitzen verwendet, die mit einem feinen Elektronikseitenschneider schräg abgezwickt wurden. $\text{Pt}_{90}\text{Ir}_{10}$ -Spitzen deshalb, weil sie an Luft gegenüber den sonst oft verwendeten W-Spitzen den Vorteil haben, nicht zu oxidieren, und so auch für spektroskopische Untersuchungen zu verwenden sind. Die Spitzen wurden vor ihrem Einsatz zur Charakterisierung der hergestellten Proben zuerst einem Auflösungstest an einer polykristallinen Au-Schicht mit bekannten Topographiemerkmalen unterzogen. Außerdem wurde mit der Au-Schicht sichergestellt, daß sich eine saubere, artefaktfreie lineare $I(V)$ -Kennlinie beim Spektroskopieren ergibt, so daß man keinen Zustandsdichteefekt, verursacht etwa durch Adsorbate, hat.

Die mesoskopische Oberflächenrauhigkeit der hergestellten Al-Schichten beträgt etwa 60 nm, wie man in Abb.21 in einer $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ großen Übersichtsaufnahme erkennen kann. Hier ist die oxidierte Al-Schicht mit 1,5 nm Pt abgedeckt worden. Man sieht, daß sich diese Schicht bei geeigneten Tunnelparametern ($V_T = -2 \text{ V}$, $I_T = 100 \text{ pA}$) hervorragend abbilden läßt, obwohl man durch zwei hintereinander geschaltete Tunnelbarrieren tunneln muß. Das liegt zum einen daran, daß man durch die relativ hohe Tunnelspannung und den niedrigen Tunnelstrom den Gesamtwiderstand des Tunnelübergangs $R_T = V_T/I_T$ wesentlich größer wählt als den Tunnelwiderstand R_2 zwischen Pt-Cluster und Al-Schicht (Vgl. Abb.20), zum anderen ist die angelegte Spannung wesentlich größer als die zu erwartende Coulomb-Blockade, so daß man sich energetisch weit über der Blockade befindet.

Wenn auch das Abbilden im 1000 nm und 100 nm Bereich keine Schwierigkeiten bereitet, so ist das Auffinden der etwa 5 nm kleinen Pt-Cluster auf dieser rauen Oberfläche aber relativ schwierig, da Korrgationen von ca. 1 nm auf einem Korrgationsuntergrund von ca. 60 nm gemessen werden müssen. Auf einer Fläche von $20 \times 20 \text{ nm}^2$ kann man die Oberfläche der Kristallite in erster Näherung als plane Fläche betrachten und hier gelingt auch die Abbildung der Oberfläche im nanoskopischen Maßstab, wie in der folgenden Abbildung 22 gezeigt ist.

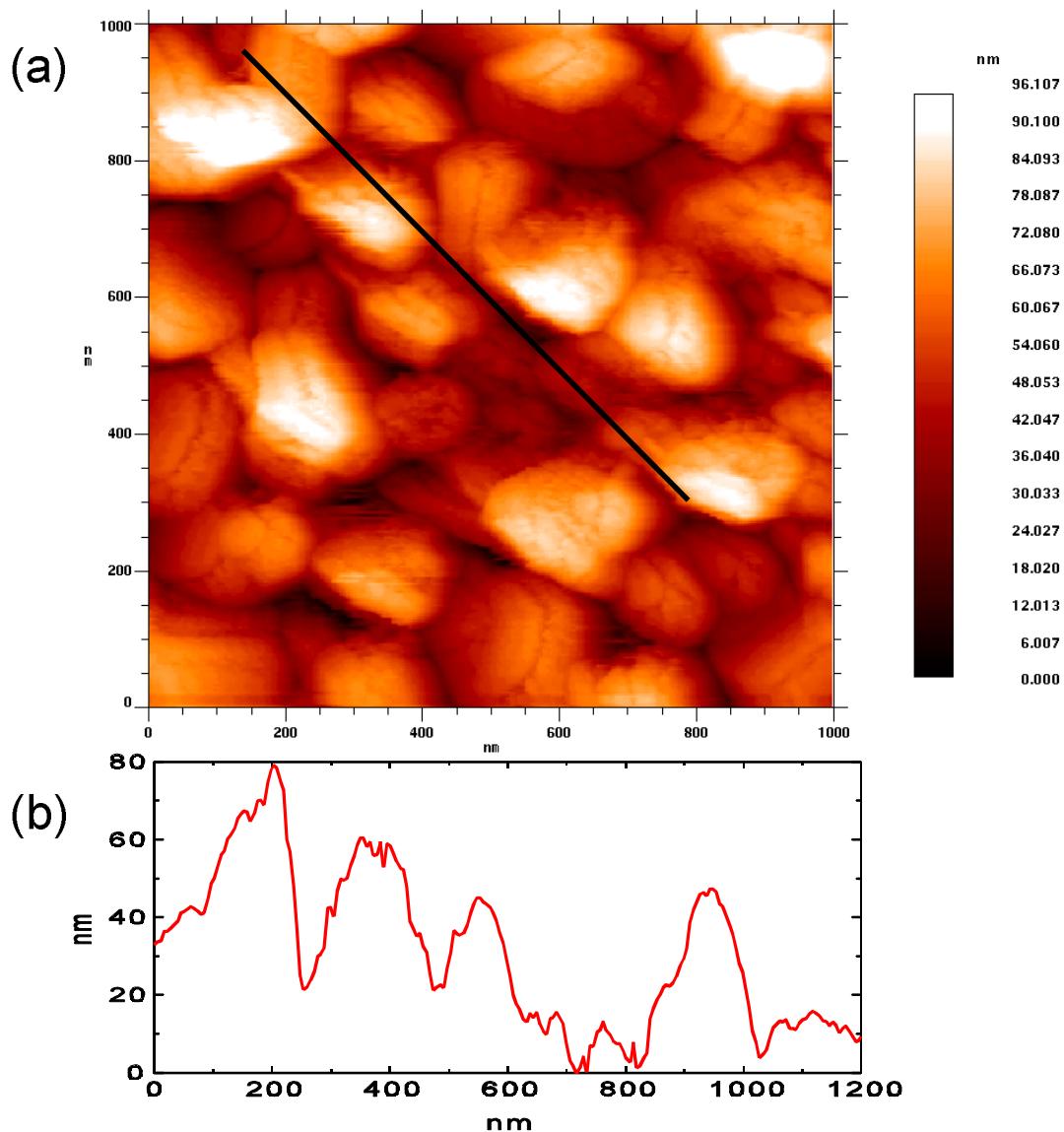


Abbildung 21: (a) RTM-Topographieaufnahme ($1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$) einer 200 nm dicken oxidierten Al-Schicht, die mit $1,5\text{ nm}$ Pt abgedeckt wurde (Tunnelparameter: $-2\text{ V}, 100\text{ pA}$). (b) Die Korrugation entlang der in (a) gezeigten schwarzen Linie.

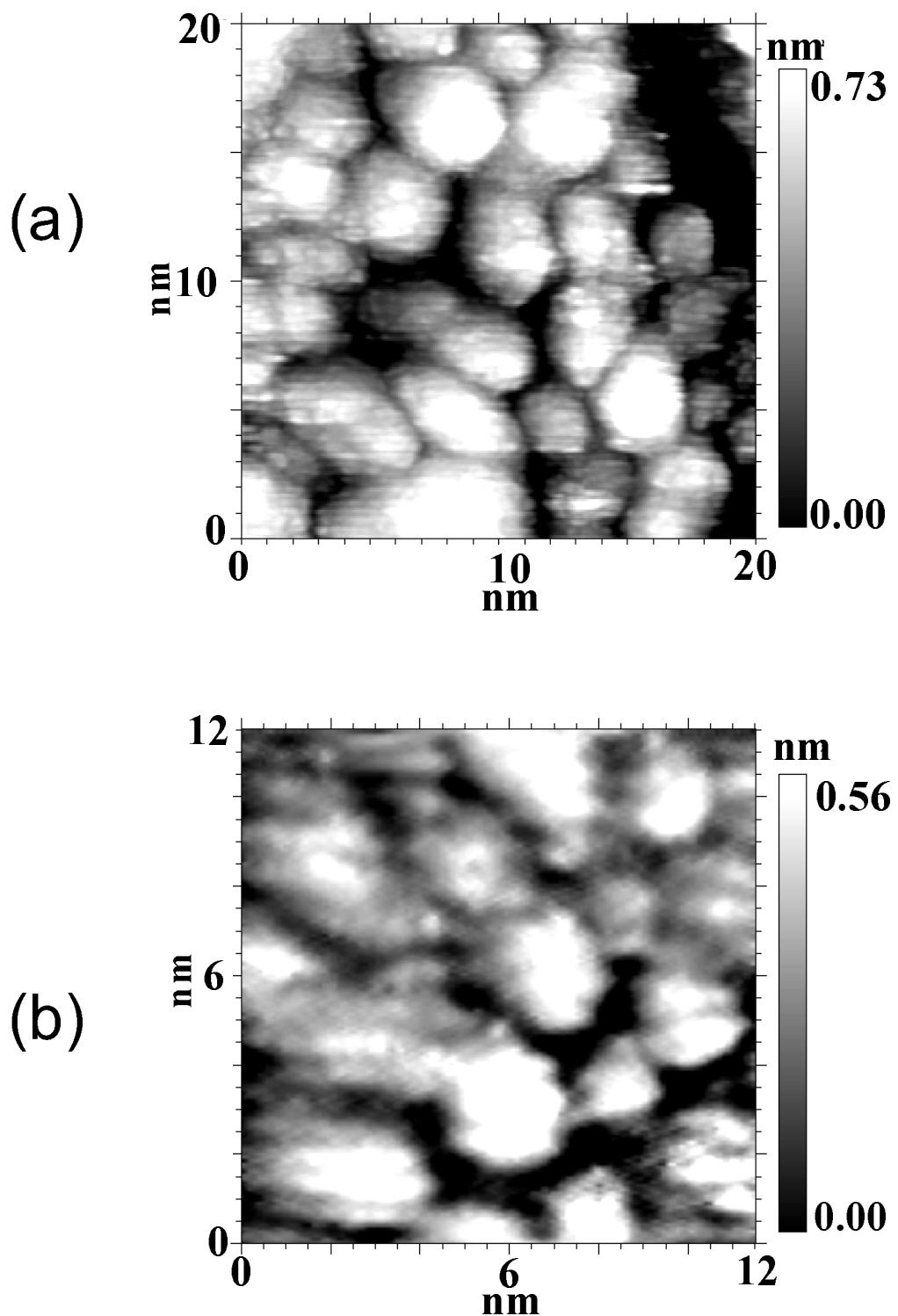


Abbildung 22: (a) Pt-Cluster auf oxidierte Al-Schicht, aufgedampft bei einer Substrattemperatur von 450 K. (b) Pt-Cluster auf oxidierte Al-Schicht, aufgedampft bei einer Substrattemperatur von 350 K.

Wachstum der Pt-Cluster

Abb.22 zeigt zwei RTM-Aufnahmen von Pt-Clustern, die bei unterschiedlicher Substrattemperatur aufgedampft worden sind. Bei erhöhter Substrattemperatur sind die Pt-Atome beweglicher und bilden somit etwas größere Cluster. Nukleation und Wachstum sind dabei konkurrierende Prozesse, wie in der Gruppe von *Klaus Kern* in Lausanne eindrucksvoll demonstriert wurde [40-43]. Maßgebende Parameter bei diesen Prozessen sind die Oberflächendiffusion (rms-Fläche, die ein Adatom pro Zeiteinheit zurücklegt) und die Aufdampfrate (Zahl der auf die Oberfläche auftreffenden Atome pro Zeiteinheit und Einheitsfläche). Die Diffusion eines Adatoms ist beendet und das Adatom kondensiert, wenn es auf einen kritischen Keim oder ein stabiles Aggregat trifft. Mit steigender Oberflächenbedeckung wächst die Zahl der Keime bis eine Sättigungsdichte erreicht ist. Ab diesem Punkt kondensieren Adatome nur noch an schon vorhandenen Aggregaten. Die mittlere Diffusionslänge ist temperatur- und aufdampfraten-abhängig. Bei tieferen Temperaturen ergibt sich eine hohe Dichte an stabilen Keimen und es bilden sich kleine Cluster. Mit wachsender Temperatur wird die mittlere Diffusionslänge größer, die Sättigungsdichte nimmt ab und es bilden sich größere Keime.

Das eben geschilderte Scenario ist streng nur für translationsinvariante Oberflächen gültig. Eine reale Oberfläche, wie sie hier in Form einer oxidierten polykristallinen Al-Oberfläche vorliegt, zeigt eine Vielzahl von Oberflächendefekten, wie sie für amorphe Oxide üblich sind [44, 45]. Eine detaillierte Diskussion des Wachstums von Metallen auf Oxiden findet sich in der Monographie von *C. Noguera* [44] im Kapitel 5 und soll hier nicht wiedergegeben werden. Das Wachstum der Cluster wird dabei im Einzelfall durch die atomare Struktur und Stöchiometrie der Oxidoberfläche bestimmt. Die hier gezeigten Ergebnisse sind nach dem trial-and-error-Verfahren erzielt worden, wobei man sich an den oben genannten Vorstellungen orientiert hat und bei den in Tabelle 1 genannten Herstellungsparametern gelandet ist.

In Abb. 22 sieht man 2-5 nm große Pt-Cluster, die dicht gepackt die Oberfläche bedecken. Bei der Betrachtung der Abbildung darf aber nicht vergessen werden, daß sich die hier gezeigte Topographie aus einer Faltung der Spitze mit der tatsächlichen Clustergröße ergibt, das heißt, die tatsächliche Clustergröße ist kleiner als die im Bild erkennbare.

I(V)-Spektroskopie an Pt-Cluster

Auf diesen Pt-Clustern wurde auf einem Raster von 50×50 Punkten, gleichmäßig über die Fläche verteilt, simultan zur Topographieaufnahme I(V)-Spektroskopie durchgeführt. Die gleichzeitige Aufnahme von Topographie und Spektroskopie ist dabei unerlässlich, da bekannt ist, daß bei einer zufälligen, gelegentlich vorkommenden Tunnelspitzenkontamination, bei der ein kleines Teilchen an der Spitze hängen bleibt, es zu Coulomb-Blockade-Effekten kommen kann. Dann aber ist das zugleich aufgenommene Topographiebild sehr verrauscht und undeutlich [16, 17].

An jedem Spektroskopiepunkt wurde die Servoregelung des Rastertunnelmikroskops ausgeschaltet, die Spitze somit in einem konstanten Abstand über dem Cluster fixiert und die entsprechende I(V)-Kennlinie an diesem Punkt in einem typischen Bereich von -1 bis +1 Volt in ca. 200 Schritten gemessen. In Abb.23 ist eine Aufstellung von I(V)-Spektren zu sehen, die an drei unterschiedlichen Clustern aufgenommen worden sind. Die durchgezogene Linie entspricht dabei einer Mittelung von 100 einzelnen I(V)-Kurven auf einem Pt-Cluster. Zusätzlich ist in jeder der drei Kurven die numerisch erhaltene Ableitung der Spektroskopiekurven als gepunktete Linie

dargestellt. In den verschiedenen I(V)-Kennlinien erkennt man deutlich einen Bereich unterdrückter Leitfähigkeit im Spannungsbereich $V \approx 0$. Bei höheren Spannungen münden die Kennlinien in lineare Asymptoten (dünne Linien in Abb. 23). Aus den erhaltenen Spektroskopiekurven kann man eine Offsetspannung von 150-250 mV für die ~4 nm großen Cluster und 270-300 mV für die ~2 nm großen Pt-Cluster abschätzen. Diese Werte für die Offsetspannung sind durch lineare Extrapolation aus dem Spannungsbereich $V > V_{\text{off}}$ gegen $I \approx 0$, wie im Kapitel 2.2 dieser Arbeit beschrieben, abgeschätzt worden. Obwohl die Werte für die Offsetspannung mit 300 meV schon über das 10-fache der Temperaturverschmierung $k_B T$ betragen, ist der differentielle Widerstand R_0 bei $V=0$, das ist der Bereich in dem die Blockade wirken sollte, höchsten um einen Faktor 2-3 größer als bei Spannungen $V > V_{\text{off}}$. Das ist mit der einfachen theoretischen Vorstellung nicht in Einklang zu bringen. Als Ursachen dafür könnte man sich schnell oszillierende Hintergrundladungen vorstellen, die über die Zeit gemittelt zu einer Aufweichung der Blockade führen, wobei aber nicht klar ist, warum hier nicht so etwas wie Schrottrauschen messbar sein sollte. Tunnelprozesse zweiter Ordnung, das sogenannte Cotunneling, sind bei den gegebenen Widerstandsverhältnissen eher zu vernachlässigen, da die Tunnelraten dabei proportional zu $(R_K / R_T)^2$ sind [124].

Eine weitere Ursache für die Spektrenform könnte eine Verringerung der Zustandsdichte im Bereich des Fermi-Niveaus entweder in der Tunnelspitze oder auf dem Pt-Cluster oder in beiden Elektroden sein. Das hieße aber auch, daß die erhaltene Spektrenform nicht auf Effekte der Coulomb-Blockade, sondern auf Effekte der Zustandsdichte zurückzuführen wären. Dagegen spricht wiederum, daß die mit derselben Tunnelspitze erhaltenen Spektren auf einer reinen Goldoberfläche oder auf einer oxidierten Al-Oberfläche sofort annähernd lineare Kennlinien, wie sie für einen reinen Metall-Vakuum-Metall- oder einen Metall-Isolator-Metall-Kontakt erwartet werden, zeigen.

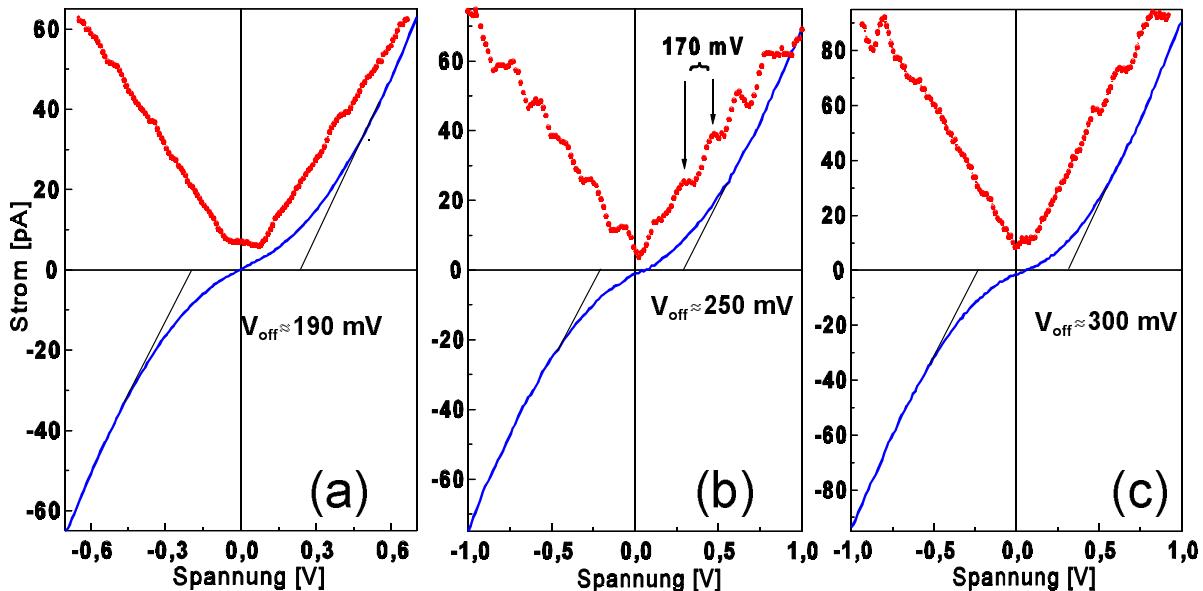


Abbildung 23: Typische I(V)-Spektren, die bei Raumtemperatur an Pt-Clustern unterschiedlicher Größe erhalten wurden [121]. Der Clusterdurchmesser bei Kurve (a) und (b) war ca. 4 nm und bei (c) etwa 2 nm. Die durchgezogene Linie ist das Resultat einer Mittelung über ca. 100 Spektren auf dem jeweiligen Cluster. Die dünne gerade Linie stellt die Extrapolation zur Ermittlung der Offsetspannung dar. Die numerische Ableitung jeder I(V)-Kurve ist mit einer gepunkteten Linie dargestellt. Spektrum (b) zeigt in der Ableitung schwache Oszillationen.

Des weiteren erhält man auch lineare Kennlinien, wenn die aufgedampfte Pt-Menge so groß ist, daß sich die Pt-Cluster bereits auf atomarem Maßstab berühren. Die Pt-Cluster vernetzen sich und die Kapazität dieser vernetzten Inseln ist natürlich größer, so daß die Coulomb-Blockade verschwindet - zumindest bei Raumtemperatur. Weiter unten wird in diesem Zusammenhang noch gezeigt, werden, daß es die Kopplung zwischen den einzelnen Clustern ist, die diesen Kennlinien ihre Struktur verleiht. Damit wären die wesentlichen Argumente, die die Interpretation der erhaltenen Kennlinien als Folge einer Coulomb-Blockade in Frage stellen, entkräftigt.

Vergleich mit der Literatur

Zur Orientierung sollen die erhaltenen Ergebnisse mit denen aus der veröffentlichten Literatur, die in Abb.24 zusammengefaßt sind, verglichen werden. In Abb.24(a) sind exemplarische, bei Zimmertemperatur erhaltene $I(V)$ -Spektren von *Schönenberger et al.* gezeigt, die eine Offsetspannung von ca. 0,1 V aufweisen. Das mit einem RTM untersuchte System bestand in diesem Fall aus etwa 4 nm großen Au-Partikeln, die durch thermisches Verdampfen von Au auf einer ca. 1 nm dicken ZrO_2 -Schicht kondensiert sind. Die Isolatorschicht wurde durch reaktives Verdampfen auf ein einkristallines Au-Substrat aufgebracht. Aus topographischen RTM-Bildern erkennt man, daß im Gegensatz zu den in dieser Arbeit verwendeten Pt-Clustern die Au-Partikel nicht ganz so dicht gepackt sind, obwohl RTM-Aufnahmen von diesem System explizit in diesem ersten Artikel nicht vorkommen, sondern erst in einer späteren Veröffentlichung zu sehen sind [29]. Da *Schönenberger et al.* ein bei 4.2 K arbeitendes Tieftemperatur-RTM zur Verfügung hatten, konnten sie an diesem System ausgeprägte Blockadeeffekte auch ohne thermische Verschmierung beobachten.

Anselmetti et al. verwendeten als Isolatorschicht, auch wiederum aufgebracht auf ein einkristallines Au(111)-Substrat, eine selbstanordnenden Monoschicht (self-assembled monolayer,

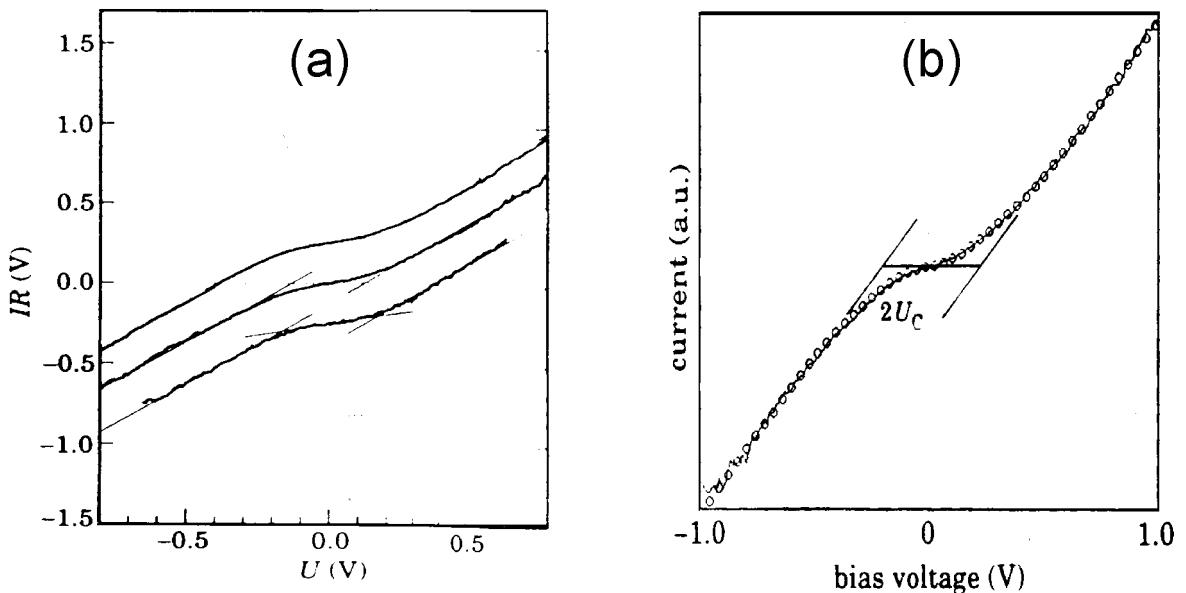


Abbildung 24: (a) Bei Zimmertemperatur von *Schönenberger et al.* [28] erhaltene $I(V)$ -Spektren mit einer Offsetspannung von $V_{\text{off}} \approx 0,1 \text{ V}$, (b) Ergebnisse bei Zimmertemperatur von *Anselmetti et al.* mit $V_{\text{off}} \approx 0,18 \text{ V}$ [30].

abgekürzt: SAM) aus Thiolen ($S(CH_2)_{11}OH$) [63]. Darauf dampften sie eine 0,2-0,5 nm dickenäquivalente Au-Schicht auf, die in 5-10 nm großen Au-Cluster kondensierte. Wie in Abb. 24(b) zu sehen ist, ergaben I(V)-Spektren an diesen Au-Clustern eine Offsetspannung von ca. 0,18 V, wobei sie die nicht zu beobachtenden Coulomb-Treppen in ihrem System mit der relativ niedrigen Dielektrizitätskonstante der Thiole von $\epsilon_r \approx 1$ erklärten. Damit hätten sie relativ symmetrische Werte für die beiden Tunnelkontakte erhalten, so daß keine Treppen zu erwarten sind.

Verglichen mit diesen veröffentlichten Daten, sind die in dieser Arbeit im ersten Anlauf erhaltenen Ergebnisse sehr gut, da durch eine Reduzierung der Clustergröße auf einen Bereich von 2-5 nm Offsetspannungen von über 300 mV erhalten worden sind.

Das Verhältnis R_0/R , wobei mit $R=R_1+R_2$ der Gesamtwiderstand der Tunnelkontakte und der differentielle Widerstand bei $V=0$ mit R_0 bezeichnet sind, liegt bei allen hier diskutierten Messungen im Bereich von 1 bis 6. Vom theoretischen Standpunkt aus ist das aber nur schwer zu verstehen, da ja bei einem größeren Verhältnis von $e^2/(Ck_B T)$ auch R_0/R anwachsen sollte. Für den Fall des Pt-Cluster sollte sich aufgrund einer größeren Coulomb-Lücke auch ein größeres R/R_0 ergeben. Zur Analyse dieses Problems muß man die erhaltenen I(V)-Kennlinien näher betrachten und einen Vergleich mit den theoretischen Erwartungen anstellen.

Vergleich der I(V)-Kennlinien mit der orthodoxen Theorie des Doppelkontakte

In Abb. 7 ist ein Versuch zu sehen, das orthodoxe Modell eines Doppelkontakte den experimentellen Daten anzupassen. Exemplarisch wird dabei die Meßkurve in Abb. 5 (c), die eine abgeschätzte Offsetspannung von ca. 300 meV zeigt, behandelt. Wie in den Abb. 25(a) und (b) zu sehen ist, gelingt die Anpassung des orthodoxen Doppelkontaktmodells an die gemessenen Werte nur schlecht. Hauptgrund dafür ist vor allem das relativ kleine Verhältnis von R_0/R , das eine gute Anpassung bei $V \approx 0$ verhindert. Selbst die Zuhilfenahme einer Hintergrundladung $Q_0 = -0,3 e$ in Abb. 25(b) gibt dabei nur für den linken Zweig der I(V)-Kurve befriedigende Übereinstimmung. Ein weiterer Grund für das Versagen der Anpassung ist, daß der Strom bei $V > V_{off}$ eher wie $\propto V^2$ ansteigt, so daß er nicht gut durch die linear einmündende Kennlinie eines

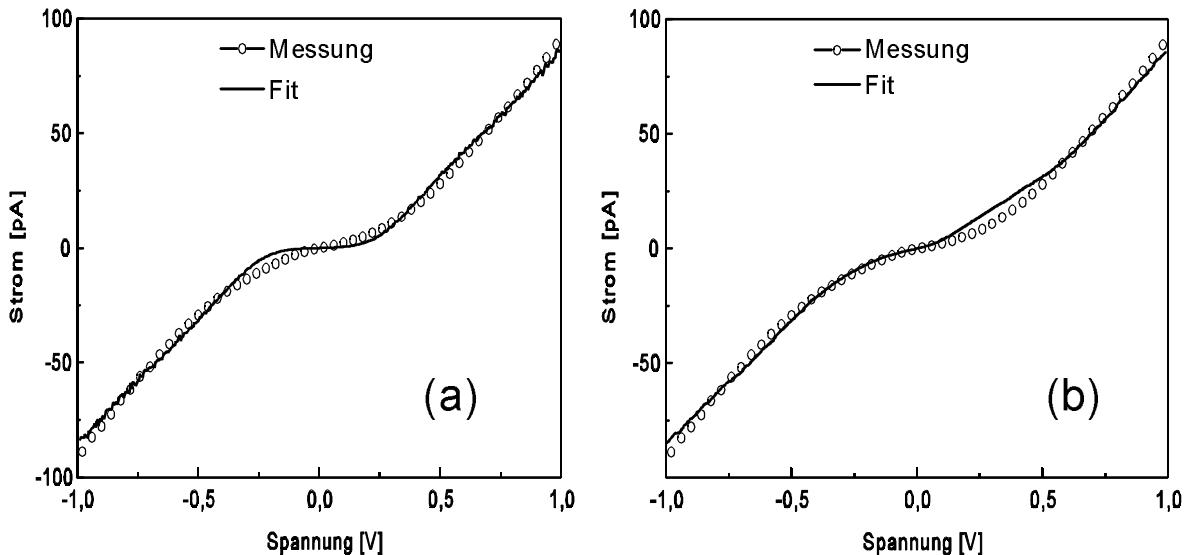


Abbildung 25: Anpassung des orthodoxen Modells einer Doppelkontakteanordnung an die gemessene Kurve, die Parameter sind: (a) $R_1 = 4,2 \text{ G}\Omega$, $C_1 = 0,3 \text{ aF}$, $R_2 = 4 \text{ G}\Omega$, $C_2 = 0,21 \text{ aF}$, $Q_0 = 0,0 \text{ e}$, (b) $R_1 = 4,2 \text{ G}\Omega$, $C_1 = 0,3 \text{ aF}$, $R_2 = 4 \text{ G}\Omega$, $C_2 = 0,21 \text{ aF}$, $Q_0 = -0,3 \text{ e}$.

Doppelkontakte beschrieben werden kann.

Betrachtet man die Pt-Cluster in Abb.22 genauer, könnte man auch sagen, daß das zu interpretierende System (Tunnelspitze-Pt-Cluster) durch einen einzelnen Doppelkontakt nur unzureichend beschrieben wird. Jeder einzelne Pt-Cluster ist von weiteren Clustern umgeben. Der Abstand zu diesen beträgt mit ca. 1 nm genau einen Wert, der in der Größenordnung der zu untersuchenden Tunnelabstände liegt und stellt somit einen weiteren Tunnelkontakt dar. Daher ist es vernünftig, im Zuge einer Modellierung der I(V)-Kurven, durch weitere Tunnelkontakte die Kopplung zu den nächsten Nachbarn zu berücksichtigen. Diese Kopplung ist in Abb.26 schematisch dargestellt und wird im folgenden diskutiert.

I(V)-Kennlinien mit Nächster-Nachbar-Kopplung der Cluster

Die Tunnelspitze ist in Abb.26(b) über einem ausgewählten Cluster positioniert. Dieser Tunnelkontakt ist mit der Nummer 1 bezeichnet. In einem Doppelkontakt würde der Strom allein über den Kontakt 2 zur Al-Schicht abfließen. In diesem Nächste-Nachbarn-Modell wird jedoch der ausgewählte Pt-Cluster von 4 weiteren Clustern umgeben, deren Kopplung durch die Tunnelkontakte 3-6 beschrieben wird. Diese gekoppelten Cluster sind wiederum mit der als Masse dienenden Al-Schicht durch die Tunnelkontakte 7-10 verbunden.

Versucht man mit dieser Anordnung die I(V)-Kennlinie im Rahmen der orthodoxen Theorie zu beschreiben, erhält man eine relativ gute Übereinstimmung, wie man in Abb.27 sieht. Bei der Anpassung ist man von den, in Abb.7 für einen reinen Doppelkontakt erhaltenen Parameterwerten für die Tunnelkontakte ausgegangen und hat diese dann so verändert, bis sich die in Abb.27 erhaltenen Parameterwerte ergeben haben. Die Tunnelkontakte 2, 7, 8, 9, 10 haben ungefähr die gleichen Werte. Das ist vernünftig, weil alle ungefähr einen Tunnelkontakt gleicher Art beschreiben sollen, nämlich den Kontakt zwischen den Pt-Clustern und der Al-Schicht.

Generell ist dabei aber zu bemerken, daß die Anpassung relativ unsensibel ist gegen Parameteränderungen im 10 Prozentbereich. Man kann den Kurvenverlauf auch anpassen, wenn man z.B.

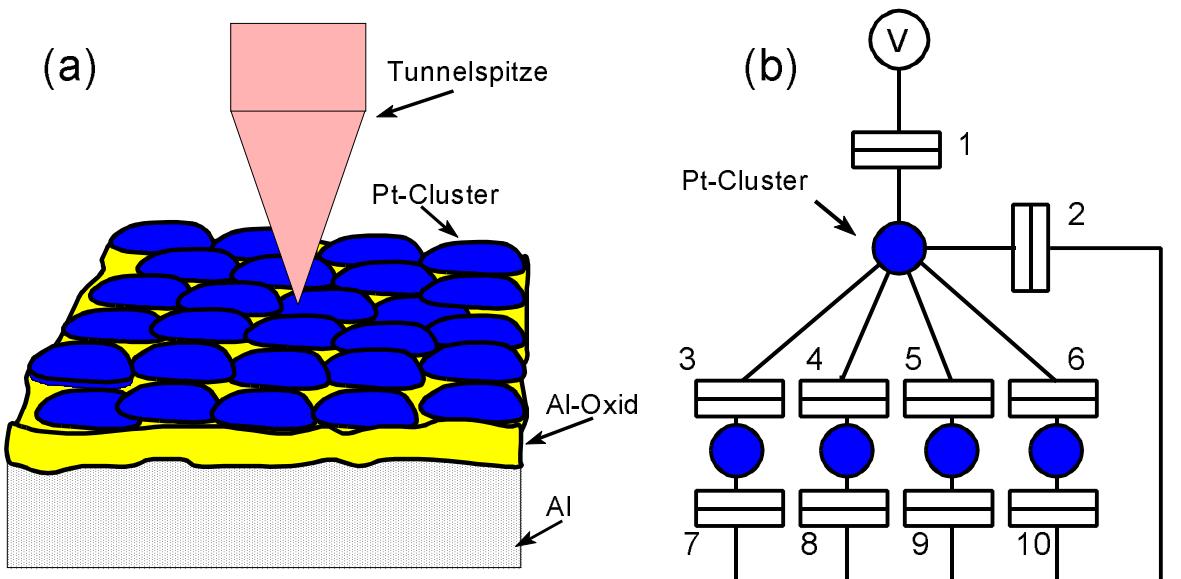


Abbildung 26: (a) Schematische Darstellung der Situation bei Aufnahme einer I(V)-Kennlinie. (b) Ersatzschaltbild für die in (a) gezeigte Situation, wobei der zu untersuchende Cluster durch vier Nachbarcluster beeinflußt wird. Die Tunnelkontakte sind mit den Nummern 1-10 gekennzeichnet.

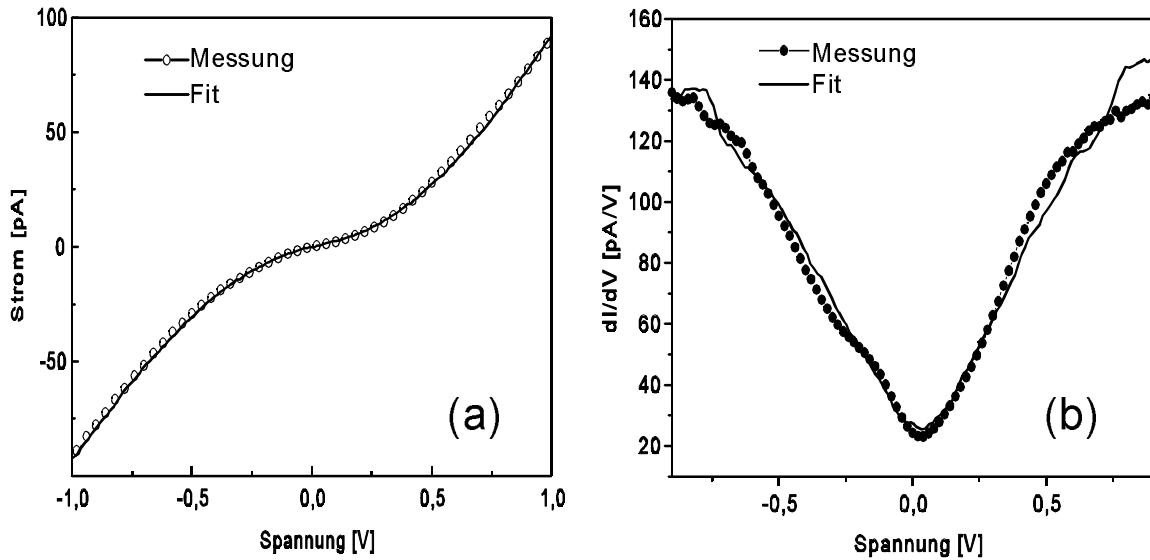


Abbildung 27: (a) Anpassung der $I(V)$ -Kennlinie von Abb. 5(c) durch ein 4-Nächste-Nachbarn-Modell: Die Parameter sind mit der Kennzeichnung von Abb. 26(b) in der untenstehenden Tabelle aufgeführt. Der Index (i,j) der Hintergrundladung $Q(i,j)$ bezieht sich dabei auf die Numerierung der Kontakte und gibt an, zwischen welchen Kontakten (i,j) sich die Ladung befindet;

(b) Differentielle Leitfähigkeit der in (a) gezeigten $I(V)$ -Kurve.

Anpassungsparameter										
Kontakt-nummer	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$R [G\Omega]$	4,2	9,0	5,5	5,5	5,5	5,5	9,1	9,4	9,0	9,0
$C [aF]$	0,3	0,21	0,19	0,17	0,17	0,17	0,22	0,22	0,23	0,23
$Q_0 [e]$	$Q(1,2)=Q(1,3)=Q(1,4)=Q(1,5)=Q(1,6) = -0,3$; ansonsten $Q(i,j) = 0$									

nur 3 oder 2 angekoppelte Pt-Cluster berücksichtigt. Wesentlich für den Erfolg der Anpassung ist, daß eine Kopplung zu dem untersuchten Cluster vorliegt. Die durch die Anpassung erhaltenen Werte für die Kapazität stimmen mit denen aus einem einfachen Plattenkondensatormodell im groben überein - vor allem, wenn man noch die Unsicherheit der Clustergröße berücksichtigt, die bedingt ist durch die Faltung der Spitze mit der Clusterform. In Abb. 28 sind einfache Kapazitätsberechnungen mit einem $1/d$ - Gesetz und einer relativen Dielektrizitätskonstante $\epsilon_r = 8$ für Al-Oxid gezeigt. Die obere Kurve entspricht einem Cluster mit einem Durchmesser von 4 nm, und die untere Kurve einem mit 2 nm Durchmesser. Bei einer geschätzten Oxiddicke von ca. 2 nm liegen die Kapazitätswerte für ein Plattenkondensatormodell im Bereich von 0,5 aF bis 0,1 aF, was mit den Werten der Anpassung mit ca. 0,22 aF gut übereinstimmt. Es erhebt sich doch die Frage, ob bei diesen Abmessungen diese einfache geometrische Betrachtung der Kapazität zutreffend ist. Für eine genauere Diskussion der Kapazitäten sei auf das Kapitel 6.5 verwiesen.

In Abb. 23(b) erkennt man in der numerischen Ableitung der $I(V)$ -Kurve schwache Oszillationen

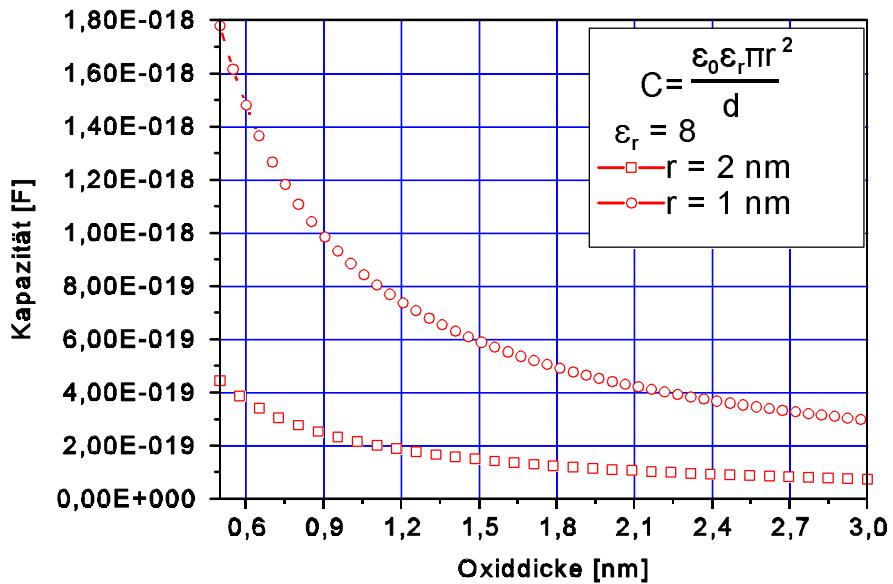


Abbildung 28: Kapazität eines Plattenkondensators in Abhängigkeit von der Oxiddicke des Al-Oxides und des Clusterdurchmessers.

mit einer Periodizität von ca. 170 mV. Im Zusammenhang mit der Coulomb-Blockade ist man versucht, diese Oszillationen als Coulomb-Treppen zu interpretieren. Diese würden sich ergeben, wenn, wie im theoretischen Kapitel 2.2 gezeigt, die Zeitkonstanten $\tau_1=R_1C_1$ und $\tau_2=R_2C_2$ unterschiedlich sind und wären am ausgeprägtesten, wenn z. B. $R_1 > R_2$ und $C_1 > C_2$ sind. Man würde dann einen Peak in der I(V)-Ableitung mit der Periodizität von $e/(\max\{C_i\})$ haben. Nun ist aber die Offsetspannung $e/C_{\Sigma} \approx 250$ mV, und widerspricht der orthodoxen Theorie, da e/C_{Σ} kleiner als die Periodizität der Coulomb Treppe $e/(\max\{C_i\})$ sein sollte.

Eine Erklärung dieser Oszillationen muß also eine andere physikalische Begründung haben. Bei den vorherrschenden Dimensionen dieser Pt-Cluster ist es wahrscheinlich, daß hier Aufspaltungseffekte der elektronischen Zustandsdichte (Quanten-Size-Effect: QSE) eine Rolle spielen können. Eine ganz grobe Abschätzung für die Aufspaltung liefern die Energieniveaus der quantenmechanischen Box zu $\Delta E = \hbar^2/(2m)(\pi/L)^2 = 0,33$ eV, wenn man die Dicke des Kastens mit $L = 1$ nm abschätzt. Das ist zwar die richtige Größenordnung, aber die Energieniveaus von metallischen Clustern lassen sich leider nicht so leicht berechnen [86-88]. Zudem gibt es bisher noch keine Berechnungen der Zustandsdichte für Pt-Cluster [89]. Für das Zustandekommen dieser Oszillationen ist nicht einmal eine Quantisierung der Zustände nötig. Es genügt, wenn im Energiebereich um die Fermikante die Zustandsdichte mit einer entsprechenden Periode modelliert wird. Der Tunnelwiderstand R ergibt sich, wie im theoretischen Kapitel gezeigt, als Reziprokes des Produktes der beteiligten Zustandsdichten multipliziert mit dem Betragsquadrat der Transmission. In der orthodoxen Theorie der Coulomb-Blockade wird dieser Widerstand als konstant und spannungsunabhängig angenommen. Diese Näherung mag zwar für den meV-Bereich zutreffen, bei einem Energiebereich von 2 eV kann durchaus mit Modifikationen gerechnet werden. Weist nun die Zustandsdichte im Pt-Cluster eine Modulation auf, so hat das auch direkten Einfluß auf den Tunnelwiderstand und es treten lokale Maxima (Peaks) an den Stellen in der Leitfähigkeit auf, bei denen die Zustandsdichte gerade ein Maximum besitzt. Beispiele für berechnete Zustandsdichten von einfachen fcc-Clustern findet man bei Kreibig et al.[86].

In Abb. 29 sieht man erste experimentelle Hinweise auf die Zustandsdichte von Pt-Clustern. Hier

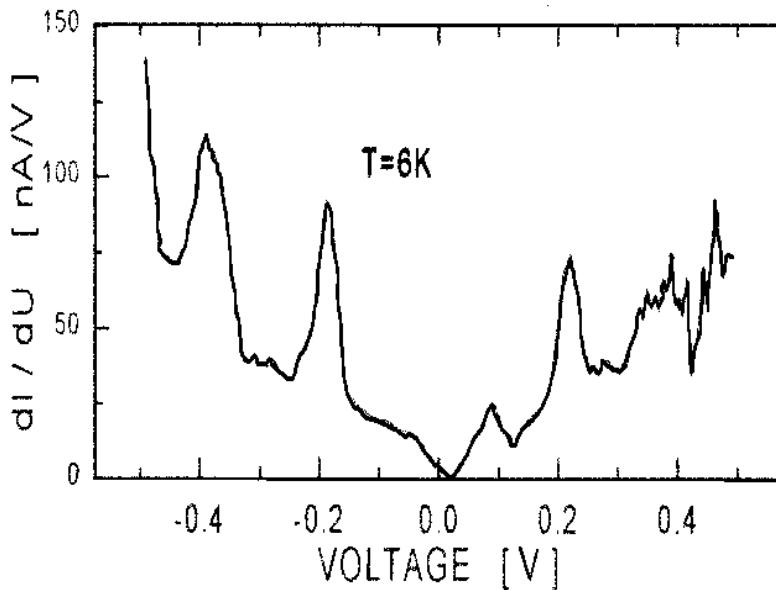


Abbildung 29: Rastertunnelspektroskopie bei $T = 6\text{ K}$ an Pt-Clustern, bestehend aus 40 Atomen, die auf einer HOPG-Oberfläche adsorbiert sind. Man sieht deutliche Peaks in der Tunnelleitfähigkeit mit einem Abstand von $\Delta E \approx 200\text{ meV}$ [90].

wurde in der Gruppe von *Meiws-Broer* bei tiefen Temperaturen Rastertunnelspektroskopie an auf HOPG adsorbierten Pt-Clustern betrieben [90]. Peaks bei ca. -400 mV, -200 mV, 100 mV und 230 mV sind deutlich ausgeprägt und geben Hinweise auf eine z-Quantisierung, d. h. eine Aufspaltung der Zustände in senkrechter Richtung zur Oberfläche. Diese Peaks wären mit den hier beobachteten Oszillationen in relativ guter Übereinstimmung.

Wenn man annimmt, daß ΔE für verschiedene Zustände konstant ist, treten in einem Doppelkontakt im allgemeinen zwei Perioden auf, die durch den QSE und der kapazitiven Spannungsteilung an den Tunnelkontakte verursacht sind. Ein Peak ergibt sich bei Spannungen von $\Delta V_1 = [(C_1+C_2)/C_2]\Delta E/e$, wenn der erste Kontakt gerade mit einem Zustand übereinstimmt, und ein zweiter Peak ist bei $\Delta V_2 = [(C_1+C_2)/C_1]\Delta E/e$ zu erwarten, wenn der zweite Tunnelkontakt gerade mit einem Zustand energetisch übereinstimmt. Je nach Verhältnis der Tunnelwiderstände und Kapazitäten wird dann eine Periode domminieren.

Wirklichen Aufschluß über diese erhaltenen Spektren würde man nur mit Hilfe eines Tieftemperatur-RTM erhalten können, mit dem dann die thermische Verschmierung ausgeschaltet werden kann. Damit können Details der $I(V)$ -Kennlinien besser analysiert werden. Wie in den folgenden Kapiteln zu sehen ist, ergibt sich schon eine Verbesserung, wenn die Experimente im UHV betrieben werden. Dann können sich Verunreinigungen, wie H_2O -, CO - und C_xH_y -Adsorbate, nicht mehr an der Probenoberfläche sammeln und so die Kopplung zwischen den Pt-Partikeln beeinflussen.

5.2 In-situ-Experimente an Pt-Clustern

Die in Kapitel 3 beschriebene UHV-Anlage erlaubte alle Arbeitsschritte der Probenherstellung sowie die nötigen RTM-Untersuchungen in-situ durchzuführen. Dazu wurde wiederum eine 200 nm dicke Al-Schicht aufgedampft und dann mit Hilfe der Transferstange in die Oxidationskammer der Anlage gebracht, die durch ein Drehschieberventil vom restlichen Teil abgekoppelt werden kann. Nach dem Oxidationsvorgang wurde die Kammer wieder in den Druckbereich von 10^{-8} Pa abgepumpt. Dabei dauert es ca. 5 min, bis der Druck in der Kammer von 60 Pa auf $< 3 \cdot 10^{-7}$ Pa zurückgegangen ist. Die Probe wurde dann wieder in die Präparationskammer zurücktransportiert, wo eine ca. 1 nm dickenäquivalente Pt-Schicht aufgedampft wurde.

In der Oxidationskammer wurden verschiedene Oxidationverfahren ausprobiert:

- Sauerstoffglimmentladung durch Anlegen einer DC-Hochspannung
- Sauerstoffbehandlung im Durchfluß bei einem O₂-Druck von 60 Pa und einer Proben temperatur von 300 K

Die Sauerstoffglimmentladung wird im Detail bei *O'Hanlon* [94] beschrieben und soll hier nicht wiedergegeben werden, da sie sich auch nicht als günstige Methode erwiesen hat. Es zeigte sich, daß die I(V)-Kennlinien auf Pt-Clustern mit Glimmentladungsoxid sehr unrepräsentierbar waren, was auf eine starke Fluktuation von Hintergrundladungen zurückzuführen war. Bei einer genaueren elementspezifischen Analyse mit ESCA fanden sich im Oxid Spuren von Fe, Cr und Ni, die wahrscheinlich während der Glimmentladung von den Wänden der UHV-Kammer oder vom Probenhalter abgetragen wurden. Somit war dieses Oxid durch diese Elemente verunreinigt und wies Störstellen auf, die sich bei Raumtemperatur laden und entladen konnten. Das führte zu einer großen Fluktuation von Hintergrundladungen, welche die Tunnelpektroskopie auf den Pt-Clustern sehr verrauscht und nicht reproduzierbar erscheinen lies.

Die Sauerstoffbehandlung im Durchfluß stützt sich auf das schon zum Beginn des Kapitels 5 beschriebenen Verfahren. Nur wurde hier, um den niedrigen Enddruck von 10^{-8} Pa wieder nach dem O₂-Einlaß zu gewährleisten, die O₂-Zuleitung in Form einer Spirale in ein auf ca. 143 K abgekühltes Gemisch aus flüssigem Stickstoff und Azeton oder Äthanol getaucht. In der abgekühlten Spirale friert das Wasser aus, das im Restgas vorhanden ist und beim Abpumpen der Oxidationskammer die meisten Schwierigkeiten bereitet. Die Reinheit des O₂-Gases wird zwar mit 99,9995 % angegeben, doch bei einem O₂-Druck von ca. 60 Pa hat man dann unter normalen Bedingungen schon eine H₂O-Verunreinigung von 10^{-3} Pa. Durch die angegebene Methode des Ausfrierens kann die Reinheit des Gases bezüglich des Wasseranteils weiter erhöht werden. Nach einer Oxidation hat man keine Schwierigkeiten wieder innerhalb einer Stunde einen Druck von 10^{-8} Pa zu erreichen.

In Tabelle 2 sind die Aufdampfparameter für die in-situ untersuchten Proben dargestellt. Der Hauptunterschied zu den ex-situ untersuchten Proben besteht bei der Herstellung in den verbesserten Restgasdrücken, die nun um 2-3 Größenordnungen besser sind.

Bezüglich der Topographie unterscheiden sich die in-situ Proben kaum von den vorher diskutierten Proben, die in einer anderen Anlage bei schlechteren Drücken hergestellt, und dann an Luft untersucht wurden. In Abb.30 ist wiederum eine Übersichtsaufnahme einer 200 nm dicken oxidierten Al-Schicht, die mit 1,5 nm Pt überzogen ist, zu sehen. Die Korrugationen im Bereich von 60 nm sind ähnlich wie die in Abb.21 gezeigten. Auch die Kristallitdurchmesser der Al-

Schichten sind im selben Bereich von ca. 200 nm. Auch hier ist es wieder schwierig die Pt-Cluster auf dem großen Korruгationshintergrund auszumachen. Auf kleinen Flächen gelingt die Auflösung, und man erkennt, wie in Abb.31(a) zu sehen ist, 2-4 nm große Pt-Partikel.

Teilweise scheinen sich die Pt-Cluster zu berühren, was auf aber auf die weiter oben schon erwähnte Faltung der Tunnelspitze mit der wahren Topographie der Pt-Oberfläche zurückzuführen ist. Die Tunnelspitze ist an manchen Stellen einfach zu "stumpf", um die Stellen zwischen den Clustern aufzulösen. So entsteht eine Topographieaufnahme, bei der die Cluster zusammenhängend erscheinen.

Tabelle 2: Herstellungsparameter für die in-situ untersuchten Proben

Restgasdruck < $1 \cdot 10^{-8}$ Pa			
	Druck bei Deposition	Depositionsrat	Substrattemperatur
Al	< $3 \cdot 10^{-7}$ Pa	0,2 nm/s	300.....450 K
Pt	< $1 \cdot 10^{-7}$ Pa	0,5 nm/h	300 K
Al-Oxidation	$p_{O_2} \approx 60$ Pa für 10.....30 min		

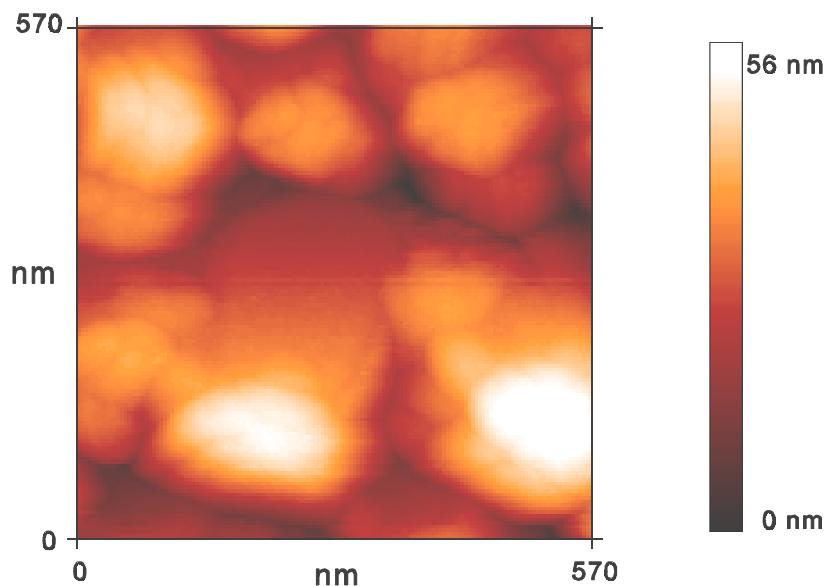


Abbildung 30: RTM-Übersichtsaufnahme einer 200 nm dicken oxidierten Al-Schicht, bedeckt mit einer 1,5 nm dicken Pt-Schicht; die Tunnelparameter sind: $V = -2,1$ V, $I = 100$ pA.

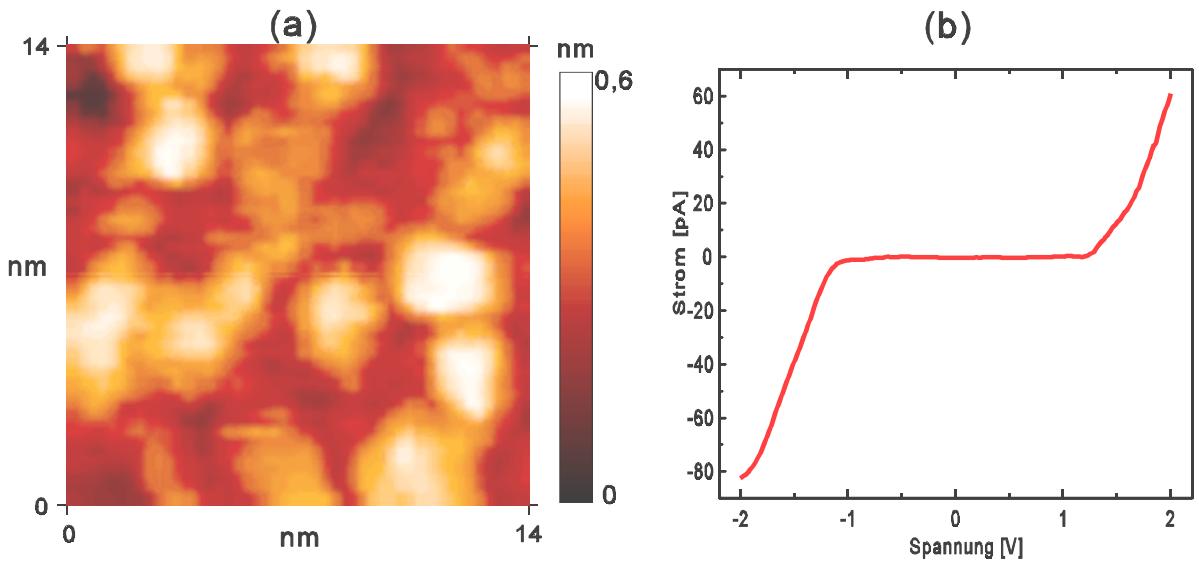


Abbildung 31: (a) $14 \times 14 \text{ nm}^2$ RTM-Aufnahme von Pt-Clustern auf einer oxidierten Al-Schicht, die Tunnelparameter sind $V = -2,1 \text{ V}$, $I = 100 \text{ pA}$. (b) $I(V)$ -Kurve: Mittelwert von 55 einzelnen $I(V)$ -Kurven aufgenommen auf einem Pt-Cluster von ca. 2 nm Durchmesser. Man erkennt eine deutliche Coulomb-Lücke von ca. 1 eV .

In Abb.31(b) ist eine $I(V)$ -Kurve abgebildet, die sich durch Mittelung über 55 einzelne Messungen auf einem ca. 2 nm großen Pt-Cluster ergibt. Deutlich ausgeprägt ist nun ein Spannungs bereich von ca. -1 V bis 1 V, in dem der Strom nicht mehr meßbare Werte ($I < 0,1 \text{ pA}$) aufweist. Diese Messungen weisen im Gegensatz zu den ex-situ Messungen eine deutliche Energielücke auf. Diese Form der Spektren erhielt man nachdem mit den in-situ-Experimenten begonnen worden war. Die UHV-Umgebung scheint also notwendig dafür zu sein, daß die Cluster untereinander weniger koppeln. Obwohl es im einzeln nicht nachgewiesen wurde, kann man als wahrscheinliche Gründe für die ausgeprägte Coulomb-Blockade annehmen, daß es die verringerte Adsorption auf der Oberfläche ist, die diese Effekte verstärkt zum Vorschein treten läßt. Zum einen ist es bekannt, daß sich auf jedem an Atmosphäre gehaltenen Objekt ein dünner Wasser film ausbildet, dessen Einfluß auf die Rastersensormikroskopie eigentlich noch immer nicht recht verstanden ist. Bei den ex-situ untersuchten Proben kann dies zu einer verstärkten Kopplung der Cluster untereinander geführt haben. Für die in-situ gemessenen Proben kann diese Art von Kontamination auszuschließen sein. Zum anderen wiesen die der Luft ausgesetzten Proben nach dem Einschleusen in ein ESCA-System bei der anschließenden photoelektronischen Spektroskopie einen hohen C- un O-Anteil an der untersuchten Oberfläche auf. Das läßt auf eine Anlagerung von CO- und CO_2 -Molekülen an die Pt-Cluster zurückschließen. Das ist nicht ungewöhnlich, da Platin als Katalysatormaterial Verwendung findet [95,96,97]. Auch eine Modifikation des Al-Oxids durch den H_2O -Gehalt der Luft kann nicht ausgeschlossen werden. Dies würde zu einer Veränderung der relativen Dielektrizitätskonstante führen, und somit die effektive Kapazität der Cluster verändern. Veränderungen von Oxiden nach Belüftung der Aufdampfanlagen sind in der optischen Glasvergütingsindustrie schon lange durch Brechungsindexveränderungen beobachtbar worden. Eine genaue Analyse dieser Effekte würde den Rahmen dieser Arbeit deutlich sprengen und soll deshalb hier auch nicht weiter diskutiert werden.

5.3 I(V)-Kennlinien mit Coulomb-Treppen

Neben Spektren wie in Abb.31(b), bei denen ungefähr symmetrische Verhältnisse an beiden Tunnelkontakte vorliegen, und der Einsatz des Stromes relativ strukturlos ist, kommen aber auch Fälle wie in Abb.32 vor, bei denen sich ausgeprägte Treppen in der Stromkurve ergeben. Diese Treppen sind eine typische Eigenschaft von Einzel-Elektron-Effekten, wenn unsymmetrische Verhältnisse an den Tunnelkontakten eines Doppelkontakte vorherrschen, d. h., $R_1C_1 \neq R_2C_2$.

In Abb.32(a) sind die gemittelten Werte für 8 einzelne Spektren zusammen mit einer Anpassung an einen Doppelkontakt nach der orthodoxen Theorie gezeigt. Um einen Eindruck von der Reproduzierbarkeit der Spektren zu geben, ist in Abb.32(b) eine einzelne, ungeglättete Spektrum dargestellt. Die Spektrenform ist ein fast perfektes Beispiel für den im theoretischen Kapitel 2.2 dargestellten Fall III im $C_1/C_2 - Q_0$ -Phasendiagramm von *Hanna & Tinkham*, und kann mit keinem anderen sonst zur Zeit existierenden Tunnelstrommodellen erklärt werden [12]. Um die Kurvenform zu verstehen, betrachten wir den Fall $R_1 > R_2$. In diesem Fall wird die Zahl der auf dem Pt-Cluster verbleibenden Elektronen durch den Tunnelkontakt 2 bestimmt, da dieser die höhere Tunnelrate aufweist. Die Wahrscheinlichkeit $p(n_0)$, daß n_0 Elektronen auf der Insel sind, für die $p(n_0) \geq p(n_0 \pm 1)$ ist, ergibt sich aus $\Delta F_2^\pm(n)$ von Gleichung (10) in Kapitel 2.2 zu:

$$C_1 V + Q_0 - \frac{e}{2} \geq n_0 e \geq C_1 V + Q_0 + \frac{e}{2} \quad . \quad (A)$$

Dabei ist $p(n) \approx \delta_{n,n_0}$, wenn $\Delta F_i \gg k_B T$, d. h., die Wahrscheinlichkeit besitzt einen scharfen Wert, wenn die thermische Energie vernachlässigt werden kann. Der Strom ergibt sich dann zu $I(V) = e(\Gamma_1^+(n_0) - \Gamma_1^-(n_0))$. Der Tunnelübergang 2 bestimmt somit durch seine hohe Tunnelrate n_0 , wogegen der Tunnelübergang 1 den Strom entsprechend einstellt.

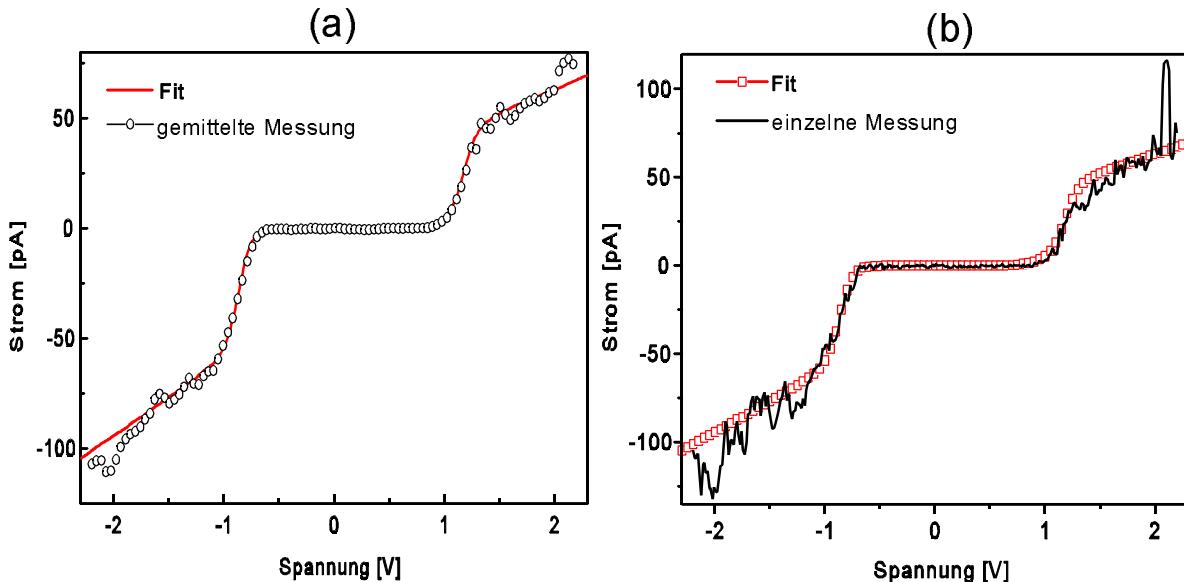


Abbildung 32: $I(V)$ -Kennlinien auf einem $\varnothing \approx 3$ nm Pt-Cluster mit einem Fit nach der orthodoxen Theorie. (a) Eine, über 8 einzelne Kennlinien gemittelte Messung mit einem Fit. (b) Derselbe Fit im Vergleich mit einer einzelnen $I(V)$ -Messung (Rohdaten, ungeglättet). Die Fitparameter für diesen Doppelkontakt sind: $C_1 = 7,9 \cdot 10^{-20}$ F, $R_1 = 25,1$ GΩ für $V > 0$ und $R_1 = 15,0$ GΩ für $V < 0$, $C_2 = 8,3 \cdot 10^{-20}$ F, $R_2 = 0,1$ GΩ und $Q_0 = 0,08$ e.

Für $\Delta F_1 \gg k_B T$ kann man dann $\Gamma_1^\pm(n_0)$ folgendermaßen annähern:

$$\Gamma_1^\pm(n_0) = \frac{1}{R_1 C_\Sigma} \left(-\frac{1}{2} \pm \left(\frac{C_2 V}{e} - \frac{Q_0}{e} + n_0 \right) \right) \quad \text{für } \Delta F_1 > 0 . \quad (\mathbf{B})$$

Das bedeutet $I(V) = 0$, wenn

$$Q_0 - n_0 e - e/2 < V C_2 < Q_0 - n_0 e + e/2 . \quad (\mathbf{C})$$

Das ist der Bereich der *Coulomb-Blockade*. Innerhalb dieses Spannungsbereiches ist der Stromfluß unterdrückt. Außerhalb dieses Bereiches ist der Strom gegeben durch:

$$I(V) = \frac{1}{R_1 C_\Sigma} [\pm (C_2 V - Q_0 + n_0 e) - \frac{e}{2} \operatorname{sgn}(V)] . \quad (\mathbf{D})$$

Mit Hilfe der bereitgestellten Formeln **(A)**, **(C)** und **(D)** kann nun die erhaltene Kurvenform interpretiert werden. Gleichung (1) zeigt, daß die Ladung $Q = (Q_0 - n_0 e)$ von $(C_1 V - e/2)$ auf $(C_1 V + e/2)$ springt, wenn sich die Zahl der Ladung n_0 um eine Einheit ändert. Die entsprechenden Ströme an diesem Sprung ergeben sich aus Gleichung **(D)** zu V/R_1 und $(V - e/C_2)/R_1$ für $V > 0$. Das heißt, Gleichung **(D)** beschreibt eine Abfolge von Treppen mit einer einhüllenden Steigung von $dI/dV = 1/R_\Sigma \approx 1/R_1$ und durchschnittlicher Offsetspannung $e/(2C_\Sigma)$.

Diese Ausführungen zeigen nun, daß es unterschiedliche Ursachen für das Einsetzen des Stromes geben kann:

- Entweder ist der Einsatz durch die Bedingung **(A)** gegeben, so daß die Spannung V die Grenzen von Gleichung **(A)** vor denen der Gleichung **(C)** erreicht, und n_0 sich ändert.
- Oder aber der Einsatz wird durch die angelegte Spannung, die die durch C_2 verursachte Coulomb-Blockade überwindet, gegeben, so daß die Grenzen von Gleichung **(C)** vor denen der Gleichung **(A)** erreicht werden.

Der erste Fall verursacht einen *sprunghaften Anstieg* des Stromes, während die zweite

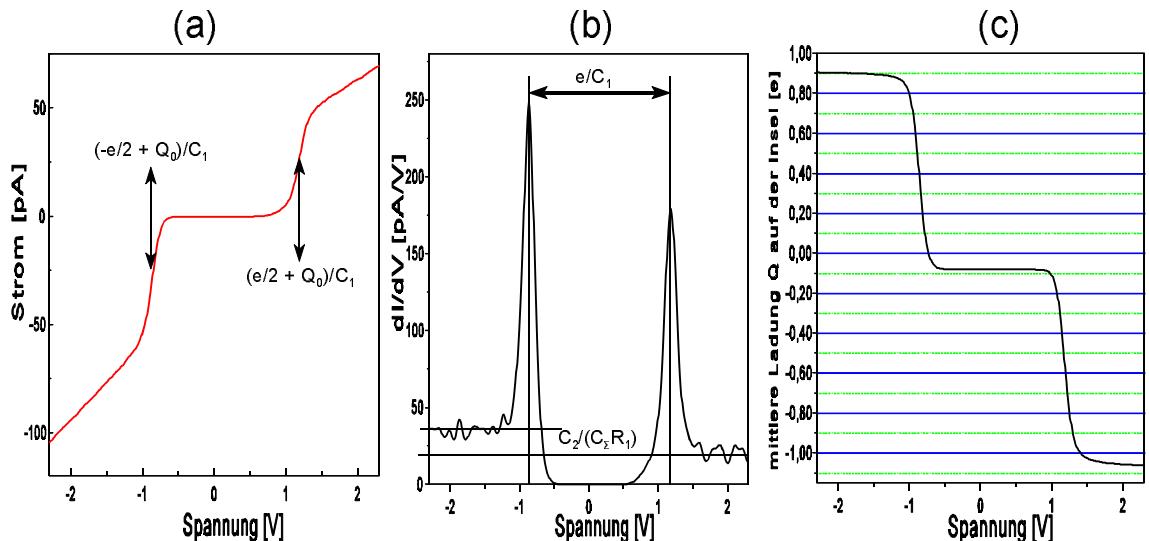


Abbildung 33: (a) Die Anpassungskurve der in Abb. 14 gezeigten Meßkurve nach dem orthodoxen Modell. Die Fitparameter für diesen Doppelkontakt sind: $C_1 = 7,9 \cdot 10^{-20} \text{ F}$, $R_1 = 25,1 \text{ G}\Omega$ für $V > 0$ und $R_1 = 15,0 \text{ G}\Omega$ für $V < 0$, $C_2 = 8,3 \cdot 10^{-20} \text{ F}$, $R_2 = 0,1 \text{ G}\Omega$ und $Q_0 = 0,08 \text{ e}$. (c) Die numerische Ableitung des in (a) gezeigten Fits. Eingetragen sind die im Text hergeleiteten Werte für die Steigung und die Maxima. (c) Die mittlere Ladung Q , die sich auf der Insel bei einem gegebenen Spannungswert befindet.

Möglichkeit einen *linearen Anstieg* des Stromes mit der angelegten Spannung verursacht. Als Beispiel für den ersten Fall kann die I(V)-Kennlinie in Abb.32 dienen.

Aus Gleichung (A) erhält man, daß sich die Differenz der Spannungswerte beim ersten Stromanstieg zu e/C , ergeben und ihre Summe $2Q_0/C$, ergibt. Das ist in Abb.33 gezeigt, und man sieht, daß die Werte aus dieser hier gemachten Näherung mit den Werten der Monte-Carlo-Simulation gut übereinstimmen. Aus Gleichung (D) entnimmt man, daß die Steigung auf einem Plateau ($n_0=\text{konst.}$) durch $C_2/(R_1 C_\Sigma)$ gegeben ist. Auch diese Werte sind in Abb.33(b) eingetragen, wobei der Widerstand R_1 aber vom Vorzeichen der Spannung abhängt - ein Umstand der im folgenden noch näherer Betrachtung erfährt. In Abb. 33(c) ist die mittlere Ladung des Clusters zu gegebenem Spannungswert berechnet und man sieht, daß sich bei $n_0 \approx \text{konst.}$ die Leitfähigkeit in Abb.33(b) zu $C_2/(R_1 C_\Sigma)$ ergibt. Die Fluktuationen, die in der numerischen Ableitung bei $|V| > 1\text{ V}$ zu sehen sind, ergeben sich dabei aus Rechenun genauigkeiten der Monte-Carlo-Simulation und haben mit der physikalischen Realität nichts zu tun.

5.4 Asymmetrische Tunnelkennlinien (Teil 1)

In Abb.32, wie in weiteren, noch folgenden Kennlinien erkennt man in der I(V)-Kennlinien starke Asymmetrien derart, daß sich für unterschiedliche Vorzeichen der Spannung unterschiedliche Widerstände und somit unterschiedliche Stromstärken ergeben. Als Erklärung dafür bietet sich in erster Linie eine Möglichkeit an: die Tunnelbarriere selbst ist asymmetrisch. Das wiederum kann zwei Möglichkeiten haben: (1) Die Barriereföhre weist material- oder stöchiometrischbedingt einen unterschiedlichen Wert an den Grenzflächen zu den beiden Elektroden auf. Oder (2) der Barriereföhreunterschied ist geometrie- und feldstärkebedingt. Ein bildlicher Ansatz zum intuitiven Verständnis dieser Tatsache ist in Abb. 34 gegeben, wo die energetischen Verhältnisse an einer asymmetrischen, trapezoidalnen Tunnelbarriere bei verschiedenen Span-

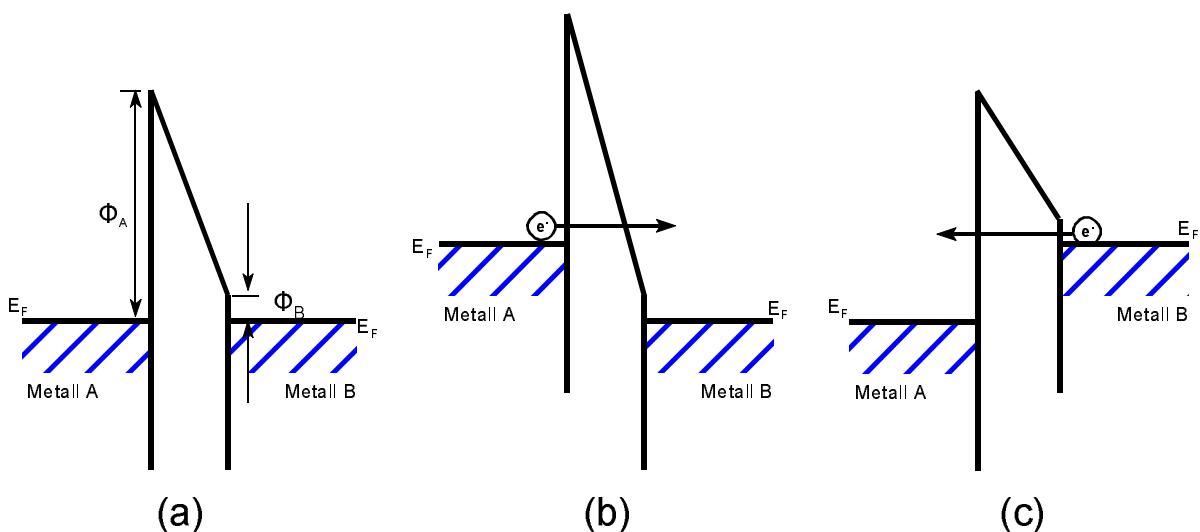


Abbildung 34: Schematisches Energiediagramm eines Metall-Isolator-Metall-Übergangs mit stark asymmetrischer Barriere. (a) im Gleichgewicht. (b) Mit angelegter Spannung $V > 0$, dabei tunneln Elektronen von links nach rechts, und da die effektive Dicke der Barriere hier geringer ist, ist der Stromfluß gegenüber Fall (c) erhöht. (c) Mit angelegter Spannung $V < 0$, dabei müssen die Elektronen durch die effektiv dicke Barriereföhre tunneln, und der Stromfluß ist kleiner als bei dem in (b) gezeigten Fall.

nungsverhältnissen am Tunnelkontakt gezeigt sind. Abhängig vom Vorzeichen der Spannung müssen die Elektronen durch eine dickere oder dünnerne Barriere tunneln. Die Transmission hängt exponentiell von der effektiven Tunnelbarriere ab und beeinflußt somit den Tunnelstrom. Eine detaillierte Behandlung dieses Themas ist bei *Simmons* oder *Chow* [98,99] zu finden und soll hier nicht wiedergegeben werden, da sie für weitere Betrachtungen nicht wichtig sind. Neben einer natürlichen, austrittsarbeitbedingten Barrierenasymmetrie gibt es auch eine geometriebedingte Asymmetrie, die dadurch gegeben ist, daß sich die Tunnelspitze gegenüber einer näherungsweise planen Oberfläche befindet. Bei angelegter Spannung entstehen durch den kleinen Spitzenradius hohe Felder, die die Barriere deformieren und so auch bei einer ursprünglich symmetrischen Barriere zur Asymmetrie führen kann. Diese Situation ist in Abb.35 gezeigt, wo sich die Feldlinien an der Spitze verdichten. Das führt im Falle einer positiven Probenspannung zu einer leichten Erniedrigung der Tunnelbarriere, im Falle einer negativen Probenspannung zu einer leichten Erhöhung der Barriere, so daß sich unterschiedliche Widerstände ergeben. Details und Berechnungen dazu findet man bei *Stroscio* und *Feenstra* [100,101].

Man sieht aber sofort, daß der Spitzeneffekt bei den in Abb.32 gezeigten I(V)-Kurven keinen Einfluß hat, da hier der höhere Strom bei negativen Probenspannungen auftritt. Und hier tunneln Elektronen aus der Al-Schicht über den Pt-Cluster in die Tunnelspitze, so daß im Falle des Spitzeneffektes gerade eine Abnahme der Transmission erfolgen sollte. In späteren Kapiteln werden noch auf weitere Mechanismen des Ladungstransports diskutiert, die die erhaltenen Kennlinien auf unterschiedliche Transmission zurückführen.

Asymmetrische Barrieren sind aber für die zukünftige SET-Elektronik von Bedeutung, da es so leichter sein kann, ein Elektron auf eine Insel zu bekommen (durch den niedrigen Widerstand), aber das Zurücktunnellen des Elektrons - und somit einen Informationsverlust - durch den höheren Widerstand in die andere Richtung verhindern kann. Ausführliche Überlegungen dazu sind in den Arbeiten von *Matsumoto* und *Akazawa* dargestellt [102,103].

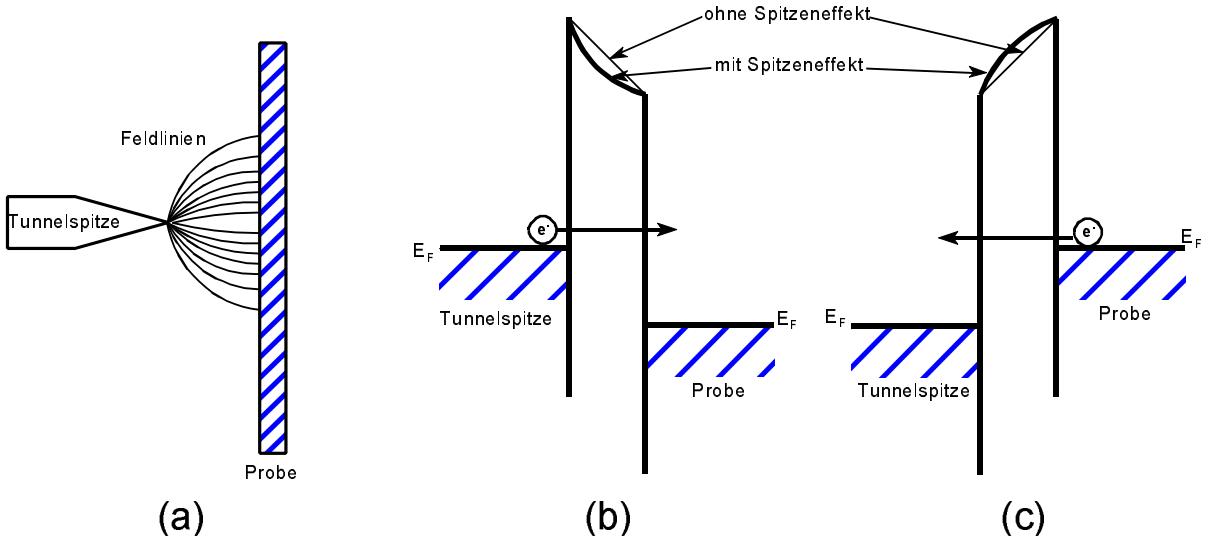


Abbildung 35: Schematisches Energiediagramm für die in (a) gezeigte Situation einer Tunnelspitze gegenüber einer planen Oberfläche. Wegen des kleinen Krümmungsradius der Tunnelspitze treten sehr starke Felder auf. (b) Bei positiver Probenspannung ist die Barriere durch den Spitzeneffekt etwas abgesenkt. (c) Bei negativer Probenspannung ist die Barriere durch den Spitzeneffekt etwas erhöht.

5.5 Zusammenfassung

Ausgehend von ex-situ-Experimenten, bei denen die Werte der Coulomb-Blockade aus der Literatur erreicht bzw. überschritten wurden, ergaben sich für die in-situ-Experimente ausgeprägte Blockaden bis zu 1,5 eV. Der Unterschied der erreichten Coulomb-Energielücken bei den ex-situ- und in-situ-Proben wurde dabei auf die verstärkte Kopplung der Cluster durch Adsorbate bei den ex-situ-Untersuchungen zurückgeführt. Anhand von ausgewählten Beispielen wurde das Zustandekommen der I(V)-Kennlinien auf der Basis der orthodoxen Theorie erklärt, und Formeln für die Auswertung von I(V)-Kurven mit Coulomb Treppen angegeben. Hauptschwierigkeit und Problem bei diesem Teil der Arbeit war die relativ große Korrugation der Al-Schicht, so daß die Pt-Cluster auf der Oberfläche nur schwer aufzufinden waren. Die Abbildung 36 faßt die Problematik nochmals zusammen. Hier ist eine Serie von RTM-Aufnahmen gezeigt, bei der auf relativ rauen Oberflächen in einen kleinen Bereich gezoomt wird. Es ist schwierig die kleinen Pt-Cluster auf dem rauen Hintergrund auszumachen. Darüber hinaus ist es wegen der großen Korrugation schwierig, die richtige Menge Platin aufzudampfen. Die Cluster dürfen sich ja nicht berühren oder zu stark durch Tunnelkontakte lateral gekoppelt sein, da das die Werte für die

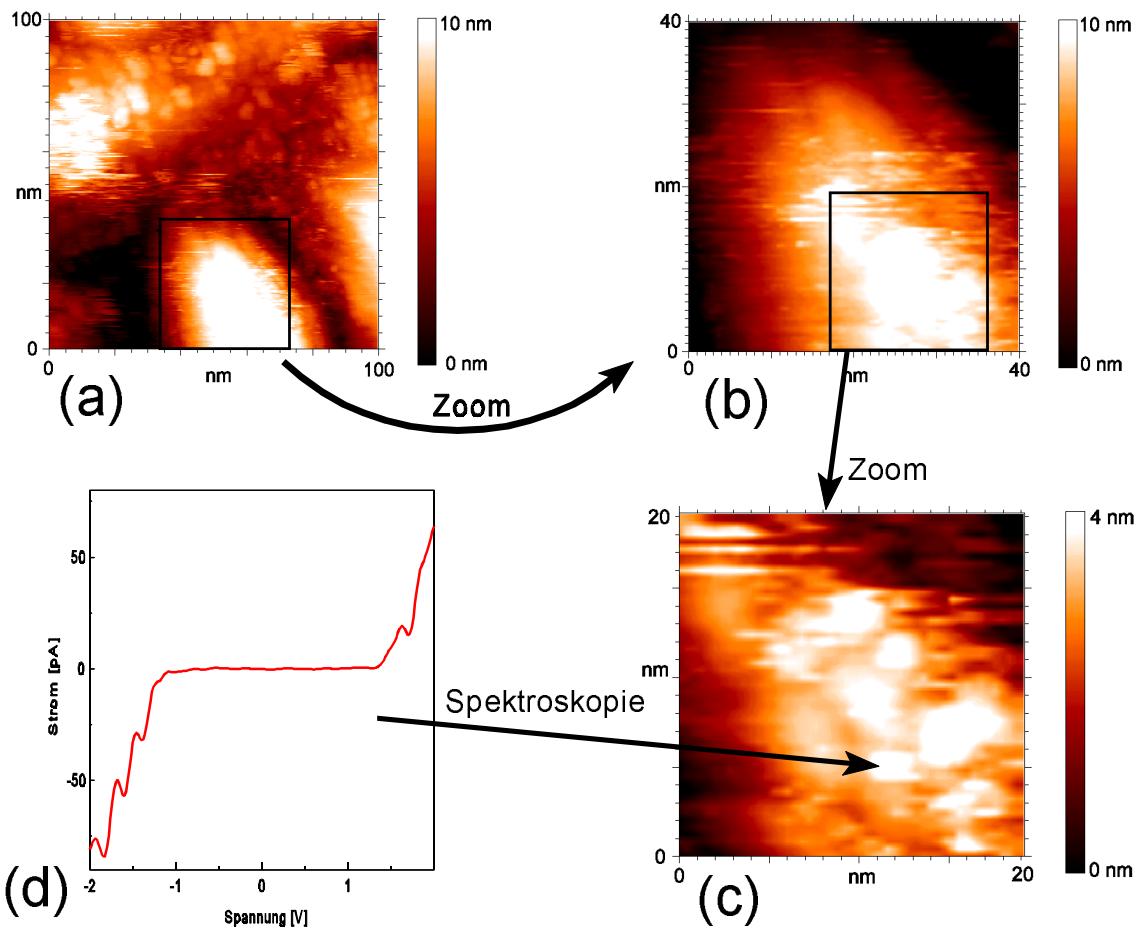


Abbildung 36: RTM-Aufnahmen bei denen, ausgehend von einem $100 \times 100 \text{ nm}^2$ großen Bereich (a) über (b) auf einen kleinen, $20 \times 20 \text{ nm}^2$ großen Bereich (c) gezoomt wird. An der in (c) mit einem Pfeil bezeichneten Stelle ist die I(V)-Kennlinie (d) aufgenommen worden. Man erkennt, daß sich die Pt-Cluster nur schwer auf dem rauen Hintergrund abbilden lassen.

Coulomb-Blockade negativ beeinflussen würde. Bei der Pt-Deposition wird aber immer eine dickenäquivalente Schicht, die über die Massenbelegung eines Schwingquarzes gemessen wird, und die für ein planes Substrat gilt, aufgebracht. Verteilt auf eine gekrümmte Oberfläche kann die Dicke aber um einen Faktor 2 variieren, wenn man als Modelloberfläche Kugelhalbschalen verwendet. Die hier gewonnenen Ergebnisse entstammen einem langwierigen trial-and-error-Verfahren. Um diese Unzulänglichkeiten abzuwenden, wurde ein neuer Schichtaufbau gewählt, bei dem anstatt der rauhen Al-Schicht, eine atomar flache Au(111)-Oberfläche einer auf Glimmer gewachsenen Au-Schicht als Grundelektrode zum Einsatz kommt.

6. Pt-Cluster auf $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Au}(111)$

Wie im vorherigen Kapitel bereits erwähnt wurde, wird im folgenden ein System untersucht, bei dem als Grundelektrode eine atomar flache Au-Schicht dient. Auf dieser können die Pt-Cluster leichter identifiziert und untersucht werden. Der Nachteil, den man sich durch die Au-Schicht einhandelt, besteht darin, daß man jetzt keine natürliche Oxidschicht des Elektrodenmaterials als dünne Tunnelbarriere zur Verfügung hat, sondern eine geeignete dünne Isolatorschicht aufbringen muß.

6.1 Die Grundelektrode: Au(111)

Au auf Glimmer ist ein gängiges und beliebtes System, um auf relativ einfache Weise atomar flache, gut leitende Substrate für weitergehende Untersuchungen zur Verfügung zu haben [29, 30, 63]. Ein Überblick über die Herstellung und Optimierung von Goldschichten auf Glimmer ist in dem Artikel von *Levil et al.* gegeben [104].

In dieser Arbeit wurden einfache Glimmerplatten, wie sie in der Elektronik zur Isolierung benutzt werden, verwendet. Die $2 \times 5 \text{ cm}^2$ großen Glimmerstücke wurden nach einer üblichen Reinigungsprozedur, bei der sie sukzessive mit Aceton, Äthanol und Wasser im Ultraschallbad für ca. 10 Minuten behandelt wurden, mit einer Rasierklinge gespalten, um eine frische Oberfläche zu erhalten. Dann wurden sie sofort ohne weitere Behandlung in einem Probenhalter in das Aufdampfssystem eingeschleust. Nach einem ca. 6 stündigen Ausheizen der Glimmersubstrate bei ca. 620 K wurde bei dieser Temperatur mit einem Elektronenstrahlverdampfer Gold aus

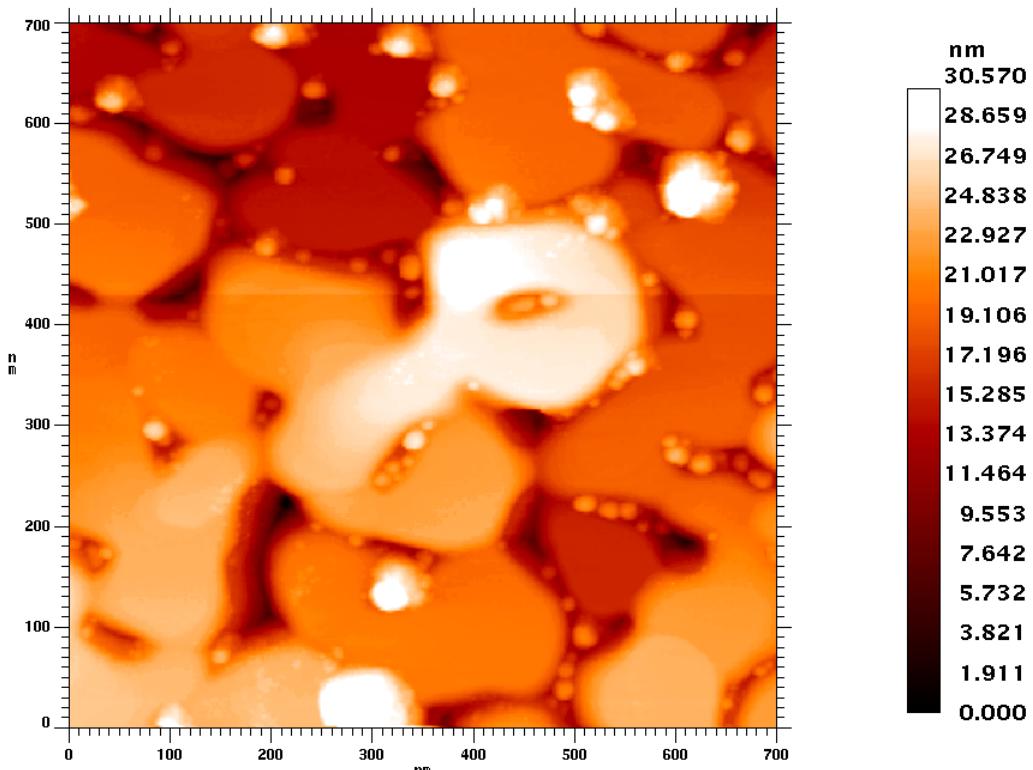


Abbildung 37: RTM-Übersichtsaufnahme einer ca. 200 nm dicken Goldschicht auf Glimmer. Man erkennt deutlich flache Bereiche mit einer Fläche von ca. $100 \times 100 \text{ nm}^2$.

einem C-Liner mit einer Rate von ca. 0.4 nm/sec aufgedampft. Nach dem Aufdampfen wurden die beschichteten Glimmerplatten wieder ausgeschleust und mit einer Schere in ca. 1 x 1 cm² große Stücke geschnitten, auf einen Omicron-Probenhalter montiert und schnellstmöglich wieder ins UHV eingeschleust. In Abb. 37 ist eine Übersichtsaufnahme einer ca. 200 nm dicken Au-Schicht auf Glimmer zu sehen. Neben ausgedehnten Bereichen ohne nennenswerte Korrugationen, erkennt man auch kugelförmige Verunreinigungen auf der Oberfläche. Für die hier durchgeführten Untersuchungen stören diese Verunreinigungen nicht, da hier vorwiegend Flächen kleiner als 100 x 100 nm² betrachtet werden.

In Abb. 38 ist das RTM-Bild einer einzelnen atomar flachen Au-Terrasse gezeigt. Deutlich erkennbar ist die umlaufende Stufe von ca. 0,24 nm Höhe, die den Übergang zu einer weiteren Au-Monolage kennzeichnet. Auf der Terrasse sind auch schlecht ausgebildete (23×√3)-Rekonstruktionen zu erkennen, die typisch für eine Au(111)-Oberfläche sind, und die sogar an Luft und unter Wasser stabil sind [91].

Betracht man die Au-Oberfläche in noch kleinerem Maßstab, wie in Abb. 39, wo ein 6 x 6 nm² großer Ausschnitt der atomar flachen Terrasse zu sehen ist, so erkennt man die einzelnen Atome der Au-Oberfläche. Das ist zugleich ein Leistungsnachweis für das in dieser Arbeit aufgebaute und konzipierte UHV-Rastertunnelmikroskop.

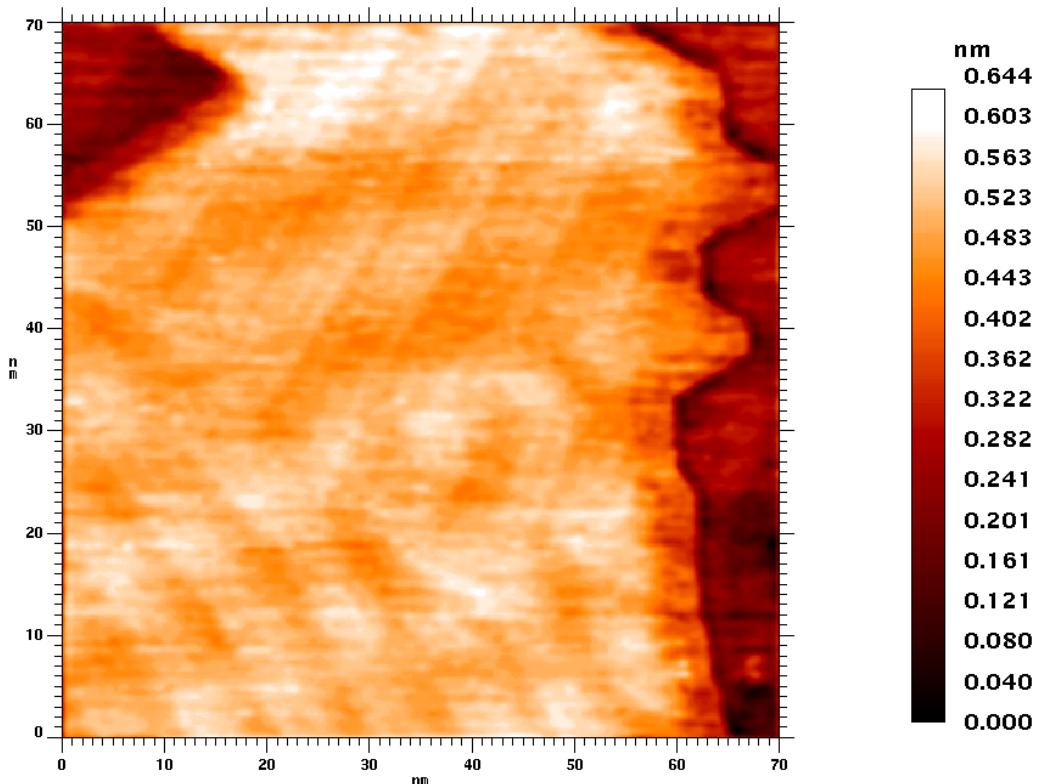


Abbildung 38: 70 x 70 nm² großer Ausschnitt einer atomar flache Terrasse mit Rekonstruktionen auf einer Au(111)-Oberfläche.

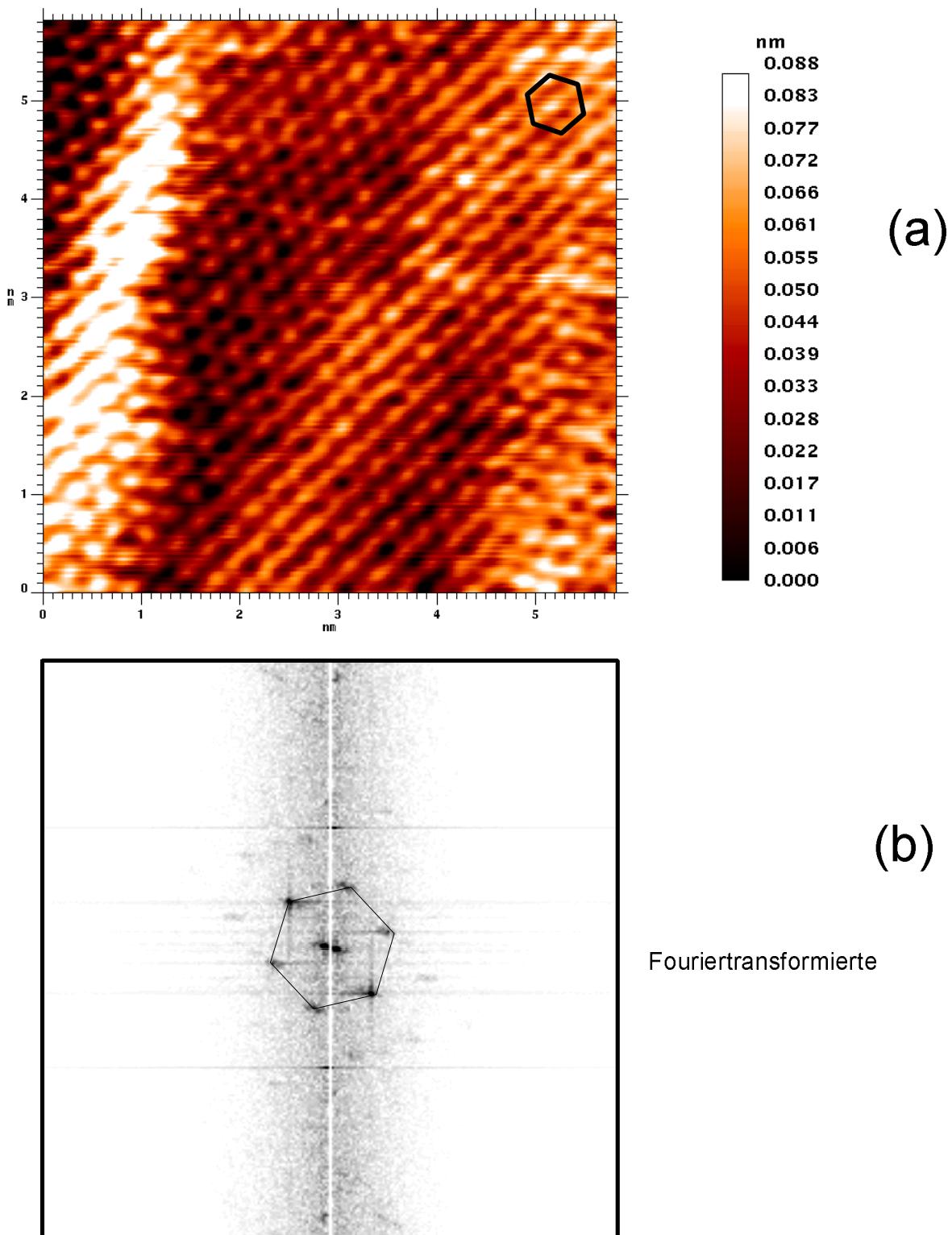


Abbildung 39: (a) Atomare Auflösung der $\text{Au}(111)$ -Oberfläche, die routinemäßig mit diesem RTM-Aufbau erreicht wird. Der langwellige Hintergrund ist Teil der Oberflächenrekonstruktion. Eingezeichnet ist auch die hexagonale Struktur mit einer Kantenlänge von ca. 0,28 nm. (b) Die aus (a) berechnete 2-dimensionale Fouriertransformierte spiegelt deutlich die hexagonale Struktur der Oberfläche wider.

Atomare Auflösung auf einer Au-Oberfläche im sogenannten constant-current-mode [91], bei dem nicht die Stromvariation, sondern das geregelte z-Piezosignal gemessen wird, wird mit diesem UHV-RTM routinemäßig zu jeder Tages- und Nachtzeit erhalten, was für eine geringe Störanfälligkeit des gewählten Aufbaus spricht.

Die Gesamthöhe der Graustufendarstellung in Abb.39(a) beträgt lediglich 88 pm, wobei hierzu noch die langwellige Korrugation der Rekonstruktion mit einer Periode für die Doppelstreifen von ca. 6,3 nm beiträgt. Der mittlere Atomabstand beträgt ca. 0,28 nm und eingezeichnet in Abb.39(a) ist die hexagonale Anordnung der Oberflächenatome. Die (111)-Struktur kommt auch eindrucksvoll in der berechneten, zweidimensionalen Fouriertransformierten in Abb.39(b) zum Vorschein, wo sich wiederum die hexagonale Anordnung zeigt.

Für die vorliegende Arbeit ist vor allem wichtig, daß man auf diese Weise ein atomar flaches, gut leitendes Substrat erhält, auf das man im nächsten Schritt eine dünne Al₂O₃-Schicht aufbringen kann.

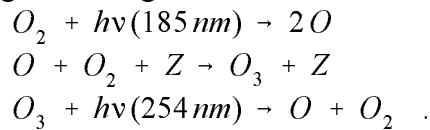
6.2 Die Al₂O₃-Schicht auf Au(111)

Zur Herstellung einer dünnen Al₂O₃-Schicht wurde einer Arbeit von *Moodera et al.* [105] gefolgt. Die aus Pulver gepreßten Al₂O₃-Tabletten der Firma *Balzers* wurden unter Zugabe von $2 \cdot 10^{-5}$ Pa Sauerstoff im Elektronenstrahlverdampfer aufgeschmolzen und sorgfältig entgast. Dabei entsteht ein milchig bis durchsichtig aussehender Saphir, der dann zum Aufdampfen der Isolatorschicht verwendet wird.

Zum Aufdampfen einer Isolatorschicht wird das Probenplättchen mit der Au-Elektrode auf fast 77 K abgekühlt, indem durch den Probenhalter flüssiger Stickstoff gezogen wird. Nachdem die Thermoelemente 83 K Probenhaltertemperatur anzeigen, wurde noch circa eine halbe Stunde gewartet, um einen Temperaturausgleich sicherzustellen. Bei einer eingeregelten Depositionsratenrate von 2 nm/min, betrug der Sauerstoffpartialdruck beim Aufdampfen $1 \cdot 10^{-5}$ Pa. Hier wurde mit einem Dosierventil Sauerstoff in die Kammer zugegeben, so daß der Sauerstoffpartialdruck auf $2 \cdot 10^{-5}$ Pa gestiegen ist. Bei diesen Werten wurde dann die Probenblende geöffnet, und die Probe mit einer 1-2,5 nm dicken Al₂O₃-Schicht bedampft. Die Sauerstoffzugabe ist erforderlich, um den beim Aufdampfen verlorengehenden Sauerstoff zu kompensieren und die Stöchiometrie zu erhalten. Um eine dünne, durchgehende Isolationsschicht herzustellen, ist es absolut nötig das Substrat auf so tiefe Temperaturen wie möglich abzukühlen. Die auf dem Substrat auftreffenden Atome haben bei tiefen Temperaturen eine wesentlich kleinere Mobilität und bilden so viele kleine Keime. Damit wird einem 3-dimensionalem Wachstum entgegengewirkt. Das Ergebnis ist eine durchgehende Schicht, die sich schon bei viel geringeren Schichtdicken ausbildet als bei Isolatorschichten, die bei Raumtemperatur aufgedampft werden.

Die hergestellte Oxidschicht wurde dann noch einer UV-Licht-unterstützten Nachoxidation unterzogen [106,107,108]. Dazu wurde die Probe in die Oxidationskammer gefahren und von der übrigen UHV-Anlage abgetrennt. In der Oxidationskammer befindet sich eine UV-Lampe von *Osram* (Typ: HNS 20/UOZ), die als Quecksilber-Niederdrucklampe mit einem elektronischen Teslatransformator bei ca. 40 kHz betrieben wird, und eine starke Emissionslinie bei 254 nm und eine schwächere bei 185 nm hat. Die Oxidationskammer wurde bis zu einem Druck von 60 Pa mit reinem, trockenen Sauerstoff gefüllt.

Während der UV-Bestrahlung treten folgende Reaktionen auf:



Dabei bezeichnet Z einen beliebigen Stoßkörper [108]. Durch die Bestrahlung mit UV-Licht wird also atomarer, reaktionsfreudiger Sauerstoff zu Verfügung gestellt. Ein weiterer Effekt besteht darin, daß Elektronen vom Valenzband des Oxides in das Leitungsband angeregt werden, und somit Elektronen zur Bildung von O^- , O^{2-} und O_2^- bereitgestellt werden. Dadurch wird die Oxidation des Materials stark erhöht [106,107,108].

In Abb. 40(a) ist eine RTM-Aufnahme einer 1 nm dicken Al_2O_3 -Schicht auf einem Au-Substrat zu sehen. Trotz der aufgebrachten Isolatorschicht sind am Rande der Terrassen noch deutlich die monoatomaren Stufen des Au-Substrats zu erkennen.

Man kann davon ausgehen, daß die Oxidschicht über der Goldoberfläche homogen verteilt ist, da die darunterliegenden monoatomaren Stufen noch erkennbar sind. Das wurde zum Beispiel auch von Schönenberger *et al.* auf dem System ZrO_2 auf $\text{Au}(111)$ gezeigt [28,29]. Tunnelspektroskopie auf dieser dünnen Oxidschicht ergibt, wie in Abb. 40(b) gezeigt ist, fast lineare Kennlinien. Dies ist eine Voraussetzung für die Anwendung der orthodoxen Theorie zur Erklärung der I(V)-Spektren, da sie ja nur lineare Tunnelcharakteristiken berücksichtigt. Um andererseits sicherzustellen, daß es sich nicht um ein metallisches Verhalten der dünnen Oxidschicht handelt, wurden bis zu 3 nm dicke Al_2O_3 -Schichten gewachsen und mit Hilfe von ESCA und RTM untersucht. Durch Tunnelspektroskopie an 3 nm dicken Oxiden konnte ein Bandgap von 4-8 eV beobachtet werden, was durchaus Werten entspricht, die aus der Literatur bekannt sind [45].

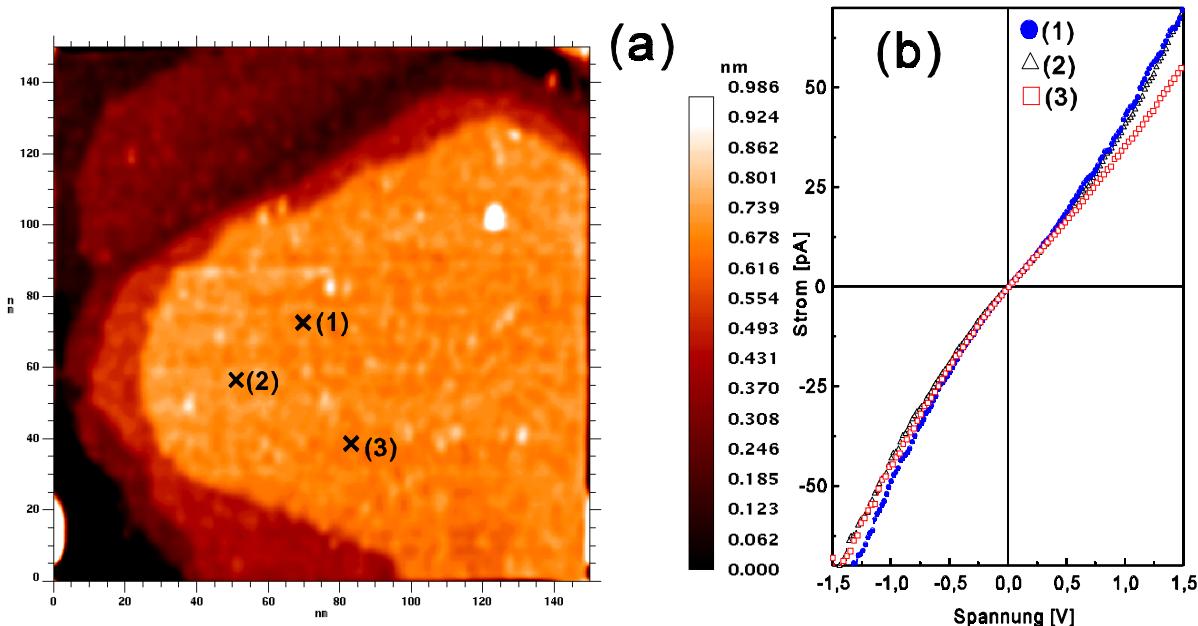


Abbildung 40: (a) $150 \times 150 \text{ nm}^2$ große RTM-Aufnahme einer 1 nm dicken Al_2O_3 -Schicht auf einem atomar glatten Au-Substrat. Es sind noch deutlich drei monoatomare Stufen der Au-Schicht unter der Al_2O_3 -Schicht zu erkennen. (b) Die, an unterschiedlichen Stellen auf der Oxidschicht in (a) gemessenen I(V)-Kennlinien zeigen lineares Verhalten.

Um die stöchiometrische Zusammensetzung der Oxidschichten zu überprüfen, wurde eine 2 nm Oxidschicht mit 1,5 nm Pt abgedeckt und mit ESCA untersucht. Die Pt-Abdeckung ist dabei als Schutz vor Beeinflussung durch die Atmosphäre nötig, da die Untersuchung mit ESCA nicht *in-situ* erfolgen konnte. Die Probe mußte ausgeschleust werden und war deshalb für ca. 10 Minuten an Luft. In der UHV-Umgebung der ESCA-Anlage wurde das Platin dann teilweise mit Ar-Ionenbeschuß mit einer Energie von 1 keV entfernt. Anschließend wurde die chemische Zusammensetzung des Aluminiumoxids mit ESCA bestimmt. Bei dem vorliegenden Probenmaterial macht es dabei nur Sinn, den Sauerstoffpeak O1s (531 eV) und den Al2s-Peak (118 eV) zu untersuchen, da der Al2s-Peak (73 eV) mit dem $\text{Au}5\text{p}_{1/2}$ (74 eV), dem $\text{Pt}4\text{f}_{5/2}$ (74 eV) und dem $\text{Pt}4\text{f}_{7/2}$ -Peak (71 eV) überlappt und so eine genauere Analyse sehr kompliziert macht.

Die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Al-Oxids sind sehr wichtig, um die Eigenheiten des Herstellungsprozesses und die erhaltenen Tunnelkennlinien zu interpretieren. Deshalb ist es wichtig, daß es sich bei dem Oxid um Al_2O_3 handelt und nicht um ein beliebiges Oxid der Form Al_xO_y .

In Abb.41 sind die ESCA-Spektren der relevanten Peaks für Sauerstoff und Aluminium zusammen mit einem Gaußschen Fit, der nur einen einzigen Peak berücksichtigt, gezeigt. Gegenüber dem metallischen Al2s-Peak, der bei 118 eV liegt, ist der hier gezeigte Peak um fast 2 eV zu höheren Energien hin verschoben - eine Eigenschaft, die typisch für die oxidierte Form des Aluminiums ist [11,109]. Außerdem sieht man, daß der Peak gut durch eine einzelne Gaußkurve beschrieben werden kann, was auf eine homogene Oxidation hindeutet. Auch der O1s-Peak läßt sich gut durch eine einzige Gaußkurve beschreiben, wobei die Peakposition von 531,8 eV wiederum typisch für Al_2O_3 ist [109]. Detailliertere Angaben über die Stöchiometrie erhält man durch Auswertung der relativen Elementkonzentration von Aluminium und Sauerstoff in Atomprozent, die in der folgenden Tabelle aufgeführt ist.

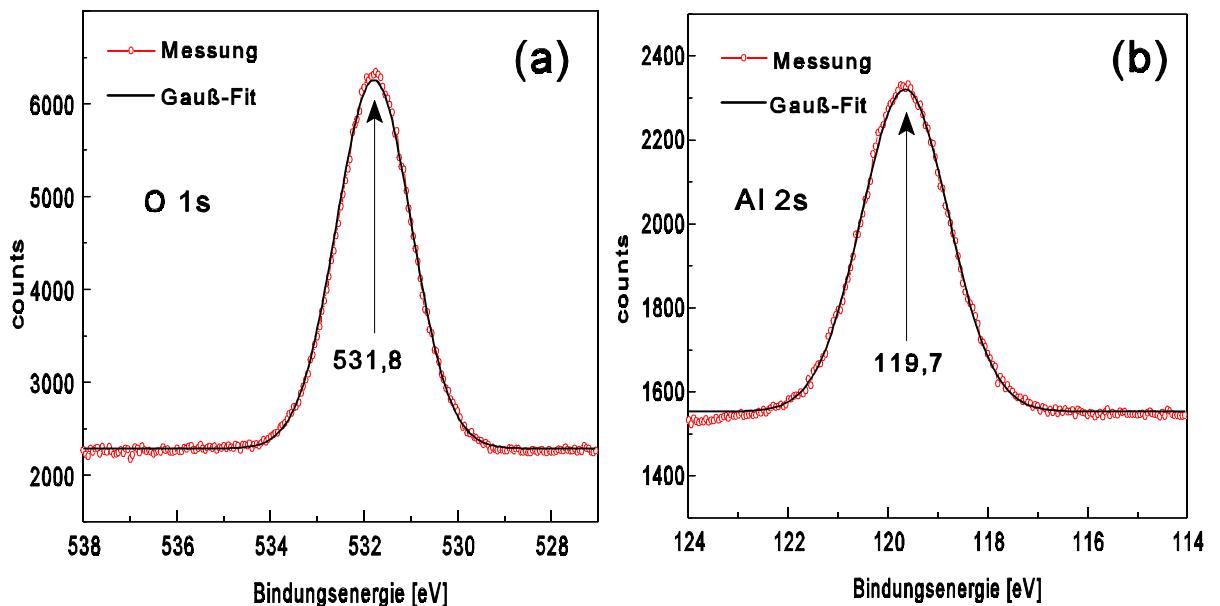


Abbildung 41: ESCA-Spektrum einer 2 nm dünnen Al_2O_3 -Schicht: (a) Der Sauerstoff O1s-Peak zusammen mit einem Gaußschen Fit, (b) der Aluminium Al2s-Peak zusammen mit einem Gaußschen Fit.

Tabelle 3: Elementkonzentration in Atomprozent

Element	Fläche (counts·eV/s)	Empfindlichkeits- faktor	Konzentration (%)
Al 2s	2024	0,716	40,02
O 1s	8246	1.946	59,98

Das Verhältnis von Aluminium zu Sauerstoff beträgt bei diesem hergestellten Oxid gerade 2:3 und bestätigt eine Al_2O_3 -Verbindung. Damit wird auf die gezeigte Weise ein qualitativ hochwertiges Oxid hergestellt, auf dem im folgenden nun Pt-Cluster abgeschieden werden können. Röntgenbeugungsaufnahmen an diesem System brachten keine zuzuordnende, charakteristische Linien zum Vorschein, so daß von einer röntgenamorphen Zusammensetzung des Oxids ausgegangen wird.

6.3 Pt-Cluster auf $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Au}(111)$

Auf die 1 - 2,5 nm dicken Al_2O_3 -Schichten wurde anschließend Platin bei Zimmertemperatur und einer Aufdampfrate von ca. 1 nm/h mit dem Elektronenstrahlverdampfer aufgedampft. Dabei stellte sich heraus, daß jetzt eine nominale Pt-Dicke von 0,4 - 0,6 nm genügte, um Cluster auf der Oberfläche zu erzeugen, bei denen Coulomb-Blockaden beobachtet werden konnten. Betrug die Aufdampfmenge nominal mehr als 0,6 nm, so koppelten die Cluster untereinander zu stark, so daß die Coulomb-Blockade unterdrückt wurde und sich lineare I(V)-Kennlinien ergaben.

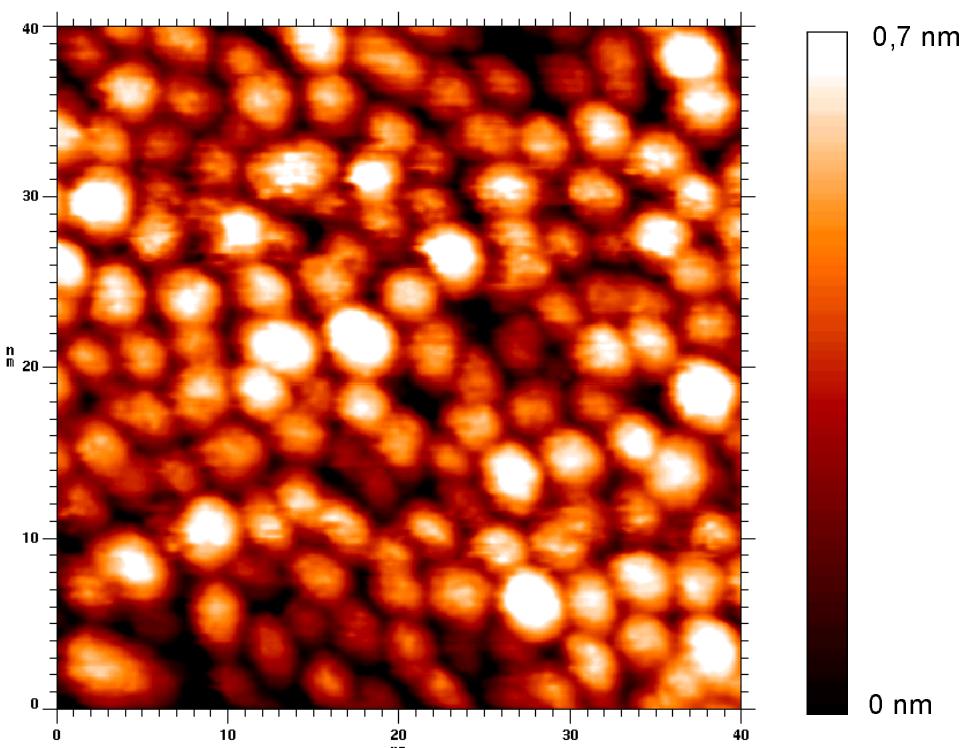


Abbildung 42: $40 \times 40 \text{ nm}^2$ große RTM-Abbildung von 0,5 nm Pt auf 1,5 nm $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Au}(111)$.

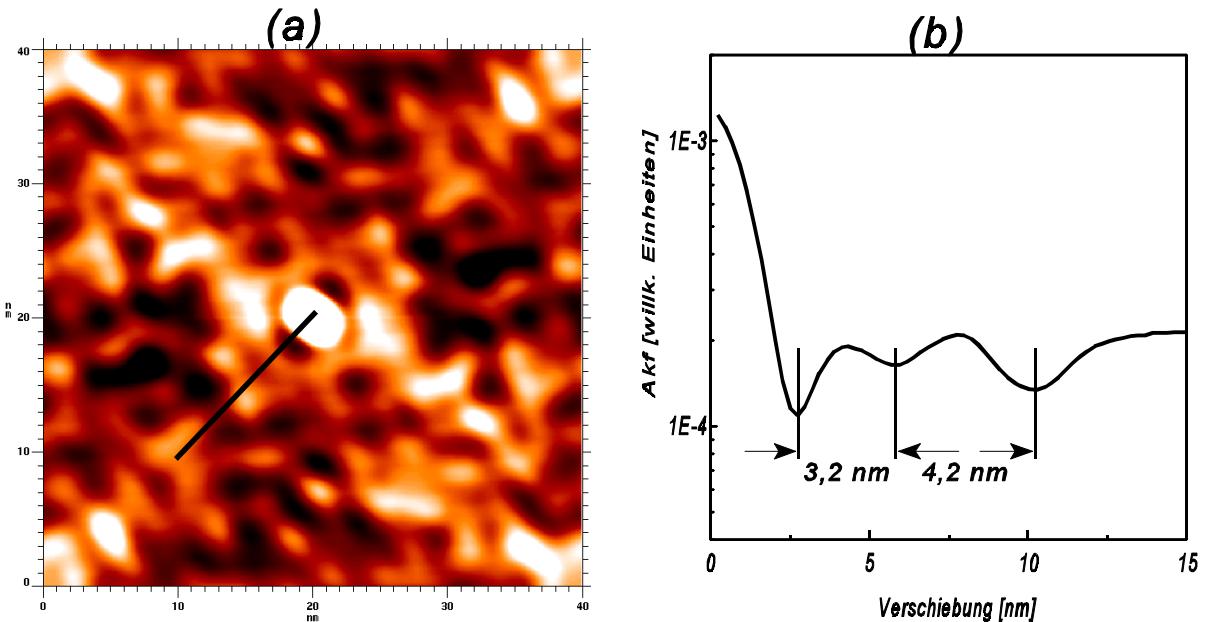


Abbildung 43: (a) Autokorrelationsfunktion (Akf) der in Abb.42 gezeigten Topographie. (b) Akf entlang der in (a) gezeigten schwarzen Linie. Die Abstände zwischen den Minima geben ungefähr die Clustergröße wieder.

Ein Beispiel von 0,5 nm Pt auf (1,5 nm Al₂O₃)/Au(111) ist in Abb.42 gezeigt. Im Gegensatz zu den Beispielen auf oxidiertem Aluminium im vorherigen Kapitel ist es hier möglich, über ausgedehnte Bereiche Cluster abzubilden. Die Cluster in diesem Bild haben einen Durchmesser von 3 bis 4 nm. Dabei muß aber noch, wie immer, die Faltung der Tunnelspitze mit der wahren Clustergröße berücksichtigt werden muß.

Um einen genaueren Einblick über die auftretenden Clusterabstände zu bekommen, berechnet man die in Abb.43(a) gezeigte zweidimensionale Autokorrelationfunktion (Akf) der Topographie in Abb.42.

$$Akf(\vec{R}) = \frac{1}{A} \int_A H(\vec{r}) \cdot H(\vec{r} + \vec{R}) d\vec{r}^2 \quad \vec{r}, \vec{R}: \text{Vektoren in der Schichtebene} \\ A: \text{Fläche}, H(\vec{r}): \text{Höhenwerte} \quad (36)$$

Mit der Akf kann man sehr empfindlich mittlere laterale Abstände sich wiederholender Oberflächenmerkmale bestimmen. Für unkorrelierte Strukturen ergäbe sich eine exponentiell abfallende Charakteristik. Die Autokorrelation gibt den Grad der Übereinstimmung wieder, der sich ergibt, wenn das Bild um einen bestimmten Betrag gegenüber dem Original verschoben wird. Deswegen ist Abb.43(a) auch punktsymmetrisch. Man sieht, daß sich doch ein gewisses Maß an Korrelation ergibt und die Anordnung der Pt-Cluster in grober Näherung fast auf einem quadratischen Muster liegt.

Das ist durch die etwa 90° zueinander liegenden Achsen im Akf-Bild ersichtlich. Bildet man entlang einer dieser Achsen einen Schnitt, der in Abb.43(a) schwarz eingezeichnet ist, so erhält man den in Abb.43(b) gezeigten Verlauf der Akf in dieser Richtung. Der Abstand der Minima gibt in erster Näherung den Clusterdurchmesser gefaltet mit der Spitzengeometrie wieder. Wie schon aus der Topographie abgeschätzt ergibt sich eine Periodizität zwischen 3 und 5 nm.

6.4 Variable-Abstands-Spektroskopie an Pt-Clustern

Bei strukturlosen I(V)-Kennlinien, das heißt, I(V)-Kurven mit Energielücke aber ohne Coulomb-Treppen, kann man a priori nicht davon ausgehen, daß es sich bei der gemessenen Kurve um Eigenschaften der Coulomb-Blockade handelt. Für den auftretenden Energiebereich, in dem der Stromfluß unterdrückt ist, könnte auch die Energielücke der dünnen Al_2O_3 -Isolatorschicht oder aber auch die Energielücke des elektronisch korrelierten Systems bestehend aus Pt-Cluster und Al_2O_3 -Schicht verantwortlich sein [110,111]. Charakteristisch für diese beiden Möglichkeiten ist jedoch eine exponentiell anwachsende Strom-Spannungs-Charakteristik [112].

Ein Merkmal der Coulomb-Energielücke ist jedoch ihre Abhängigkeit von der Kapazität der beiden Tunnelkontakte. Bei Änderung der Kapazität muß sich auch die Energielücke modifizieren. Eine Möglichkeit, die Kapazität in diesem Experiment zu verändern, besteht in der Kontaktierung des Pt-Clusters mit der Tunnelspitze. Durch Ansteuerung des Piezoröhrchens kann die Tunnelspitze auf hundertstel Nanometer genau bewegt werden. Wenn man die Spitze kontrolliert an den Pt-Cluster annähert, kann man also die Kapazität zwischen Tunnelspitze und Pt-Cluster erhöhen. Das sollte zu einer Veränderung der Coulomb-Energielücke führen. Abb.44 veranschaulicht die Situation.

Die kommerzielle Software des RTM unterstützt diese Variable-Abstands-Spektroskopie leider (noch) nicht, stellt aber genügend einstellbare Zeitparameter und Logiksignale zur Verfügung, um selbst hardwaremäßig eine solche Spektroskopiemöglichkeit zu implementieren. Dazu wurde eine Elektronik gebaut, die ein TTL-Signal des Unix-Rechners nützt, um auf das z-Signal, das den Abstand zur Oberfläche regelt, eine zusätzliche, frei wählbare Spannung nach Unterbrechung der Regelschleife einzuspeisen. Die Schaltpläne dazu finden sich im Anhang I.

Durch diese Zusatzelektronik kann die Tunnelspitze unter Einhaltung der eingestellten Tunnelparameter über einem Pt-Cluster positioniert werden und in zueinander relativ gut definierten Spitz-Cluster-Abständen Tunnelspektren aufgenommen werden.

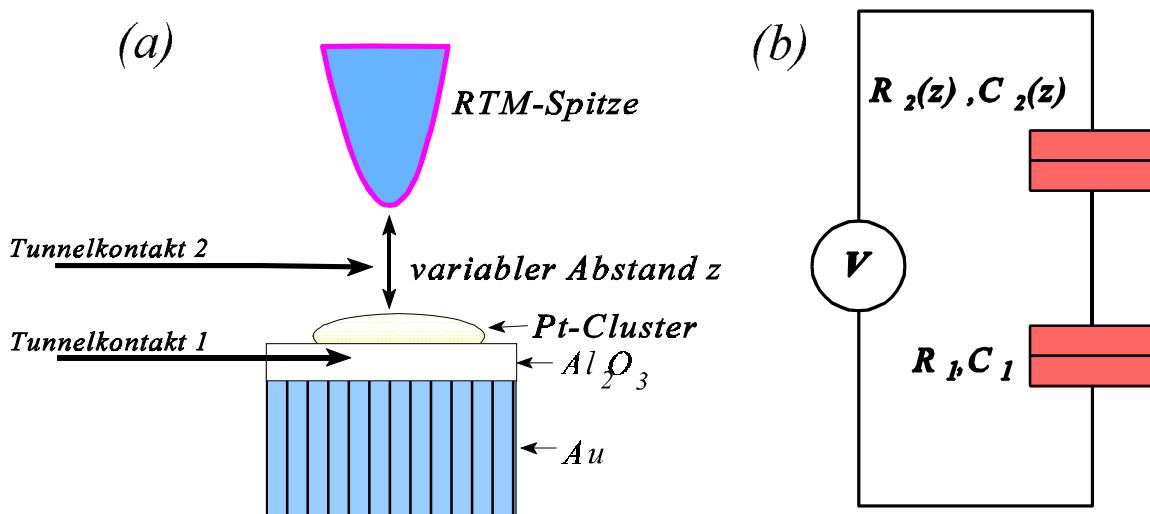


Abbildung 44: (a) Schematische Darstellung der Variablen-Abstands-Spektroskopie: Durch Annäherung der Spitze an den Cluster wird die Kapazität C_2 und der Tunnelwiderstand R_2 verändert. (b) Äquivalenter Stromkreis, gekennzeichnet durch die 4 Tunnelparameter C_1 , R_1 , C_2 , R_2 .

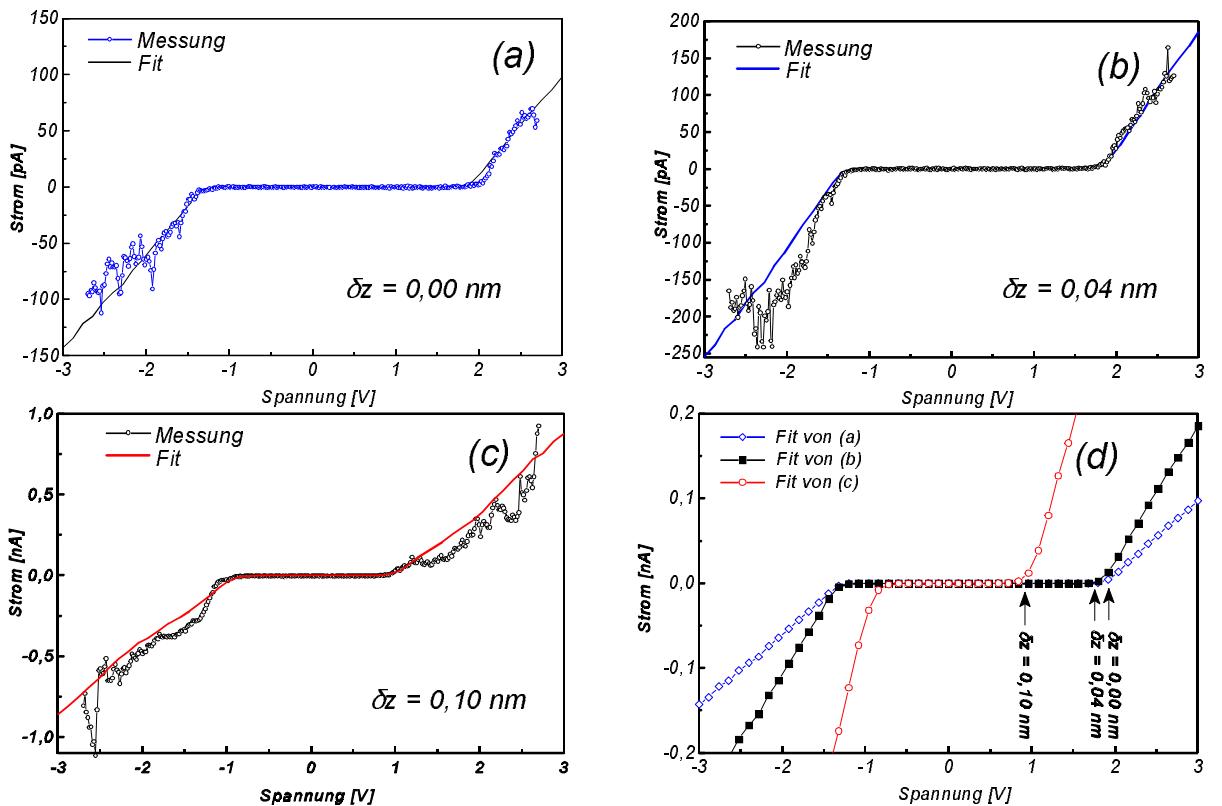


Abbildung 45: Variable-Abstands-Spektroskopie auf einem Pt-Cluster mit etwa 1,5 nm Durchmesser. Von (a) nach (c) ist die Spitze um den jeweils genannten Betrag δz angenähert worden. Zusätzlich ist zu jedem Spektrum ein Fit gemäß der orthodoxen Theorie dargestellt; die Fitparameter sind unten angegeben. (d) Zusammenstellung der Fits der Spektren (a) - (c).

Fitparameter						
Messkurve	δz	R_1	C_1	Q_0	R_2	C_2
(a)	0,00 nm	1 G Ω	$5 \cdot 10^{-20} F$	0,09 e	9,1 G Ω	$0,9 \cdot 10^{-20} F$
(b)	0,04 nm	1 G Ω	$5 \cdot 10^{-20} F$	0,08 e	4 G Ω	$2 \cdot 10^{-20} F$
(c)	0,10 nm	1 G Ω	$5 \cdot 10^{-20} F$	-0,18 e	1 G Ω	$5,5 \cdot 10^{-20} F$

Im folgenden werden die drei, in Abb.45 dargestellten I(V)-Kennlinien behandelt, die mit unterschiedlichen Abständen an derselben Stelle auf einem Cluster aufgenommen worden sind. Kennlinien auf diesem Cluster ergaben Energiefüllen von bis zu 2 eV. Ausgehend von dem Abstand, der sich durch die Wahl der Tunnelparameter ($V_T = -2,8$ V, $I_T = 100$ pA) einstellt, wurde der Abstand um $\delta z = 0,04$ nm und $\delta z = 0,1$ nm verkleinert, und die resultierenden I(V)-Kennlinien, abgebildet in den Abbildungen 45(a) - (d), aufgezeichnet. Zu jedem Spektrum ist ferner ein Fit an einen Doppelkontakt nach der orthodoxen Theorie eingetragen. Die Fitparameter sind in der Legende von Abb.45 mit angegeben. In Abb.45(d) sind die Ergebnisse der Anpassung zusammengestellt, und hier ist ganz deutlich demonstriert, daß die auftretende Energiefüllung vom Abstand abhängig ist. Mit abnehmenden Abstand reduziert sich die beobachtbare Energiefüllung von ca. 1,8 eV auf ca. 0,9 eV. Mit Verringerung des Abstandes wächst die Kapazität C_2 des Tunnelkontakte und der Widerstand R_2 sinkt. Wie erwartet, lassen sich die Kennlinien durch

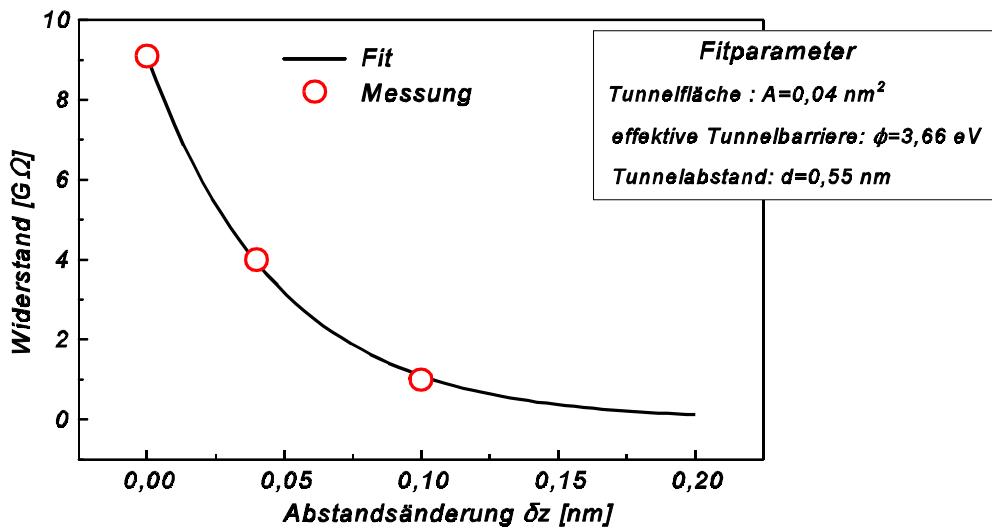


Abbildung 46: Anpassung des Tunnelstromgesetzes an die in Abb. 45 ermittelten Tunnelwiderstände R_2 .

Parametervariation eines Tunnelkontakte anpassen; R_1 und C_1 bleiben konstant, da sie durch die Abstandsänderung der Spitze nicht beeinflußt werden. Die Parameter des zweiten Tunnelkontakte ändern sich, wie in Abb. 45 dokumentiert ist. Hierbei verifiziert sich auch die Regel, daß sich der Tunnelstrom bei einer Abstandsänderung um 0,1 nm um eine Größenordnung ändert. Wenn man die ermittelten Widerstände R_2 und deren Abstandsabhängigkeit an ein einfaches Tunnelstromgesetz der Form

$$J(\delta z) = \left(3 \times 10^{10} \frac{\sqrt{\phi}}{d - \delta z} \exp(-(d - \delta z)\sqrt{\phi}) \right) \times V \quad \left[\frac{A}{cm^2} \right] \quad (37)$$

anpaßt, wobei ϕ in eV und d in Ångström einzusetzen sind, so erhält man die in Abb. 46 gezeigte Abhängigkeit. Hierbei ergeben sich mit $\phi = 3,66$ eV und $d = 0,55$ nm durchaus vernünftige Werte für die effektive Tunnelbarriere und den Tunnelabstand. Ein Versuch der Anpassung der Kapazitätswerte C_2 nach dem $1/d$ -Gesetz eines Plattenkondensators bringt nicht den erhofften Erfolg, da sich zu kleine Werte für die beteiligten Flächen und Abstände ergeben. Dabei kommt man erneut zu der Frage, wie sich denn die Kapazität eines Tunnelkontakte bestimmt und welche Abstandsabhängigkeiten gültig sind. Dieser Frage wird im nächsten Kapitel nachgegangen.

Die Tendenz der beobachteten Energielücke, sich mit abnehmendem Abstand zu vermindern, ist im gezeigten Beispiel deutlich erkennbar. Die hier gezeigten Spektren sind ungeglättete Einzelspektren und somit nicht über mehrere Spektren gemittelt. Bei Spannungen größer als die Energielücke ergeben sich deutliche Nichtlinearitäten in der Kennlinie, deren Ursache nicht auf Hintergrundrauschen, verursacht etwa durch Schwingungseinkopplung, zurückzuführen sind. Hier handelt es sich wahrscheinlich um Umladungen von Störstellen im Oxid, die zu einer oszillierenden Hintergrundladung Q_0 führen. Desweitern können Zustandsdichte-Effekte, wie sie im vorherigen Kapiteln bereits diskutiert wurden, in Verbindung mit Chaos und Elektron-Elektron-Wechselwirkung eine wichtige Rolle spielen [79-84, 128].

Zusammenfassend ergibt sich, daß die Variable-Abstands-Spektroskopie eine relativ zuverlässige Methode ist, um Coulomb-Blockade-Effekte von reinen Zustandsdichte-Effekten unterscheiden zu können.

6.5 Kapazitäten in kleinen Tunnelkontakte

Da, im Gegensatz zu den Tunnelwiderständen, die Eigenheiten von kleinen (Tunnel)-Kapazitäten weit weniger erforscht und bekannt sind, soll hier ein kleiner Ausblick auf diese Problematik gegeben werden. Eine aktuelle Übersicht über den Status von Tunnelkapazitäten ist den Artikeln von *Kurokawa et al.*[129] und *Büttiker et al.*[130-132] zu entnehmen.

Büttiker und Mitarbeiter haben in den letzten Jahren intensive theoretische Analysen von mesoskopischen Kapazitäten angestellt. Als wesentliches Ergebnis lässt sich dabei festhalten, daß die mesoskopische Kapazität C nicht nur von der geometrischen Kapazität C_{geo}, sondern auch von der Zustandsdichte der Elektroden abhängt. Die Gesamtkapazität ergibt sich dabei zu $C^{-1} = C_{geo}^{-1} + D_1^{-1} + D_2^{-1}$, wobei die Abhängigkeit von der Zustandsdichte N(E) der beiden Elektroden gegeben ist durch $D_k = e^2 dN_k(E)/dE$. Die Abweichung vom "Lehrbuch"-Ergebnis röhrt daher, daß dort immer angenommen wird, daß das elektrische Feld vollständig an der Oberfläche des Leiters abgeschirmt wird. In Wirklichkeit dringt das elektrische Feld etwas in den Leiter ein. Die Größenordnung ist dabei durch die Thomas-Fermi-Abschirmlänge gegeben. Diese kann sehr klein (0,2 nm) sein, wenn die Elektrode ein gut leitendes, 3-dimensionales Metall ist, aber auch groß werden im Vergleich zur Dimension der mesoskopischen Elektrode. Ein genügend kleiner Leiter kann ein äußeres elektrisches Feld fast überhaupt nicht abschirmen. Das Wesentliche an den Aussagen ist, daß jede Feldpenetration die Kapazität von einer geometrischen in eine elektrochemische ändert.

Büttiker konnte auch für den Fall eines einzigen Leitungskanals zeigen, daß die elektrochemische Kapazität mit der Reflexionswahrscheinlichkeit R der Elektronenwellenfunktion skalieren sollte [132]. Die Kapazität ergibt sich dabei zu $C = R/(C_{geo}^{-1} + D_1^{-1} + D_2^{-1})$. Da bei sich einem RTM die Reflexion wie $R \approx 1 - e^{-d}$ verhält, sollte auch die Kapazität bei kleinen Abständen d exponentiell skalieren.

Abschließend sollen noch die Arbeiten von *Lu et al.* [133] und *Wahlgren et al.* [134] erwähnt werden, die den Einfluß der geometrischen Kapazität untersucht haben und dabei teils gute Erfolge mit dem sogenannten *Horizont*-Modell gemacht haben. Dabei wird der Frage nachgegangen, welche effektive Kapazität ein tunnelndes Elektron "spürt". Das von *Nazarov* eingeführte *Horizont*-Modell schlägt vor, daß die relevante Tunnelzeit $\tau \approx \hbar/\Delta E$ sein sollte, wobei $\Delta E = \max(eV, k_B T)$ ist [124]. Nur der Teil der Kapazität sollte nun zur effektiven Kapazität beitragen, der innerhalb eines Horizonts von $I = c_0 / \sqrt{\epsilon_{eff}} \cdot \hbar / (eV)$ liegt, der durch die Tunnelzeit und die Lichtgeschwindigkeit c₀ gegeben ist. Die Kapazität wäre in diesem Bild auch noch spannungsabhängig.

6.6 Asymmetrische Tunnelkennlinien (Teil 2)

Wie schon im Kapitel 5.4 gezeigt, treten auch bei Pt-Clustern auf amorphem Al_2O_3 unsymmetrische Kennlinien auf. In Abb.47(a) ist ein $16 \times 16 \text{ nm}^2$ großer Ausschnitt einer RTM-Aufnahme von $0,5 \text{ nm}$ Pt auf ($1,5 \text{ nm}$ Al_2O_3)/ $\text{Au}(111)$ zu sehen. Mit den Buchstaben A bis D sind Cluster von ungefähr $3\text{-}4 \text{ nm}$ Durchmesser markiert, an denen I(V)-Spektroskopie betrieben wurde. Die zugehörigen Kennlinien sind in Abb.47(b) dargestellt. Ausgehend von den Tunnelparametern von $V_T = -2,8 \text{ V}$ und $I_T = 80 \text{ pA}$, ist die Substratspannung beim Spektroskopieren von negativen zu positiven Werten erhöht und der entsprechende Strom gemessen worden. Da sich nun wieder deutliche Coulomb-Treppen zeigen, könnte man zur Auswertung der Kurven die im Kapitel 5.3 hergeleiteten Formeln verwenden. Hier soll aber nur qualitativ festgehalten werden, daß sich für alle Cluster eine ungefähr gleich große Coulomb-Blockade ergibt. Das ist vernünftig, da auch im Topographiebild in Abb.47(a) die Cluster etwa gleich groß erscheinen. Der etwas kleinere, mit D bezeichnete Cluster hat zusammen mit seinem etwas kleinerem Durchmesser auch eine größere Energielücke. Wie man in Abb.47(b) erkennt, verlaufen, in grober Näherung, die Kurven im negativen Spannungsbereich alle gleich, wechselt die Spannung aber zum positiven Vorzeichen, so ergeben sich deutlich unterschiedliche Stromwerte.

Um eine mögliche Erklärung für das spannungsvorzeichenabhängige Verhalten zu finden, muß wieder, wie im Kapitel 5.4, der Weg der Elektronen durch das System der Tunnelkontakte gedanklich verfolgt werden. Bei negativer Substratspannung tunneln Elektronen vom Goldsubstrat durch die dünne Isolatorschicht auf die Pt-Cluster, und von dort weiter zur Tunnelspitze. Bei positiver Substratspannung tunneln die Elektronen von der Spitze über den Pt-Cluster in die Au-Schicht. Der Tunnelübergang zwischen Spalte und Cluster ist bei atomarer Tunnelspitze wohldefiniert, in dem Sinne, daß das Tunnel zwischen definierten Orbitalen der beteiligten Atome lokalisierbar ist. Ansonsten wäre es nicht möglich, atomare Auflösung an metallischen Oberflächen zu bekommen. Der Stromfluß findet hier in einem effektiven Stromkanal von etwa

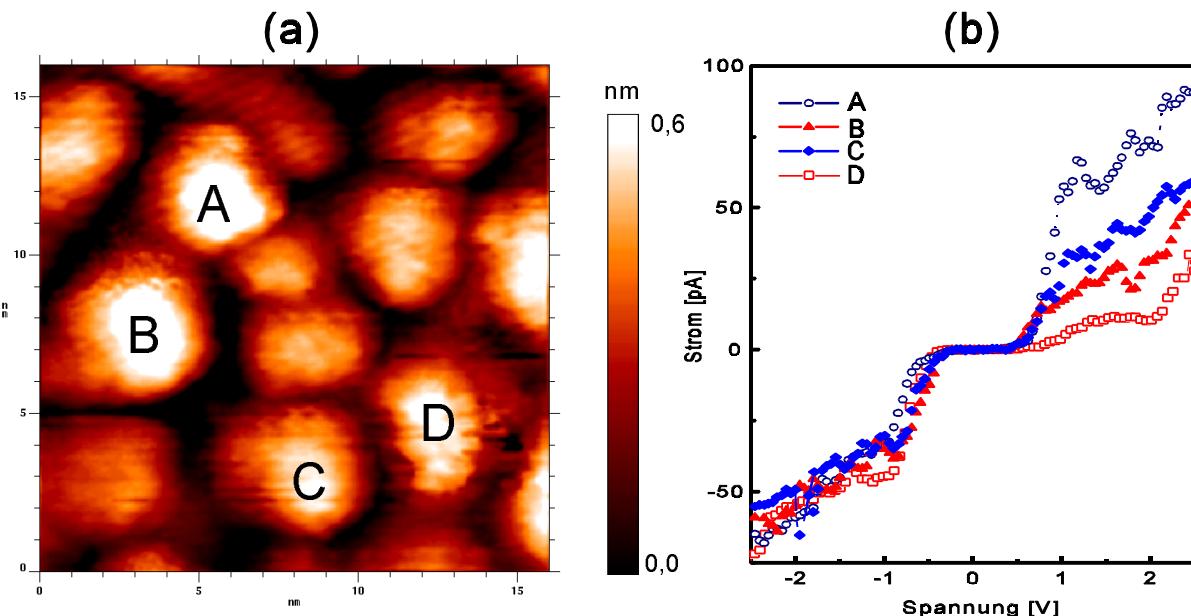


Abbildung 47: I(V)-Spektroskopie an Pt-Clustern auf ($1,5 \text{ nm}$ Al_2O_3)/ $\text{Au}(111)$. (a) $16 \times 16 \text{ nm}^2$ große RTM-Topographie der Cluster mit Bezeichnungen. (b) I(V)-Kennlinien zu den in (a) mit A, B, C und D bezeichneten Pt-Clustern.

0,2 nm Durchmesser statt. Auch die Tunnelkennlinie ist hier annähernd linear. Der Tunnelkontakt Spitz - Cluster kann also nicht dafür verantwortlich sein, daß es eine derartige Streuung der Stromwerte bei positiven Spannungen gibt. Betrachtet man den Tunnelkontakt Cluster - Goldschicht, so ergibt sich ein anderes Bild für die Anzahl der Leitungskanäle. Tunneln Elektronen vom Au-Substrat in den Cluster, so muß man bei der Betrachtung des Widerstandes, die Clusterfläche in atomar kleine Flächenstücke zerlegen, deren Strombeitrag sich dabei zu einem Gesamtstrom summiert [113, 114]. Diese Stromrichtung ist also dadurch ausgezeichnet, daß sie einen Widerstand durch Mittelung über mehrere vorhandene Leitungskanäle bestimmt, und so ein Widerstand durch Mittelwertbildung zustande kommt. Dadurch ergibt sich auch die relativ gute Übereinstimmung der Spektren bei den negativen Spannungswerten, da die beteiligten Flächen etwa gleich groß sind.

Anders ist es, wenn die Elektronen aus der Spitztunneln ($V > 0$). Die Pt-Cluster sind in Tunnelrichtung dünner als 1 nm und damit um ein Vielfaches kleiner als die mittlere freie Weglänge von heißen Elektronen. Diese beträgt bei Platin mindestens 5 nm [115]. Es ist also anzunehmen, daß die Elektronen den Cluster ballistisch ("heiß") durchqueren und nicht auf das Fermi-Niveau des Clusters relaxieren. Die Coulomb-Blockade ist eine bloße Funktion der Ladung und wirkt auch im Fall heißer Elektronen [84, 116]. Der Widerstand für diese ballistischen Elektronen wird dann durch den Transmissionskoeffizienten in dieser Richtung bestimmt, der natürlich verschieden ist von der gemittelten Transmission in der entgegengesetzten Richtung. Damit lassen sich die erhaltenen Kennlinien erklären [137].

Als weiteres Beispiel für asymmetrische Kennlinien werden nun Tunnelkennlinien, dargestellt in Abb.48, betrachtet, die auf Proben mit nicht stöchiometrischem Aluminiumoxid aufgenommen worden sind. Hier wurde bei der Deposition der Oxidschicht auf die Sauerstoffpartialdruckzugeabe verzichtet, und außerdem nicht mit UV-Licht und O_2 nachoxidiert. Es ist also hier davon auszugehen, daß es sich um eine relativ schlechte Oxidschicht mit geringer Barriereförderung handelt. Diese Kurven ähneln sehr denjenigen, die von Radojkovic *et al.* [23], Park *et al.* [117] und Jiang *et al.* [137] bei RTM-Beobachtungen von Metall-Clustern auf halbleitendem Material

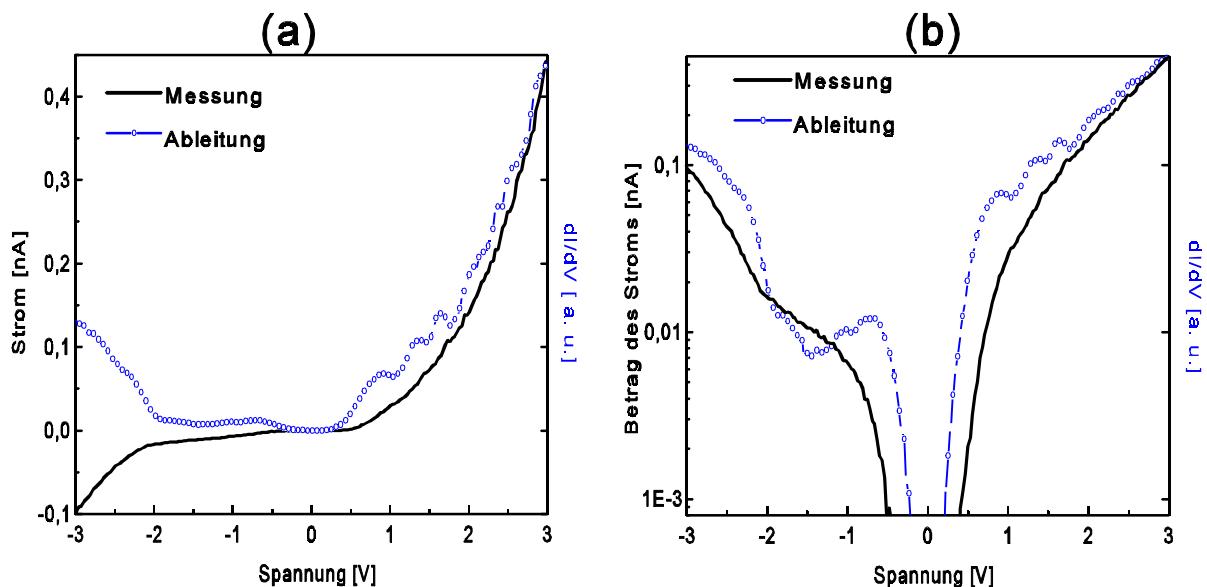


Abbildung 48: (a) $I(V)$ -Spektroskopie an Pt-Cluster auf $(2,2 \text{ nm } \text{Al}_x\text{O}_y)/\text{Au}(111)$. Gezeigt ist eine Mittelung über 16 einzelne Kurven zusammen mit ihrer numerischen Ableitung. (b) Dieselbe Messung wie in (a), in logarithmischer Darstellung.

beobachtet worden sind. Aus den Kennlinien kann man außer dem Blockadeverhalten und den Coulomb-Treppen, das Verhalten eines schlecht sperrenden Schottky-Kontakts äquivalent zu einem Metall-p-Halbleiter-Kontakt ablesen [118]. Bei positiver Probenspannung ist die Diode in Durchlaßrichtung gepolt und es erfolgt ein steiler Stromanstieg. Die Kapazität in Durchlaßrichtung ist durch die Entleerungsweite gegeben [118]. In Sperrrichtung gepolt ($V < 0$) sinkt die Kapazität mit zunehmender Sperrspannung, da die Entleerungsweite größer wird. Genau dieses Verhalten kann man hier in Abb.48 beobachten. Bei $V > 0$ sind die Perioden der Oszillationen $e/C_1 \approx 0,4$ V, und bei $V < 0$ aber mit $e/C_1 \approx 1,4$ V fast viermal so groß. Diese Interpretation ist aber vorsichtig zu bewerten, da bei so dünnen Halbleitern der ganze Halbleiter entleert sein und somit einfach als Tunnelbarriere wirken sollte.

Eine weitere, mögliche Erklärung für die unterschiedlichen Perioden bietet ein von *Korotkov & Nazarov* [79] vorgeschlagenes Modell an, bei dem das Auftreten von konventionellen Coulomb-Treppen unterdrückt wird und neuartige Oszillationen mit einer anderen Periode auftreten sollten. Maßgebend ist dabei, daß die I(V)-Kurve eines Tunnelkontakte durch eine relativ niedrige Tunnelbarriere ($\phi \approx E_C$) hochgradig nichtlinear wird. Sie analysierten dabei den Doppelkontakt anhand der Tunnelzeiten τ_i für den jeweiligen Tunnelkontakt. Die Tunnelzeiten entsprechen in einer WKB-Näherung dem Wert $\tau_i \approx \sqrt{m/(2\phi_i)} d_i$. Bei kleiner Barrierenhöhe ϕ_i und großer Barrierendicke d_i kann diese Tunnelzeit dann so groß werden, daß sie bei Coulomb-Effekten eine Rolle spielen können. Weiterhin wurde bei *Korotkov & Nazarov* als notwendiges Kriterium für diesen Effekt die Bedingung $E_C \tau / \hbar \gg 1$ angegeben. Bei einer effektiven Tunnelbarriere von $\phi = 1$ eV und einer Barrierendicke von $d = 2,2$ nm, ergibt sich für die Coulomb-Energie in der Ungleichung $E_C > 168$ meV. Abb.48(b) bestätigt ein E_C von mindestens 230 meV, so daß die Bedingung für das Auftreten dieses Effektes gegeben ist. In Abb.49(a) sind die theoretisch berechneten, logarithmischen Ableitungen bei unterschiedlichen Bedingungen für $E_C \tau / \hbar$ gezeigt. Dem gegenübergestellt ist in Abb.49(b) die logarithmische Ableitung der in Abb.48 gezeigten Meßkurve. Man sieht qualitativ eine gute Übereinstimmung. Eine detailliertere Analyse würde eine genaue Ermittlung der Tunnelzeiten erfordern und wird deshalb an dieser Stelle nicht weiter verfolgt.

Diese Ausführungen können nur bedingt die gemessenen Kennlinien erklären und sollen vor allem die Komplexität des untersuchten Systems veranschaulichen, bei dem sich mehrerer Effekte überlagern.

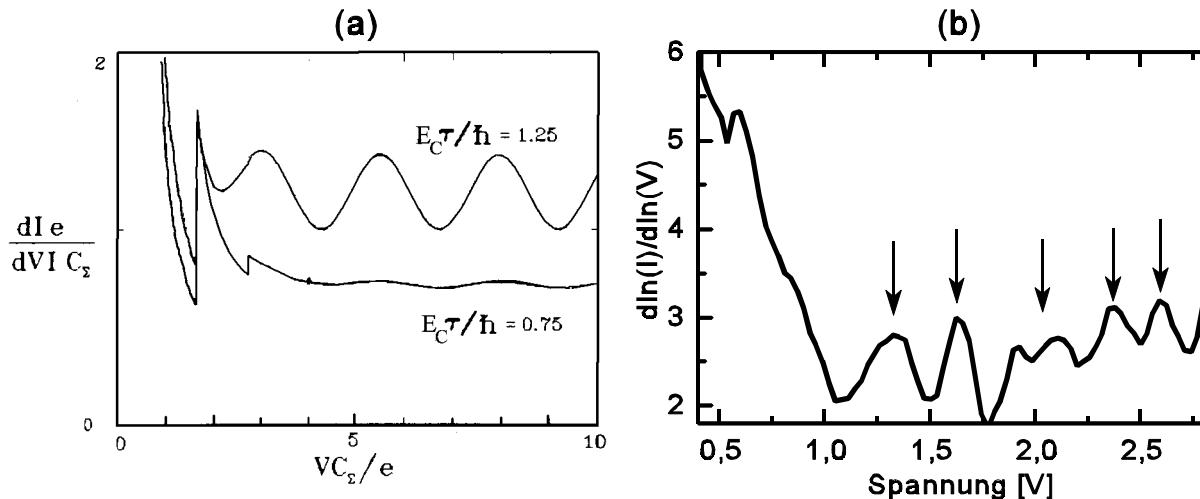


Abbildung 49: (a) Von Korotkov & Nazarov [79] berechnete I(V)-Kennlinien in Abhängigkeit von $E_C \tau / \hbar$. (b) logarithmische Ableitung der Meßkurve in Abb.48. Man erkennt deutliche Oszillationen.

6.7 Formänderung der Pt-Cluster durch Temperi

Wünschenswert für die Untersuchungen wäre es, gezielt die Größe der hergestellten Cluster verändern zu können. Da die Coulomb-Blockade mit der Dimension skaliert, ist es im allgemeinen nur sinnvoll, kleinere Cluster herzustellen und die Abstände zwischen ihnen zu kontrollieren.

Das Wachstum der Pt-Cluster auf der dünnen Al₂O₃-Schicht lässt aufgrund der hohen Keimdichte auf eine starke Wechselwirkung mit dem Substrat schließen. Diese Wechselwirkung könnte durch Änderung der Substrattemperatur beim Aufdampfen oder nach dem Aufdampfen verändert werden. Beides wurde in dieser Arbeit verfolgt. Zum einen wurde Platin auf ein auf 80 K gekühltes Substrat aufgebracht. Zum anderen wurden die bei 300 K hergestellten Proben bei bis zu 600 K getempert. Ein Aufbringen der Cluster auf ein geheiztes Substrat ist dabei nicht sinnvoll, da sich dann nur größere Cluster ergeben.

Wie erwartet, ergab sich aufgrund der eingeschränkten Oberflächendiffusion für die bei 80 K präparierten Cluster mit ca. 2 nm ein geringerer Durchmesser als bei den bei 300 K hergestellten. Es zeigte sich aber, daß diese Größe nicht stabil gegenüber einer Erwärmung auf Raumtemperatur war. Die Untersuchungen erfolgten, indem das noch 80 K kalte Probenplättchen aus der Präparationskammer in das RTM transportiert wurde. Dort wurde dann bei der sich langsam erwärmenden Probe die strukturellen Eigenschaften untersucht. Dies ist aufgrund der thermisch induzierten Drift, verursacht durch den Wärmeaustausch zwischen der kalten Probenplatte und der Probenhalterung des RTM, ein schwieriges Unterfangen. Da aber kein Tieftemperatur-RTM zur Verfügung stand, war das die einzige Möglichkeit, die Struktur der aufgedampften Pt-Cluster bei tiefen Temperaturen zu untersuchen. Die dabei beobachtete Instabilität der erzeugten Clustergröße bei einer Erwärmung auf 300 K wurde auch schon in früheren Arbeiten zu granulären Metallschichten berichtet [1].

Eine andere Möglichkeit, die Form der Pt-Cluster zu ändern, ist das Temperi bei erhöhter Temperatur. Dabei wird die Strukturgröße nicht bei erhöhter Temperatur untersucht, sondern erst nach dem Tempervorgang, wenn die Probe wieder auf Raumtemperatur abgekühlt ist. Beobachtbare Veränderungen traten bei einer durchschnittlichen Temperdauer von 12 Stunden nur bei Temperaturen über 600 K auf, was konsistent mit Beobachtungen aus der Literatur ist [45]. Nach einem Tempervorgang bei 600 K ist in den RTM-Aufnahmen eine deutliche Zunahme der Rauigkeit zu beobachten. Beträgt bei der ungetemperten Probe die maximale Korrugation etwa 0,7 nm, so erhöhte sich bei der getemperten Probe dieser Wert auf bis zu 1,3 nm. Anschaulich kann man sich dabei vorstellen, daß das Platin bei erhöhter Temperatur koaguliert. Dabei wandelt sich die anfänglich flache, pfannkuchenartige Form in eine mehr kugelförmige um. Im Prinzip kann man aber dabei nicht ausschließen, daß es auch zu erhöhten Reaktionen zwischen der Al₂O₃-Schicht und dem Platin kommt. Im folgenden wird aber angenommen, daß sich nur die Form der Pt-Cluster ändert - eine Annahme, die durch Angaben in der Literatur gestützt wird [45,119], wo von einer Koagulation des Platins berichtet wird.

Die veränderte Form hat nun Auswirkungen auf die Spektroskopie, wie im folgenden anhand von Abb.50 gezeigt wird. Hier ist ein Ausschnitt einer Probe mit 0,6 nm Pt auf (1,8 nm Al₂O₃)/Au(111) zu sehen, die 14 h lang bei 600 K getempert worden ist. Vor dem Temperi zeigte diese Probe nur an wenigen Stellen Coulomb-Blockade und ansonsten ein fast lineares Verhalten in den Kennlinien. Das wird darauf zurückgeführt, daß die Cluster durch die etwas zuviel aufgedampfte Pt-Menge zu stark koppeln, und somit die effektive Kapazität vergrößert wird.

Nach dem Temperiern waren neben der erhöhten Korrugation, auch ausgeprägte Coulomb-Effekte zu beobachten. In den bisher gezeigten Fällen war es nicht möglich, den Ort zwischen den Clustern spektroskopisch zu untersuchen, da die Cluster relativ zum Spitzenradius zu dicht gepackt waren und man somit immer über einen der Cluster tunnelte. Hier aber, bei den getemperten Proben, wurde der Abstand zwischen den Clustern vergrößert, so daß an manchen Stellen die Tunnelspitze Zugang zum Al_2O_3 -Substrat hatte. Ein Beispiel dafür ist in Abb. 50 zu sehen, wo von links nach rechts, entlang einer Linie, Kennlinien an den mit Pfeilen bezeichneten Orten aufgenommen wurden. Die Kurven (a) und (b), aufgenommen auf einem Partikel, zeigen Blockadeeffekte, während am Ort (c) zwischen den Partikeln die Coulomb-Blockade verschwindet und sich eine annähernd lineare Kennlinie ergibt. An der nächsten Stelle (d), wiederum auf einem Cluster aufgenommen, zeigt sich wieder deutliches Blockadeverhalten. Das in diesem Beispiel gezeigte Verhalten, konnte an vielen Stellen beobachtet werden.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, daß sich durch Temperiern bei etwa 600 K die Struktur der

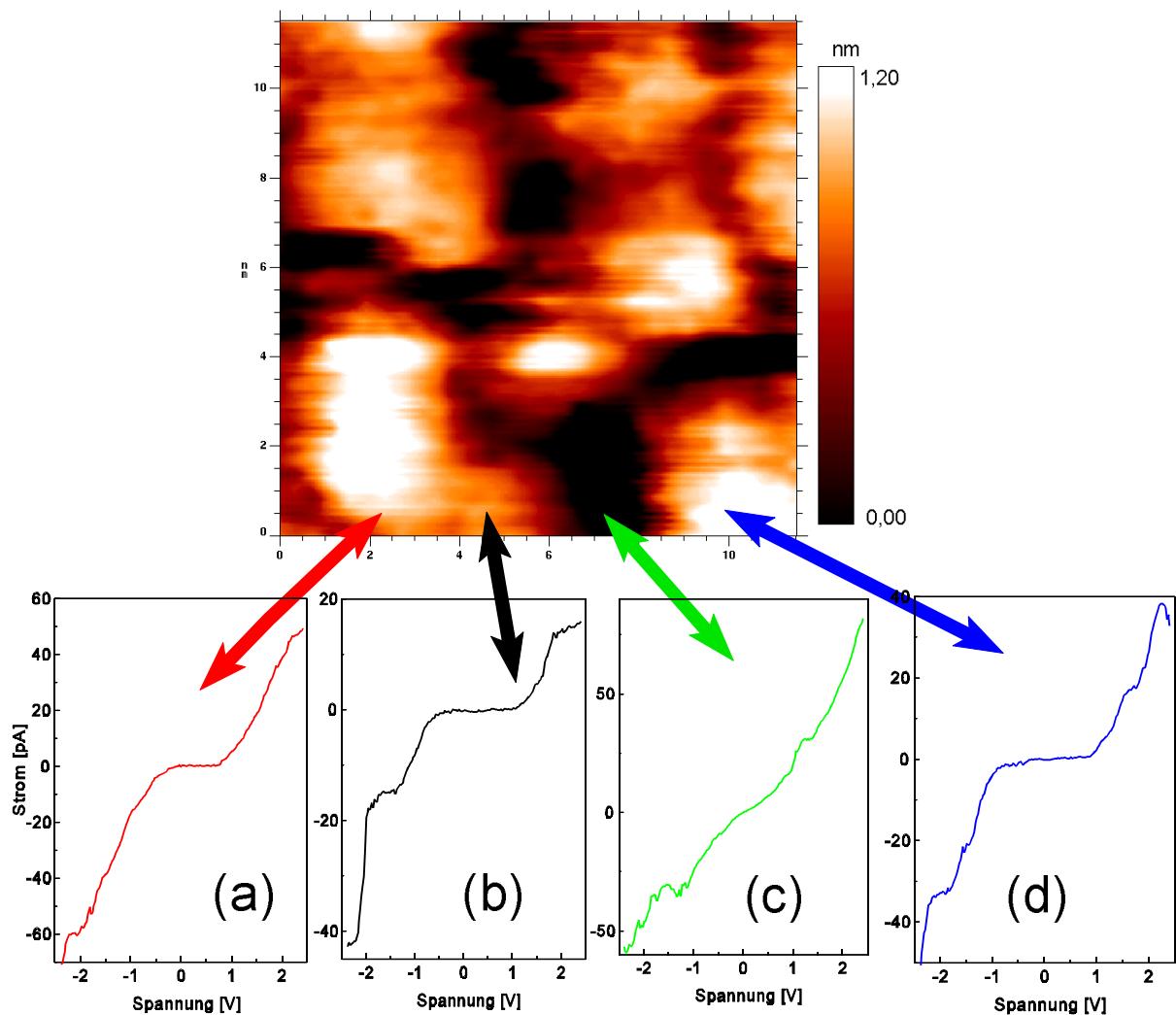


Abbildung 50: $12 \times 12 \text{ nm}^2$ große RTM-Aufnahme einer Probe mit $0,6 \text{ nm}$ Pt auf $(1,8 \text{ nm}) \text{Al}_2\text{O}_3/\text{Au}(111)$, die 14 h lang bei 600 K getempert worden ist. Gezeigt sind außerdem ortssabhängige $I(V)$ -Kennlinien, die entlang einer Linie an den mit Pfeilen markierten Stellen aufgenommen worden sind. Am Ort (c) zwischen den Clustern verschwindet die Coulomb-Blockade.

Cluster verändern läßt und sich auch der Abstand zwischen den Clustern vergrößern läßt, wodurch die Kopplung der Cluster untereinander beeinflußt werden kann.

6.8 Status der Literatur und Zusammenfassung

Als Hoffnungsträger einer zukünftigen Nano-Elektronik hat das Thema Coulomb-Blockade mittlerweile weltweit zu Aktivitäten angeregt, so daß zu dieser Thematik fast wöchentlich neue Ergebnisse z. B. in *Applied Physics Letters* veröffentlicht werden [46,51,52,54,57,58].

Coulomb-Blockade bei Raumtemperatur in RTM-Experimenten wurde dabei von *Radojkovic et al.* [23], *Park et al.* [117], *Dorogi et al.* [31,136] und *Porath et al.* [32,33] demonstriert. Vom letzteren sind an C₆₀-Molekülen Blockaden von ca. 0,7 eV allerdings bei 4.2 K gemessen worden, was zu den bislang höchsten Werten zählt, die je veröffentlicht wurden.

Für das in der vorliegenden Arbeit untersuchte Material Platin, sind vor allem die Arbeiten von *van Kempen et al.* [24-26] interessant, da hier ligandenstabilisierte Pt-Cluster Pt₃₀₉Phen₃₆O₃₀ untersucht worden sind - allerdings bei 4,2 Kelvin. Diese Cluster sind kugelförmig und haben einen ungefähren Durchmesser von ca. 2 nm. An ihnen wurden Blockadewerte von 50-400 meV und Quanten-Size-Effekte von bis zu 50 meV nachgewiesen. Pionierarbeit bei der Messung von diskreten Quantenzuständen in Al-Clustern mit einem Durchmesser < 10 nm wurde kürzlich in den Gruppen von *Ralph & Tinkham* [47-50] geleistet, denen es gelang derartige Cluster mit Elektroden zu verbinden.

In diesem Teil der Arbeit wurden Pt-Cluster auf einer atomar flachen Au-Oberfläche, die mit einer ca. 1 nm dünnen Al₂O₃-Schicht bedampft war abgeschieden. Das auf einer Skala von 100 nm sehr flache Au-Substrat erlaubt dabei im Gegensatz zu den Untersuchungen auf Al-Schichten das einfache Auffinden der Cluster. Dafür mußte aber als Tunnelbarriere eine künstliche Al₂O₃-Schicht aufgebracht werden. ESCA-Analysen und RTM-Spektroskopie bestätigten dabei die hohe Qualität des erhaltenen Oxids. Die darauf abgeschiedenen Pt-Cluster haben einen Durchmesser von 3-4 nm, wenn man die Faltung der Spitzengeometrie mit der Clustergeometrie berücksichtigt. Coulomb-Blockade ergab sich in diesem System bei allen untersuchten Proben, solange die aufgedampfte Pt-Menge einen nominelle Dicke von 0,6 nm nicht überschritt. Bei größerer Aufdampfmenge koppeln die Pt-Cluster zu stark untereinander und die Coulomb-Blockade verschwindet. Die erhaltenen Werte von 0,5-1,7 Volt für die Coulomb-Blockade zählen zu den größten, die bisher berichtet worden sind. Zur Unterscheidung von Zustandsdichte-Effekten wurde die Variable-Abstands-Spektroskopie implementiert, mit der es im Prinzip möglich ist, die Abstandsabhängigkeit der Kapazität zu studieren. Die erhaltenen I(V)-Kennlinien zeigen oft eine Abhängigkeit vom Vorzeichen der Spannung, was auf unsymmetrische Tunnelbarrieren und den speziellen Weg der tunnelnden Elektronen zurückgeführt werden kann. Durch Temvern konnte die Form der Pt-Cluster und der Abstand der Cluster zueinander verändert werden.

7. Zweidimensionale Arrays von Pt-Clustern

In den vorangegangenen Kapiteln wurden die Eigenschaften von einzelnen Pt-Clustern mittels RTM untersucht. Dabei wurde auch festgestellt, daß die Cluster untereinander koppeln. Die Herstellung von Pt-Clustern mit großer Coulomb-Blockade ist vor allem dann sinnvoll, wenn es gelingt diese kleinen Metallpartikel in einem Bauelement zu kontaktieren, um sie mit der "äußeren" Welt verbinden zu können. Die Kontaktierung mit der Tunnelspitze eines RTM ist sehr aufwendig, zeitlich instabil und für praktische Anwendungen irrelevant. Andererseits gibt es bereits Ansätze, entweder gezielt Arrays durch Nanolithografie herzustellen [53, 56, 59, 60, 64, 72-74], oder aber natürliche Potentialfluktuationen in einem dünnen etwa 100 nm breiten "Draht" aus metallischem oder halbleitendem Material auszunutzen [57, 64-66, 68-71], um Einzel-Elektron-Effekte zu untersuchen. Deshalb wurde in dieser Arbeit der Versuch unternommen, die Pt-Cluster als selbstorganisiertes Array zwischen zwei mikrostrukturierte Kontakte abzuscheiden. Aufgrund der Größe der Pt-Cluster wird dabei erwartet, daß man auch hier Coulomb-Blockade bei Raumtemperatur erwarten kann. Die schematische Anordnung ist in Abb.51 gezeigt. Bei angelegter Spannung V_{Bias} tunneln Elektronen von der Kontaktelektrode, in Abb.51 mit *drain* bezeichnet, über das Array aus Pt-Cluster zur *source*-Kontaktelektrode. Der Stromfluß findet jetzt *lateral* statt, im Gegensatz zu den vorherigen RTM-Experimenten. Laterale Kopplung der Cluster ist hier erwünscht und erforderlich, damit ein Stromfluß stattfinden kann. Idealerweise sollte der Stromfluß durch Anlegen einer Kontrollspannung V_{Gate} verändert werden können, so daß sich eine Art Transistor ergibt. Das Potential der Pt-Inseln wird dabei, wie in Abb.51 gezeigt, über das Si/SiO₂-Substrat durch die angelegte Spannung V_{Gate} kapazitiv verändert.

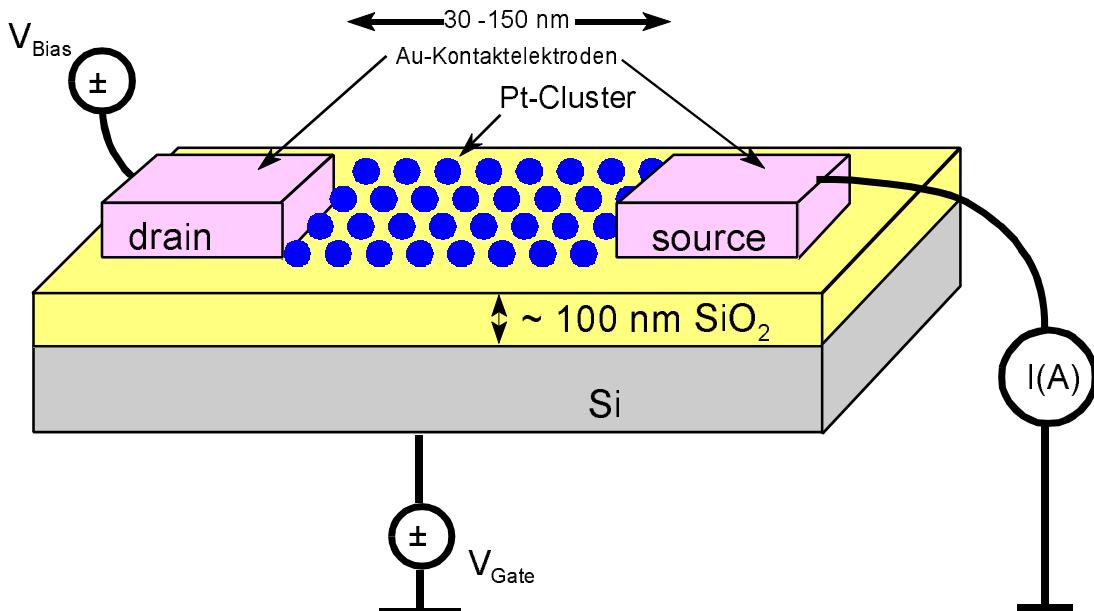


Abbildung 51: Schematische Anordnung zur $I(V)$ -Messung von zweidimensionalen Pt-Cluster-Arrays. Die Pt-Cluster werden zwischen zwei mikrostrukturierte Kontaktelektroden deponiert, welche, isoliert durch eine ca. 100 nm dicke SiO₂-Schicht, auf einem Si-Substrat durch Elektronenstrahllithografie hergestellt werden. Das Si-Substrat liegt entweder auf Masse $V_{\text{Gate}} = 0$ oder kann zur kapazitiven Einkopplung verwendet werden ($V_{\text{Gate}} \neq 0$).

7.1 Der Stromfluß in ungeordneten Arrays

Wie in den Kapiteln 5 und 6 schon gezeigt wurde, sind die selbstorganisiert wachsenden Pt-Cluster nicht regelmäßig auf einem Gitter angeordnet. Außerdem kann man davon ausgehen, daß die Parameter der Tunnelkontakte, R und C , in einem Array variieren. Die Frage ist, ob diese Unordnung der Tunnelparameter die Blockadeeffekte in einem Array zerstören können.

Um dieser Frage nachzugehen, wird der Stromfluß durch ein 5×5 -Array, wie in Abb.52 gezeigt, mit Hilfe einer Monte-Carlo-Simulation mit dem Program SIMON1.1 untersucht. Die Simulation größerer Arrays würde zuviel Rechenzeit brauchen und wäre eine Arbeit für sich [75, 138]. Das Array wird über eine 4-Nächste-Nachbarn-Kopplung dargestellt. Unordnung wird in diesem System durch eine zufällige, gleichmäßige Verteilung der Kapazitäten und Widerstände, wie sie in Abb.52 angegeben ist, realisiert. Zusätzlich wird eine zufällige, gleichmäßig verteilte Hintergrundladung Q_{io} zugelassen. Die Temperatur ist 290 K und die Kapazitäten sind an die im Kapitel 5 ermittelten Werte angelehnt. Als Gatekapazität wird mit $C_{\text{oi}} = 1 \cdot 10^{-20} \text{ F}$ ein Wert angenommen, der wie im Experiment eine wesentlich kleinere Kapazität als die Kopplungskapazität der Pt-Cluster $C_i = 2 \cdot 10^{-19} \text{ F}$ besitzt.

In Abb.53 sind die entsprechenden Ergebnisse der Simulation dargestellt. Man erkennt, daß auch bei dieser 10%-igen Unordnung in den Tunnelparametern in einem Spannungsbereich von $|V| < 0,5$ Volt die Leitfähigkeit des Arrays um mindestens einen Faktor 10 unterdrückt ist. Legt man eine Kontrollspannung $V_{\text{Gate}} = 8 \text{ V} \approx e/(2C_0)$ an, so kann man den Stromfluß in diesem Bereich, wie in Abb.53(a) gezeigt, erhöhen. Der differentielle Widerstand wird dadurch kleiner. Der

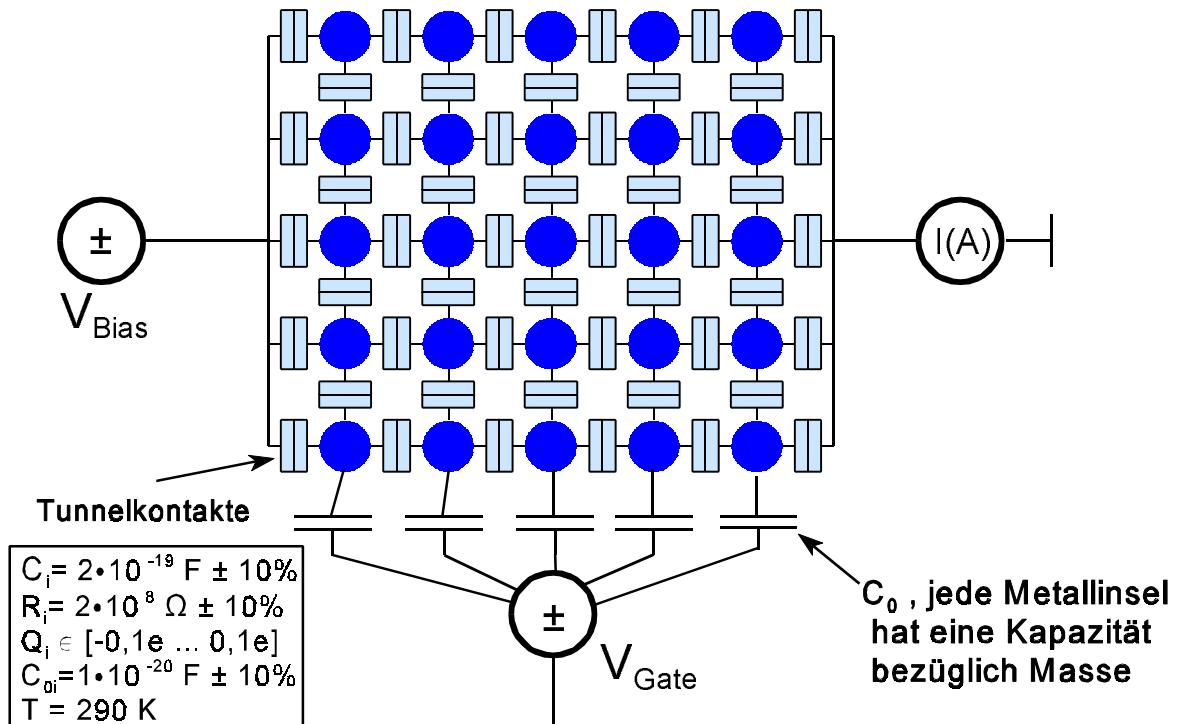


Abbildung 52: 5×5 -Array als Modell für die Simulation des Stromflusses durch ein ungeordnetes Array. Jede Metallinsel hat auch eine Kapazität C_0 zum Substrat, wobei übersichtshalber nur 5 Kondensatoren explizit eingezeichnet sind. Die Unordnung wird durch die angegebene, gleichmäßige Verteilung der Kapazitäten, Widerstände und Hintergrundladungen realisiert.

Einfluß der Kontrollspannung V_{Gate} auf den Stromfluß bei verschiedenen Biasspannungen V_{Bias} ist in Abb.53(b) gezeigt. Der größte Durchgriff $dI_{\max}/dV_{\text{Gate}}$ ergibt sich dabei, solange $|V| < 1 \text{ V}$ ist. Das ist gerade der Bereich in dem in der I(V)-Kurve die Coulomb-Blockade vorherrscht.

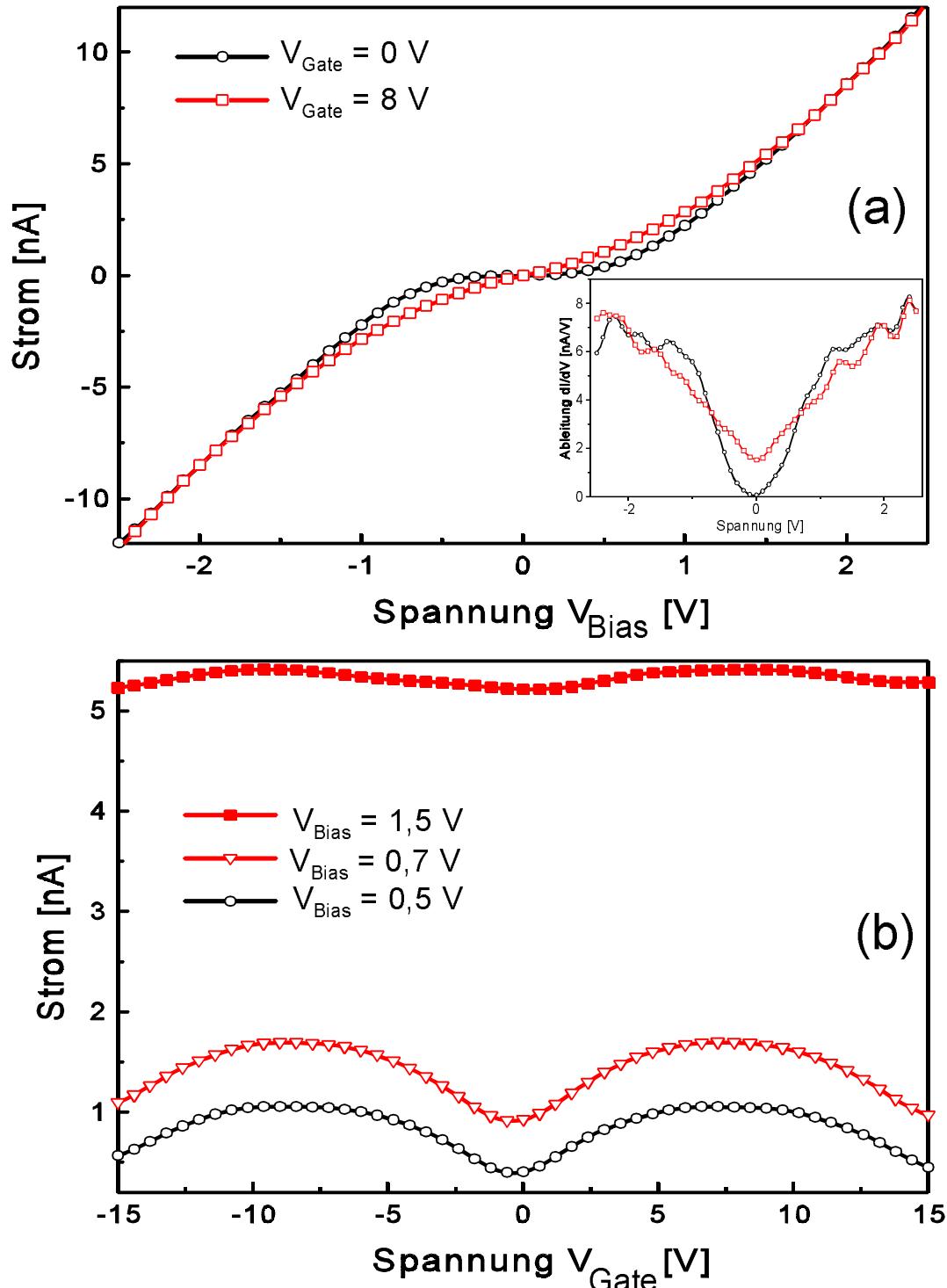


Abbildung 53: Ergebnisse der Monte-Carlo-Simulation des Stromflusses des in Abb.52 erklärten 5x5-Arrays. (a) $I(V_{\text{Bias}})$ -Kurven für unterschiedliche Kontrollspannungen: Abhängig von V_{Gate} lässt sich die Leitfähigkeit des Arrays steuern. Im Insert ist die zugehörige Leitfähigkeit dargestellt. (b) $I(V_{\text{Gate}})$ -Kennlinien bei unterschiedlicher Biasspannungen: Nur in der Nähe der Blockade $|V_{\text{Bias}}| < 1 \text{ V}$ lässt sich der Stromfluß merkbar verändern.

Das Ergebnis ist nahezu unabhängig von der speziellen Realisierung der Unordnung bei einer Variation der Parameter um 10%. Variiert man die Kapazitäten um 20 %, so tritt teilweise eine Erhöhung des Durchgriffes auf. Das Ergebnis hängt dabei auch von der Anordnung der variierten Tunnelkontakte ab. Das ist verständlich, wenn man bedenkt, daß eine ungünstige Anordnung, das Array kurzschließen kann. Des weiteren ist die Ausdehnung des durch eine Elementarladung erzeugten Solitons ungefähr durch $\lambda = \sqrt{C/C_0} \approx 4$ gegeben, was in dem betrachteten Falle die Ausdehnung des ganzen Arrays ist. In einem größeren Array können solche Kurzschlüsse von den Tunnelkontakten der Umgebung wieder kompensiert werden.

Größere, 128×128 Arrays wurden intensiv numerisch untersucht von *Middleton & Wingreen* [75]. Unordnung wurde aber von diesen Autoren nur durch eine Variation der Hintergrundladungen eingeführt, wobei sie vor allem den Fall $\lambda = \sqrt{C/C_0} < 1$ betrachteten. Wie in Abb.54 gezeigt, dokumentierten sie dabei auch den Weg der Elektronen durch solch eine Zufallspotentiallandschaft. Reicht die angelegte Spannung gerade aus, um einen Strom durch das Array zu erzwingen, ergibt sich nur ein Strompfad mit wenigen oder gar keinen Verzweigungen (Abb.54(a)). Bei höheren Spannungen bilden sich mehrere Strompfade aus, die sich auch untereinander verzweigen (Abb.54(b)). *Middleton & Jha* haben diese Untersuchungen mittlerweile auch auf variierende Kapazitäten ausgedehnt, aber die Ergebnisse liegen zur Zeit noch nicht in veröffentlichter Form vor [139].

Zusammenfassend kann man feststellen, daß sich bei moderater Unordnung der Tunnelparameter R und C ein Array auf Basis der orthodoxen Theorie ähnlich wie ein Einzel-Elektron-Transistor verhält und man durch Anlegen einer Kontrollspannung den Strom durch das Array steuern kann.

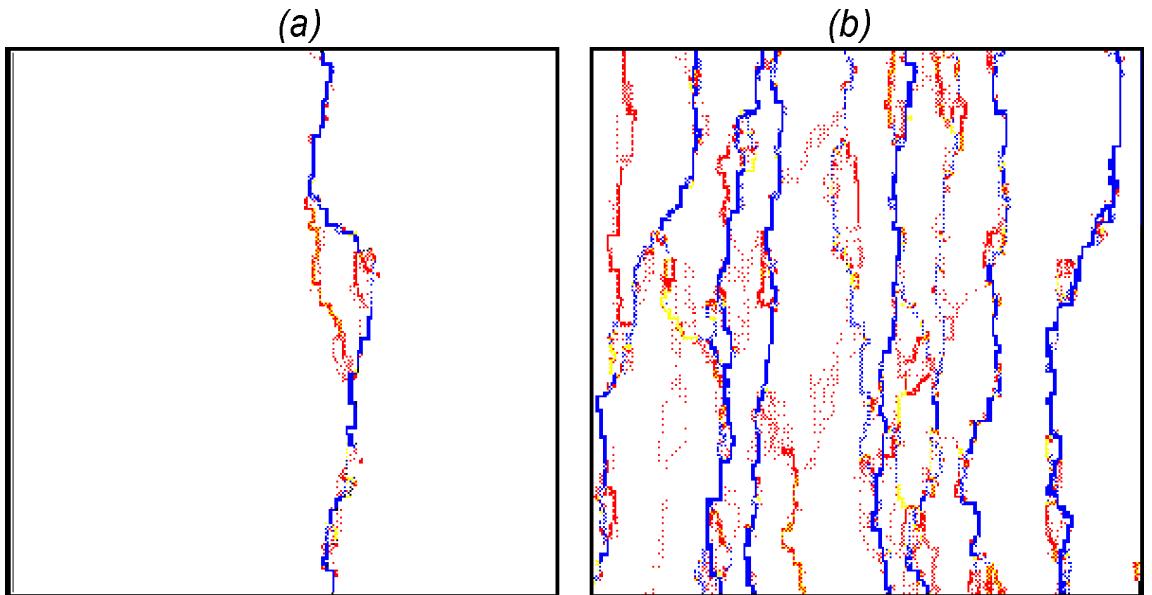


Abbildung 54: Strompfade, berechnet für $C/C_0 < 1$, in einem 128×128 Array mit zufälligen Hintergrundladungen auf den Metallinseln verteilt, nach *Middleton & Wingreen* [75]. Jedes der beiden Quadrate (a) und (b) stellt ein 128×128 großes Array dar, in dem die zeitlich gemittelte Stromstärke auf dem jeweiligen Pfad logarithmisch in Farbstufen skaliert ist (blau = höchster Strom). Die Arrays sind jeweils oben und unten kontaktiert. (a) Der Strompfad knapp über der Schwellspannung, bei der das Array leitend ist. (b) Der Stromfluß durch das Array bei höheren Spannungen: Es bilden sich mehrere Strompfade aus, die sich auch untereinander verzweigen.

7.2 Die Kontaktelektroden

Die Kontaktelektroden sind in der ELISE-Abteilung des Fraunhofer -Institut IFT München mit Elektronenstrahlolithografie hergestellt worden. Als Substrat für die Strukturen wurden 4"-Si<100>-Wafer der Firmen *Siemens* und *Wacker* verwendet, die mit einer ca. 100 nm dicken SiO₂-Schicht versehen waren. Die Kontaktelektroden dienen dazu, einen ca. 100×100 nm² großen Bereich zu definieren und eine Verbindung zu einer Bondfläche zu schaffen, an die dann Meßinstrumente angeschlossen werden können. Es wurden dazu verschiedene Layouts benutzt, die sich im wesentlichen durch verschiedene große Bondflächen (50×50 - 200×200 μm²) unterscheiden. In Abb.55 ist ein Teil eines typischen Layouts gezeigt, bei dem als augenfälligste Erscheinung die in diesem Fall 50×50 μm² großen Bondflächen zu sehen sind. Die für die Untersuchungen maßgebenden Strukturen befinden sich zwischen den Bondpads und sind in einer vergrößerten Aufnahme in Abb.55(c) zu erkennen. Hier wird zwischen den Elektroden ein Abstand von 20-100 nm definiert. Ein Chip besteht aus 10 Strukturen, die einen Abstand von 300 μm haben und deren Lage durch vier äußeren Justiermarken (Abb.55(a)) justiert wird.

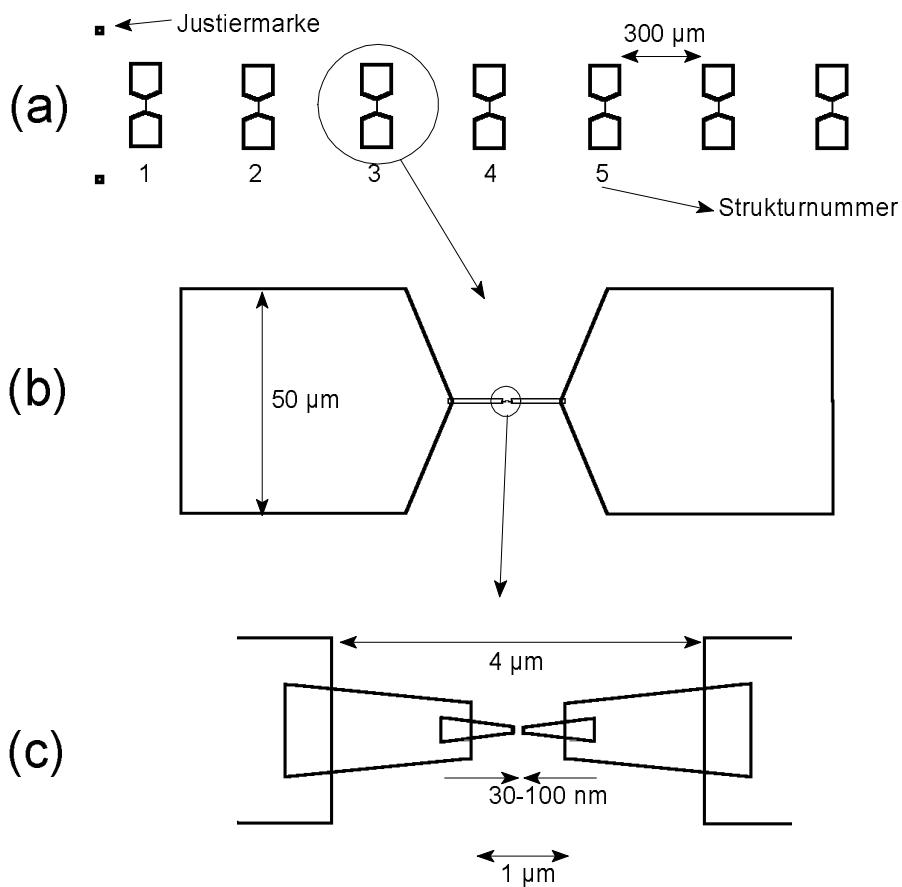


Abbildung 55: Typisches Layout der Elektronenstrahlolithografie für die benutzten Kontaktelektroden. Die geschlossenen Polylinien stellen den Bereich dar, den der Elektronenstrahl belichtet. (a) Ein Chip besteht typischerweise aus 10 einzelnen Strukturen, die einen Abstand von 300 μm haben. (b) Vergrößerte Darstellung einer einzelnen Struktur. Es sind im wesentlichen die Bondflächen zu erkennen. (c) Vergrößerte Darstellung des Inneren einer Struktur, die einen Elektrodenabstand von 20-100 nm definiert.

Der Elektrodenabstand der einzelnen Strukturen erhöht sich schrittweise von 20 nm auf 100 nm, so daß eine Abstandsabhängigkeit der I(V)-Kurven untersucht werden kann. Auf jedem Wafer werden ca. 80 solcher Chips geschrieben, so daß zwischen den Chips noch genügend Platz (5 mm) ist, um einzelne Chips herauszubrechen.

Das in Abb.55 gezeigte Layout, wird in zwei Schritten realisiert. Zuerst wird ein zweischichtiger Fotolack aufgebracht, indem ein ca. 140 nm dicker PMMA/MAA- Fotolack gefolgt von einem ca. 40 nm dicken PMMA-Lack aufgesponnen wird. Im ersten Schritt werden auf diesem Lack die Justiermarken und die feinen Strukturen in Abb.55(c) geschrieben und entwickelt. Die freigelegten Flächen werden mit einer 5 nm Ti-Schicht, gefolgt von einer 10 nm dicken Au-Schicht bedampft. Die Ti-Schicht dient dabei als Haftvermittler zwischen der SiO_2 -Oberfläche und der Au-Schicht. Anschließend wird der sogenannte Lift-Off durchgeführt, d. h., der nicht belichtete Fotolack wird zusammen mit dem aufgedampften Material im heißen Aceton abgelöst. Idealerweise bleiben damit nur die strukturierten Elektroden zurück. In einem zweiten Schritt werden dann die größeren Strukturen, diesmal mit einer ca. 100 nm dicken Au-Schicht realisiert, um einen guten Bondkontakt herstellen zu können. Das Erzeugen der Strukturen in dieser Reihenfolge hat den Vorteil, daß der Kontakt zwischen den groben Bondpads und den feinen Strukturen durch die Überlappung der beiden Bereiche (siehe Abb.55(c)) gut ausgebildet ist. Bei umgekehrter Vorgehensweise kann der Kontakt durch Abschattungseffekte leicht unterbrochen sein.

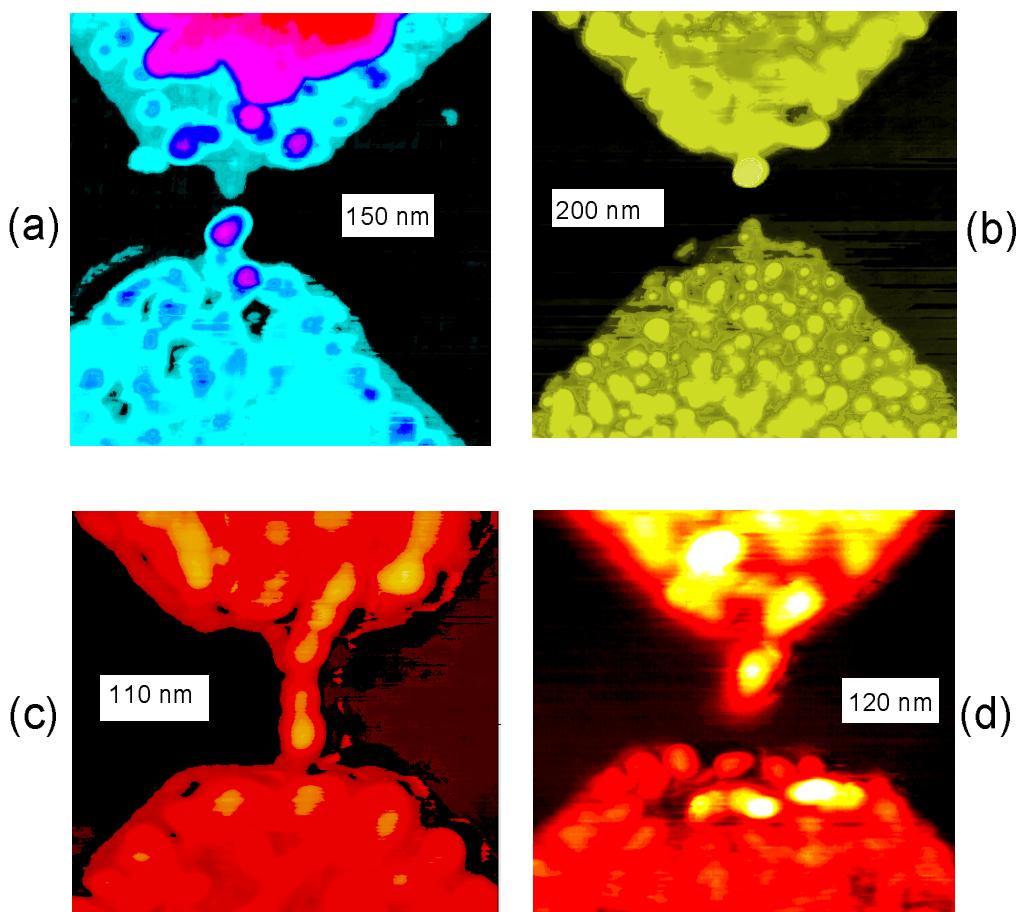


Abbildung 56: RKM-Aufnahmen der Gap-Struktur der hergestellten Elektroden. Die Farbdarstellung ist so gewählt, daß sich maximaler Kontrast ergibt. Der Maßstab ist in den einzelnen Bildern angegeben. (a) Elektrodenabstand $d \approx 30 \text{ nm}$. (b) $d \approx 80 \text{ nm}$. (c) Beispiel einer nicht erfolgreichen Strukturierung; die Elektroden sind kurzgeschlossen. (d) $d \approx 100 \text{ nm}$.

Es stellte sich heraus, daß die Struktur der Elektroden im Gap-Bereich im wesentlichen durch Effekte der Elektronenstrahllithografie, des verwendeten Materials und des Lift-Off-Prozesses gegeben war. In Abb.56 sind vier Rasterkraftmikroskopie-Aufnahmen (RKM) zu sehen, die den Gap-Bereich von verschiedenen Strukturen zeigen. Der Abstand der Elektroden sollte nominell 70 nm sein. Wie in Abb.56 aber ersichtlich ist, streuen die Abstandswerte zwischen einem Kurzschluß, in Abb.56(c), und ca. 100 nm. Hauptursache dafür ist neben dem Proximity-Effekt der Elektronenstrahlbelichtung der relativ große Kristallitdurchmesser von etwa 50 nm in der Au-Schicht. Feinkristallines Pt oder AuPd würde auch ein genauereres Strukturieren ermöglichen [140]. Da man aber am IFT keine Erfahrung mit diesen Materialien hatte, wurden zur Verbesserung der feinen Details die Elektroden auch aus 6 nm dicken Ti-Schichten hergestellt, welche definiertere Strukturen ergaben. Die Oberflächenoxidation des Titans störte dabei die Messungen nicht, da sie nur eine zusätzliche etwa 1 nm dicke Tunnelbarriere bildet.

7.3 Wachstum von Pt auf SiO₂

Bisher wurde davon ausgegangen, daß das Wachstum von Platin auf SiO₂ genauso wie auf Al₂O₃ verläuft - was durchaus nicht selbstverständlich ist. Die vorliegenden Substrate mit den vorgedefinierten Elektroden haben eine ca. 100 nm dicke SiO₂-Schicht, auf der die Pt-Cluster deponiert werden müssen.

Die Untersuchung des Anfangsstadiums des Wachstums von Platin auf Isolatoren ist eine sehr schwierige Angelegenheit, da die Strukturgrößen kleiner als 5 nm sind. Die Spitzen von Rasterkraftmikroskopen konnten diese kleinen Strukturen nicht auflösen und für hochauflösende Rasterelektronenmikroskopie waren die Proben zu schlecht leitend.

Deshalb wurde in dieser Arbeit ein Vergleichsexperiment unternommen. Mit dem RTM gelang es nämlich auf Si-Wafern zu tunneln, die mit einer 2,5-3,2 nm dicken SiO₂-Schicht in Gateoxidqualität versehen waren (Quelle: Siemens HL). Dazu muß bei Tunnelspannungen von bis zu 9 Volt ins Leitungsband des SiO₂ getunnelt werden. Da das Abbilden dünner Isolatoren geglückt ist, konnten auch darauf abgeschiedene Pt-Cluster abgebildet und untersucht werden. Die Annahme, die dabei gemacht wird, ist, daß sich aufgrund der gleichen Oxidqualität (Gateoxid) der 2,5 nm und 100 nm dicken Schicht die Wachstumsformen für Platin nicht unterscheiden.

Die Si-Substrate wurden sukzessive in Äthanol, Aceton und H₂O gereinigt, an ihrer Rückseite leicht aufgerauht und mit einem InGa-Eutektikum benetzt, um die Leitfähigkeit eines ohmschen Kontakts herzustellen. Vor dem Bedampfen mit Pt wurden die Substrate im UHV 12 h lang bei 450 K ausgeheizt, um den immer vorhandenen Wasserfilm zu entfernen. Auf die Proben mit einer 2,5 nm dicken Gateoxidschicht wurde dann bei 300 K Substrattemperatur 0,5 nm Pt mit einer Rate von 0,25 nm/h aufgedampft und anschließend im RTM untersucht.

In Abb.57(a) ist in einer RTM-Aufnahme ein 150×150 nm² großer Ausschnitt mit 0,5 nm Pt auf (2,5 nm SiO₂)/Si(111)-Substrat gezeigt. Die Tunnelparameter, angegeben in Abb.57, waren dabei so eingestellt, daß man noch weit über der beim Spektroskopieren beobachteten Energielücke der SiO₂-Schicht von etwa 8 eV war. Im Überblick erkennt man wiederum einzelne Pt-Kristallite mit ungefähr 4 nm Durchmesser. Außerdem ist eine Vorzugsrichtung der Anordnung der Pt-Cluster etwa in Richtung der Bilddiagonalen zu erkennen. Erweiterte Informationen über periodische Strukturen im Bild gewinnt man wiederum durch Berechnung der Autokorrelationsfunktion (Afk) der in Abb.57(a) gezeigten Topographie. Das Ergebnis ist in Abb.57(b) dargestellt, wo die langreichweitige Periodizität der Clusteranordnung deutlich zum Vorschein kommt.

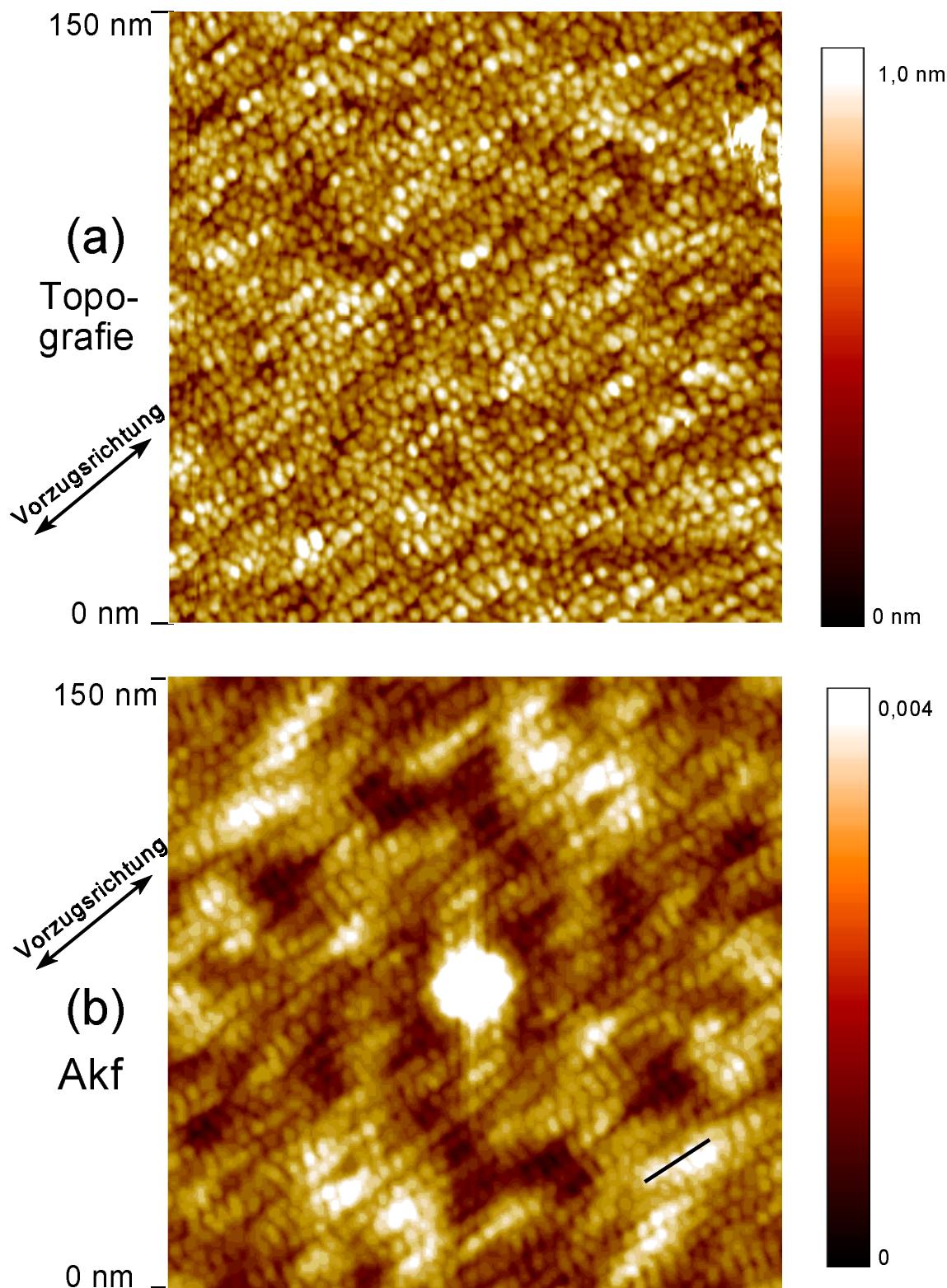


Abbildung 57: (a) $150 \times 150 \text{ nm}^2$ großer Ausschnitt einer RTM-Aufnahme von $0,5 \text{ nm}$ Pt auf $2,5 \text{ nm}$ $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$. Die Tunnelparameter sind $V=+6,1 \text{ V}$, $I=40 \text{ pA}$. Dicht aneinander gereiht sind Pt-Kristallite mit einem Durchmesser von etwa 4 nm zu erkennen. (b) Autokorrelationsfunktion (Akf) der in (a) gezeigten Topographie. Deutlich ersichtlich ist eine regelmäßige Anordnung mit einer Periode von ca. 4 nm . Augenfällig ist auch eine Vorzugsrichtung in der angedeuteten Pfeilrichtung. Die Akf entlang der Linie in der rechten, unteren Ecke ist in Abb. 58(a) gezeigt.

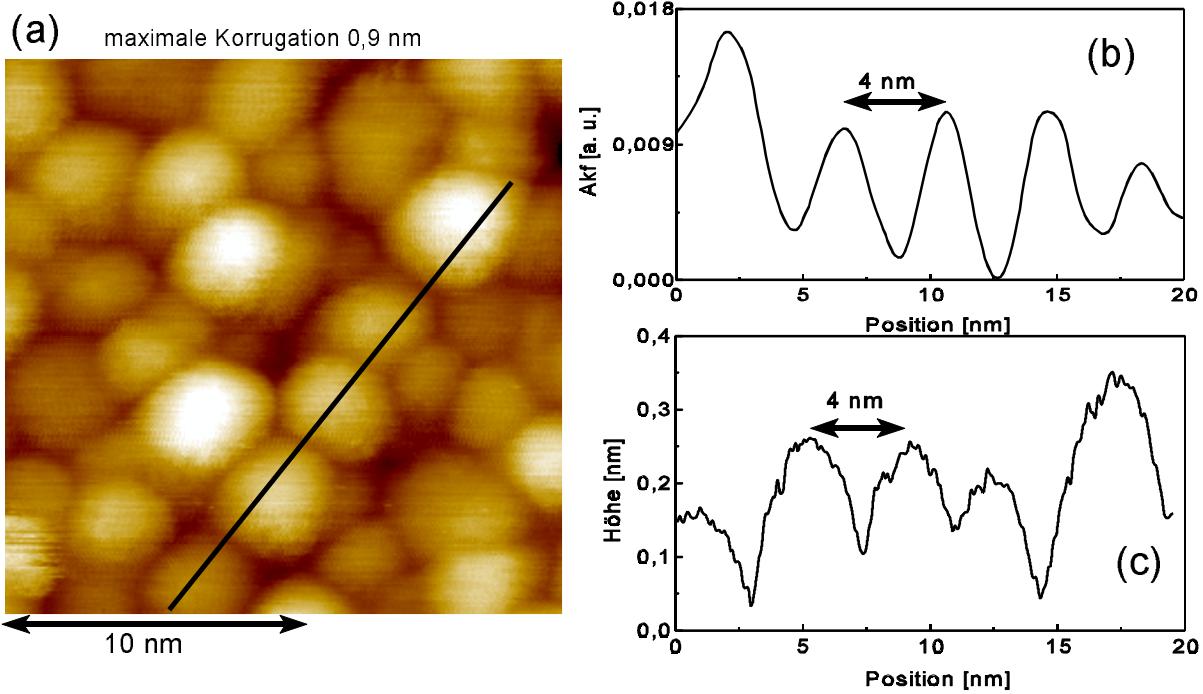


Abbildung 58: (a) $20 \times 20 \text{ nm}^2$ große RTM-Aufnahme von $0,5 \text{ nm}$ Pt auf $(2,5 \text{ nm} \text{ SiO}_2)/\text{Si}$ -Substrat. Die Topographie entlang der schwarzen Linie ist in (c) dargestellt. (b) Autokorrelationsfunktion entlang der in Abb.57(b) gezeigten Linie. Sowohl in (b) als auch in (c) ergibt sich eine Periodizität von etwa 4 nm .

Deutlich ausgeprägt ist wiederum eine Vorzugsrichtung, wie sie in Abb.57(b) mit dem Pfeil in Richtung der Bilddiagonalen angedeutet ist. Die Pt-Cluster ordnen sich demnach fast wie auf Schnüren entlang einer Linie an. Bezeichnenderweise verschwindet die Korrelation nicht, sondern setzt sich, wie man in Abb.57(b) erkennt, über die ganze Fläche fort. Dabei ergibt sich auch ein langwelliger Hintergrund, der die Rauigkeit des SiO_2/Si -Substrats widerspiegelt. Ein Schnitt entlang der in Abb.57(b) angedeuteten schwarzen Linie ist in Abb.58(b) wiedergegeben und wird dort mit einer $20 \times 20 \text{ nm}^2$ großen RTM-Detailansicht der Pt-Cluster verglichen. Die typische Periode in der Autokorrelationsfunktion beträgt, wie in Abb.58(b) gezeigt, 4 nm . Dem entspricht auch der ungefähre Abstand von Cluster zu Cluster in Abb.58(c), wenn man einen Schnitt entlang der in Abb.58(a) gezeigten schwarzen Linie auswertet.

Damit ist gezeigt, daß Platin im Anfangsstadium des Wachstums auf SiO_2 auch dicht gepackte Anordnungen von Clustern bildet. Aus der Autokorrelationsfunktion ergibt sich dabei sogar eine periodische Anordnung der Cluster entlang einer Vorzugsrichtung, so daß man von selbstorganisiertem Verhalten sprechen kann. Dieses Verhalten verdiente für sich alleine schon nähere Betrachtung, da das aber nicht Ziel dieser Arbeit war, wurde es nicht weiter untersucht. Maßgebend für diese Arbeit ist, daß sich Platin im Wachstum auf SiO_2 annähernd genau so verhält, wie beim zuvor schon beobachteten Wachstum auf Al_2O_3 .

7.4 Abscheidung von Pt-Clustern zwischen Kontaktelektroden

Ziel dieses Teils der Arbeit war es nun Pt-Cluster zwischen je zwei Kontaktelektroden abzuscheiden, die sich im Abstand von ca. 100 nm befinden. Idealerweise sollte die Dimension des Arrays in der Größenordnung des Elektrodenabstandes sein, was aber auf technische Schwierigkeiten stößt. Dafür wäre ein weiterer Lithografieschritt nötig, bei dem dann im Lack ein Fenster von ca. $150 \times 150 \text{ nm}^2$ genau über dem Gapbereich freigelegt werden müßte, um dann dort Platin abzuscheiden. Da im Universitätslabor keine Möglichkeit bestand, diesen Lithografieschritt durchzuführen, und zudem eine Kontamination der Pt-Oberfläche bei der Durchführung des Lift-offs zu befürchten war, wurde durch eine über den Kontaktstrukturen positionierte Maske gedampft.

Dazu wurden in eine 0,1 mm starke Messing- oder VA-Folie zehn Löcher mit einem Durchmesser von 200 μm im Abstand der Strukturen geätzt bzw. gebohrt. Um diese geätzte Maske über den Strukturen positionieren zu können, wurde ein UHV-tauglicher x-y-Verschiebetisch konstruiert, der dann mit der Transferstange ins UHV eingeschleust werden konnte.

Zur Justierung der Maske konnte das Substrat auf dem x-y-Verschiebetisch montiert werden, der sich in einem Rahmen bewegte, auf dem die Maske montiert war. Durch Verschieben des x-y-Tisches relativ zum Rahmen unter einem Lichtmikroskop konnten die Kontaktelektroden gerade unter den Löchern der Maske positioniert werden. Abb.59 zeigt einen Blick durch ein Lichtmikroskop auf eine justierte Maske. Es sind drei von insgesamt zehn Löchern zu sehen, wobei in der Mitte der Löcher die Kontaktelektroden gerade noch zu erkennen sind. In diesem Zustand wurde der x-y-Tisch fixiert, in der Schleusenkammer an die Transferstange montiert und ins UHV eingeschleust. Durch die relativ großen Maskenöffnungen wird das Platin großflächig über den Elektroden abgeschieden. Das ist aber für die Blockadeeigenschaften des Arrays relativ unerheblich, da das elektrische Feld im Gapbereich am stärksten ist, und dort der maßgebliche Stromfluß stattfindet. Die großflächige Pt-Abscheidung könnte höchstens auf die genaue Form

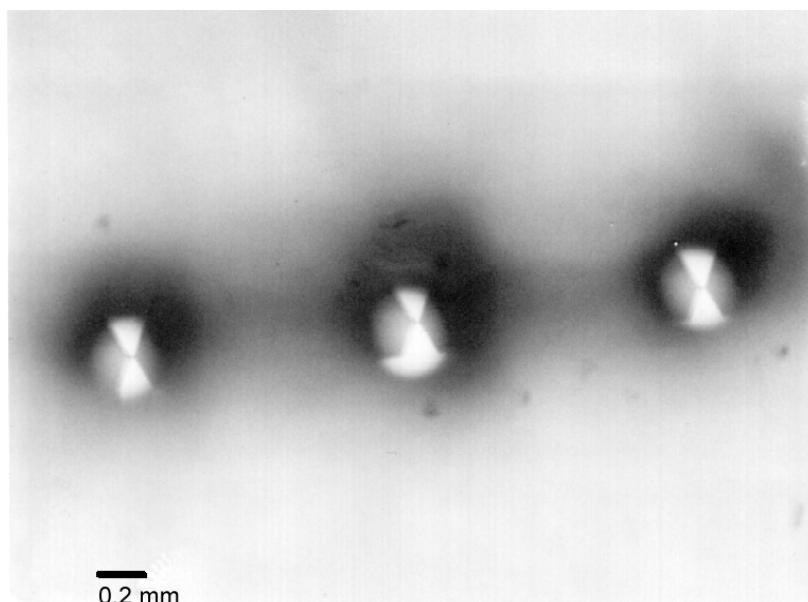


Abbildung 59: Blick durch ein Lichtmikroskop auf drei Löcher (von zehn) einer justierten Aufdampfmaske. In der Mitte der Löcher erkennt man noch die spitz zulaufenden Kontaktelektroden auf dem Wafer.

der I(V)-Kennlinie Einfluß haben, wie später noch diskutiert wird. Die Hauptaufgabe der Maske besteht darin jeden Strompfad zwischen Kontaktelektrode und der Si-Substratrückseite zu unterbinden, damit keine Kriechströme entstehen können.

Nachdem die Proben eingeschleust waren, wurde die Schleusenkammer 24 h lang abgepumpt. Dabei wurde ein Druck von $8 \cdot 10^{-8}$ Pa ohne Ausheizen erreicht. Dann wurde die Transferstange mit dem auf ihr montierten x-y-Tisch in die Präparationskammer geschoben und 0,5 nm Platin durch die Maske aufgedampft. Der bedampfte Chip wurde dann wieder ausgeschleust und für die I(V)-Messungen vorbereitet. Dazu wurde die Chiprückseite ohmsch kontaktiert, um einen Anschluß für die Kontrollspannung V_{Gate} zu bekommen bzw. das Substrat zu erden. Der Chip wurde auf speziell angefertigte Chipträger (geätzte Leiterplatten) geklebt, die die Verbindungsleitungen der Bondflächen mit den Lötpunkten bereitstellten. Anschließend wurden die Kontakt-elektroden auf dem Chip durch Bonden mit einem 20 μm dicken Au- oder Al-Draht mit den Cu-Zuleitungen des Chipträgers verbunden. In Abb.60 sind beispielhaft zwei fertig montierte Chipträger abgebildet. Manchmal wurden auch vor der Beschichtung mit Platin die Chips auf die Chipträger montiert und gebondet, um die elektrischen Eigenschaften der Strukturen vor dem Bedampfen untersuchen zu können. In diesen Fällen wurde dann zur Beschichtung der ganze Chipträger unter der Aufdampfmaske justiert und ins UHV eingeschleust. Dabei wurde trotz der nicht UHV-tauglichen Materialien ein Enddruck von ca. $8 \cdot 10^{-8}$ Pa ohne Ausheizen erreicht. Wenn der fertig gebondete Chip unter der Maske justiert werden mußte, kam es beim Aufdampfen zu Schwierigkeiten durch Parallaxenfehler. Denn um die feinen Bonddrähtchen nicht zu beschädigen, mußte die Maske in ca. 4 mm Abstand über den Strukturen justiert werden. Beim Aufdampfen muß die Probe dann genau senkrecht zum auftreffenden Pt-Teilchenstrom gehalten werden, um Parallaxenfehler zu vermeiden. Ist die Transferstange nur um ein paar Grad verkippt, so trifft der Pt-Strom nicht mehr in den vorgesehenen Bereich.

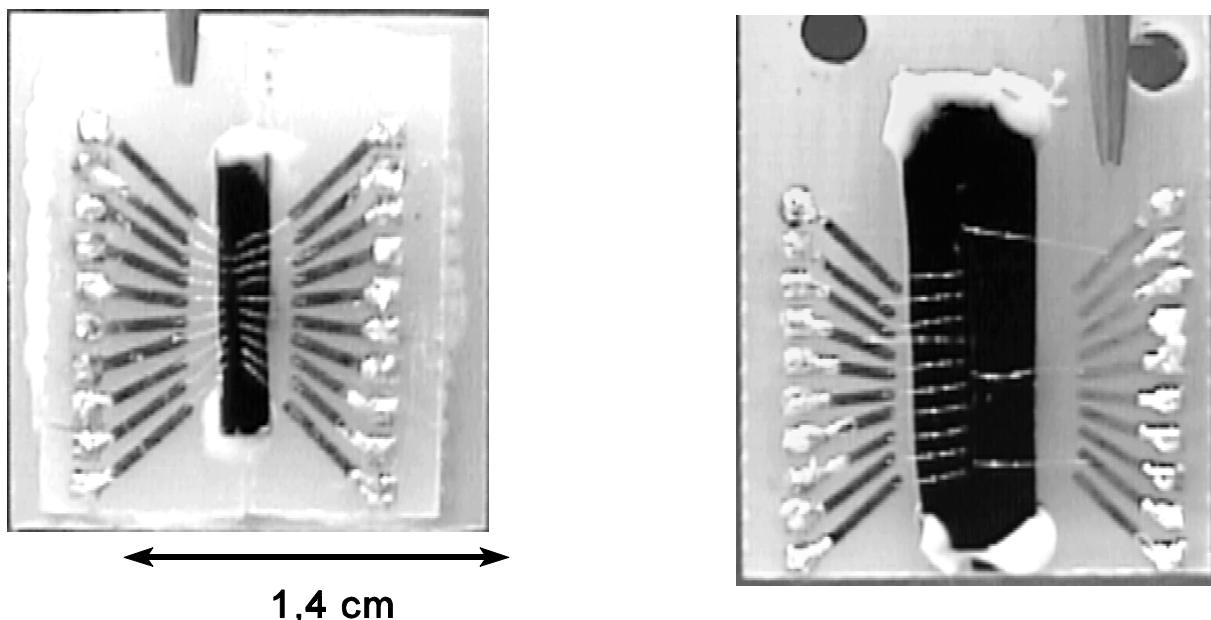


Abbildung 60: Zwei typische Chipträger, auf die die mit Platin bedampften Chips geklebt sind. Die dunklen Rechtecke in der Mitte sind die Silizium-Chips. Die Bonddrähte, im Bild erkennbar als helle Linien, verbinden die zehn Strukturen auf dem Chip mit den Lötanschlüssen.

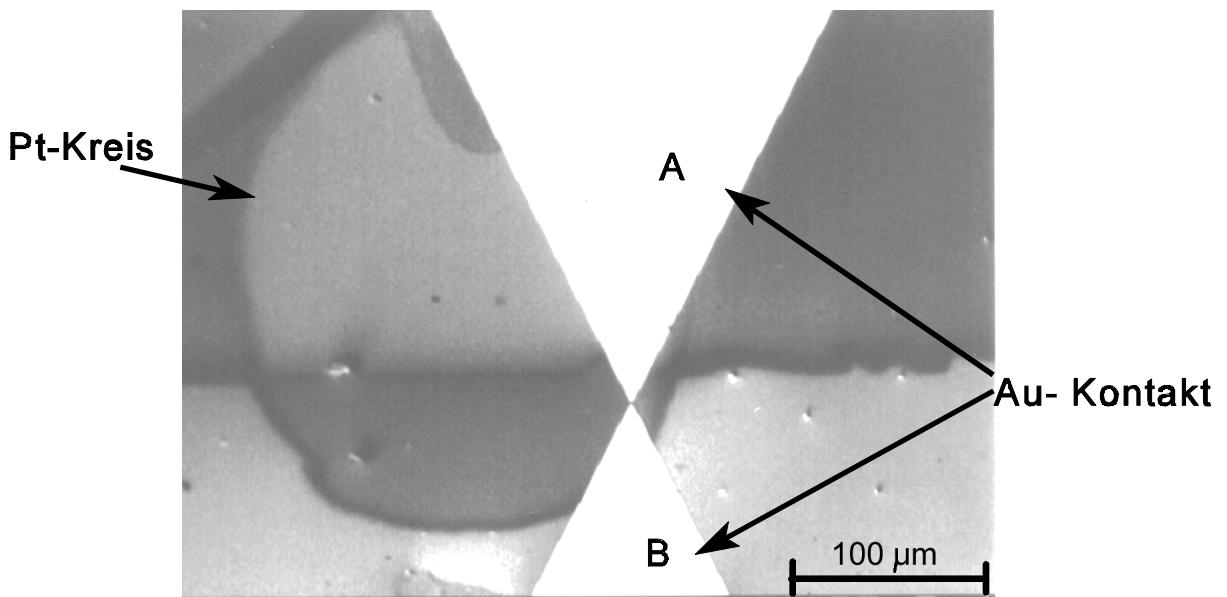


Abbildung 61: REM-Aufnahme einer Kontaktelektrode mit abgeschiedenem Pt. Die beiden hellen Dreiecke A und B stellen die spitz zulaufenden Kontaktelektroden dar. Die etwa 200 µm große Pt-Kreisfläche bedeckt gerade noch die Fläche zwischen den Elektroden.

In der REM-Aufnahme in Abb.61 ist ein Beispiel für eine Pt-Bedampfung zu sehen, bei der der durch die Maske definierte Aufdampfkreis gerade noch den Bereich zwischen den Kontaktelktroden einschließt. Die beiden hellen Dreiecke bilden die Kontaktelktroden, in deren Spitzen sich der Gapbereich befindet. Durch den Parallaxenfehler beim Aufdampfen bedeckt die Pt-Kreisfläche den Gapbereich gerade noch, so daß diese Struktur für I(V)-Messungen noch geeignet ist.

7.5 Der Meßaufbau zur Aufnahme von I(V)-Kennlinien von Arrays

Um die I(V)-Messungen an den Arrays durchführen zu können, mußte ein zusätzlicher Vakuummeßstand mit einem Enddruck von $1 \cdot 10^{-2}$ Pa aufgebaut werden. Die Vakuumkammer wurde dabei von einer Drehschieberpumpe in Verbindung mit einer Stickstoffkühlafalle gepumpt. Das hat den Vorteil, daß das meiste Wasser an der Stickstoffkühlafalle ausfriert und sich nicht auf der Probe niederschlagen kann. Zur Messung der extrem niedrigen Ströme (bis zu 10 fA) wurde ein Elektrometer aufgebaut, das sich wie beim RTM direkt im Vakuum in nächster Nähe zur Probe befindet. Die nur 4 cm kurzen Meßleitungen ergeben dabei kleine Zeitkonstanten für die Messungen und reduzieren auch den Einfang von Störsignalen. Weiterhin werden elektromagnetische Störungen hinreichend gut durch die Vakuumkammer abgeschirmt. In Abb.62 ist der Meßaufbau in einem Foto gezeigt. Die Probe wird auf einem Kupferblock befestigt, der in Abb.62 mit (d) bezeichnet ist. Mit ihm verbunden ist eine Rohrschleife, die nach außen durchgeführt ist, und mit flüssigem Stickstoff durchspült werden kann, um so die Probe abzukühlen zu können. Details und Schaltpläne des Elektrometers finden sich im Anhang II. Zur Spannungsansteuerung des Arrays und zur Datenaufnahme der Stromwerte wurde die Steuerelektronik des Rastertunnelmikroskops verwendet, die naturgemäß sehr rauscharm ist. Des weiteren basiert hier die Variation der Spannung auf einem Vektorschangenerator, so daß die übliche Sprungantwort des Systems vernachlässigt werden kann und das zu untersuchende System auch nicht durch die sonst üblichen digitalen Spannungssprünge angeregt werden kann.

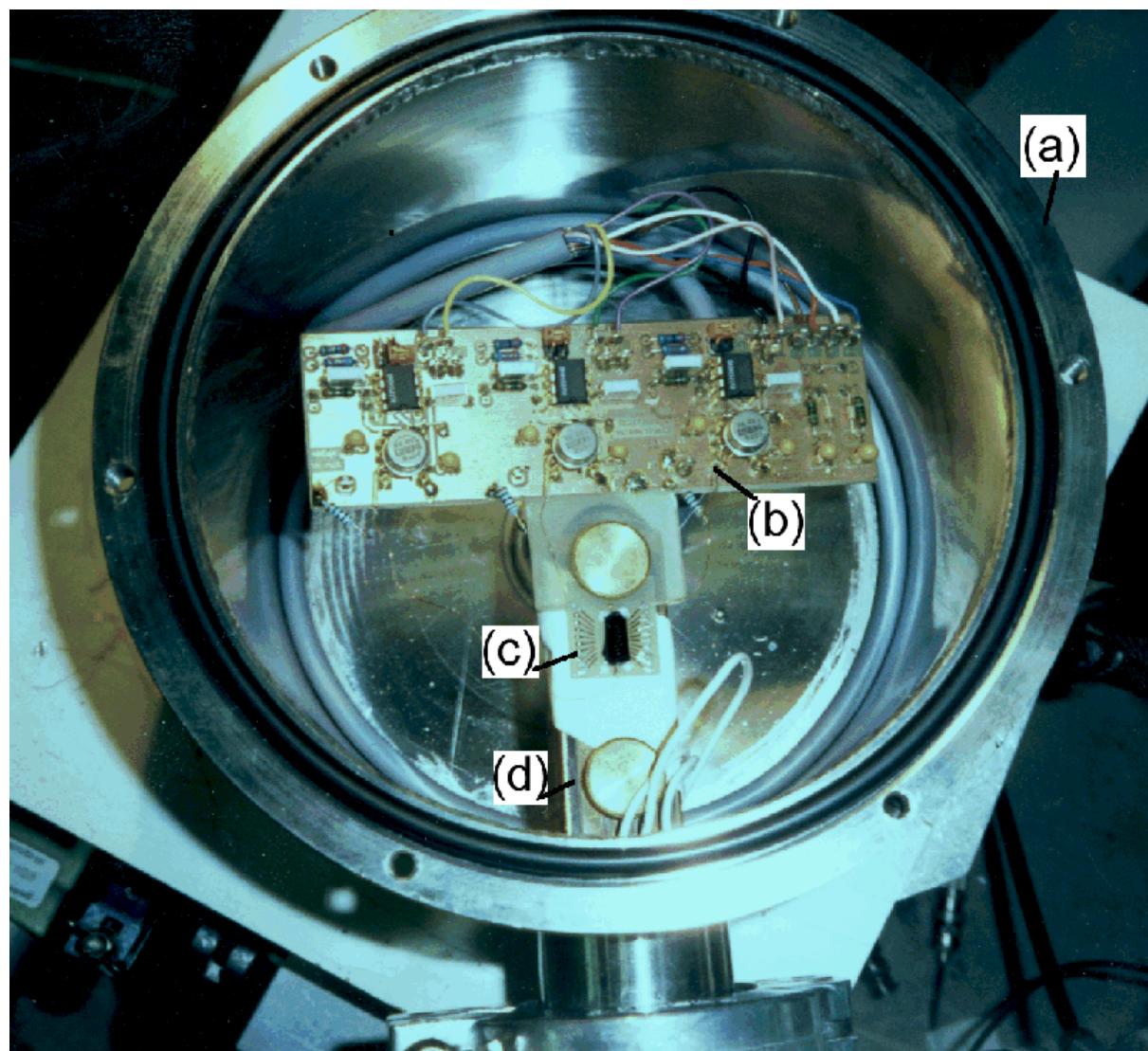


Abbildung 62: Blick in den geöffneten Vakuummeßstand zur Aufnahme der $I(V)$ -Kennlinien:
(a) Vakuumkammer, (b) Elektrometerplatine zur Messung des Stromes (siehe Anhang II), (c) Chipträger, der auf den kühlbaren Kupferblock (d) montiert ist.

7.6 Ergebnisse der I(V)-Messungen an Arrays

Nichtlineare Kennlinien bei Raumtemperatur wurden an fast allen untersuchten Proben gefunden, deren nominelle Pt-Schichtdicke 0,6 nm nicht überstieg. In einzelnen Fällen, bei denen der Lithografieprozeß versagt hatte, ergaben sich sehr niederohmige lineare I(V)-Kurven mit Widerstandswerten zwischen 100 k Ω und 20 M Ω . Diese Proben waren, wie in Abb.56(c) gezeigt, im Gapbereich kurzgeschlossen.

Coulomb-Blockade bei Raumtemperatur

In Abb.63(a) sind typische I(V)-Kurven dargestellt, wie sie bei Untersuchung der Pt-Arrays erhalten wurden. Gezeigt ist eine komplette I(V)-Charakteristik, bei der die Spannung von negativen Werten beginnend zu positiven Spannungswerten und wieder zurück zur Ausgangsspannung von - 4,7 V variiert wurde. Es ergibt sich dabei ausgeprägtes Blockadeverhalten im Spannungsbereich von -1 V bis 1 V, bei dem der Stromfluß bis zur Nachweisbarkeitsgrenze unterdrückt ist. Die Form der I(V)-Kurve ist identisch mit Ergebnissen in der Literatur, wo lithografisch erzeugte Arrays bei T < 0,6 K untersucht worden sind [72-74]. Allerdings ist in Abb.63(a) die Spannungsskala um etwa einen Faktor 1000 größer, da dieser Effekt hier auch bei Raumtemperatur beobachtet wird.

Auch in der in Abb.63(b) gegebenen Leitfähigkeit tritt die Blockadeeigenschaft des Arrays deutlich hervor. Innerhalb des Intervalls von -1 bis +1V ist der Widerstand des Arrays größer als 2 T Ω , und beträgt im Gegensatz dazu bei höheren Spannungen ungefähr 28 G Ω . Der differentielle Widerstand ändert sich dabei um mehr als das Siebzigfache. Zusätzlich sind in der Leitfähigkeit Oszillationen sichtbar, die entweder durch Störungen oder durch die weiter unten diskutierten dynamischen Effekte entstehen können.

Hystereseffekte und Zwei-Niveau-Verhalten

Die Kurven in Abb.63 zeigen keine Hystereseffekte - zumindest auf der gegebenen Zeitskala von 2 Sekunden, die hier für eine Meßrichtung verwendet wurde. Man könnte ja erwarten, daß sich, abhängig von der "Vorgeschichte" des Ladungszustandes der Inseln, beim Umpolen ein anderer Strompfad für die tunnelnden Elektronen ergibt. Alternative Tunnelstrecken, wie sie z.B. in Abb.54(a) eingezeichnet sind, mit leicht unterschiedlichen Widerständen könnten auftreten und so zu anderen Stromwerten führen. Middleton & Wingreen [75] konnten bei ihren Simulationen innerhalb der Rechengenauigkeit keine Hystereseffekte feststellen.

Es gibt aber durchaus Proben, deren I(V)-Kennlinien nicht in glatten Kurven verlaufen, und sich Sprünge in den Kurven ergeben. Ein solches Beispiel ist in Abb.64 gezeigt, wo wiederum eine komplette Meßkurve durchgefahren wurde. Hier sind die I(V)-Kurven zum einen nicht sehr symmetrisch um den Nullpunkt und bei negativen Spannungen weichen die Stromverläufe voneinander ab. Zum anderen ergeben sich deutliche Sprünge in den Kurven. Für positive Spannungen zeigt sich ein deutliches Zwei-Niveau-Verhalten, bei dem der Strom zwischen zwei Extremalkennlinien, abhängig von der Spannung, fluktuiert. Dieses *random telegraph signal* (RTS) ist ein bekanntes Phänomen vieler sub- μ m-Bauelementen [141] und Einzel-Elektron-Transistoren [142]. Im Zusammenhang mit CB-Effekten würde man als erstes fluktuierende Hintergrundladungen für ein solches Schaltverhalten verantwortlich machen.

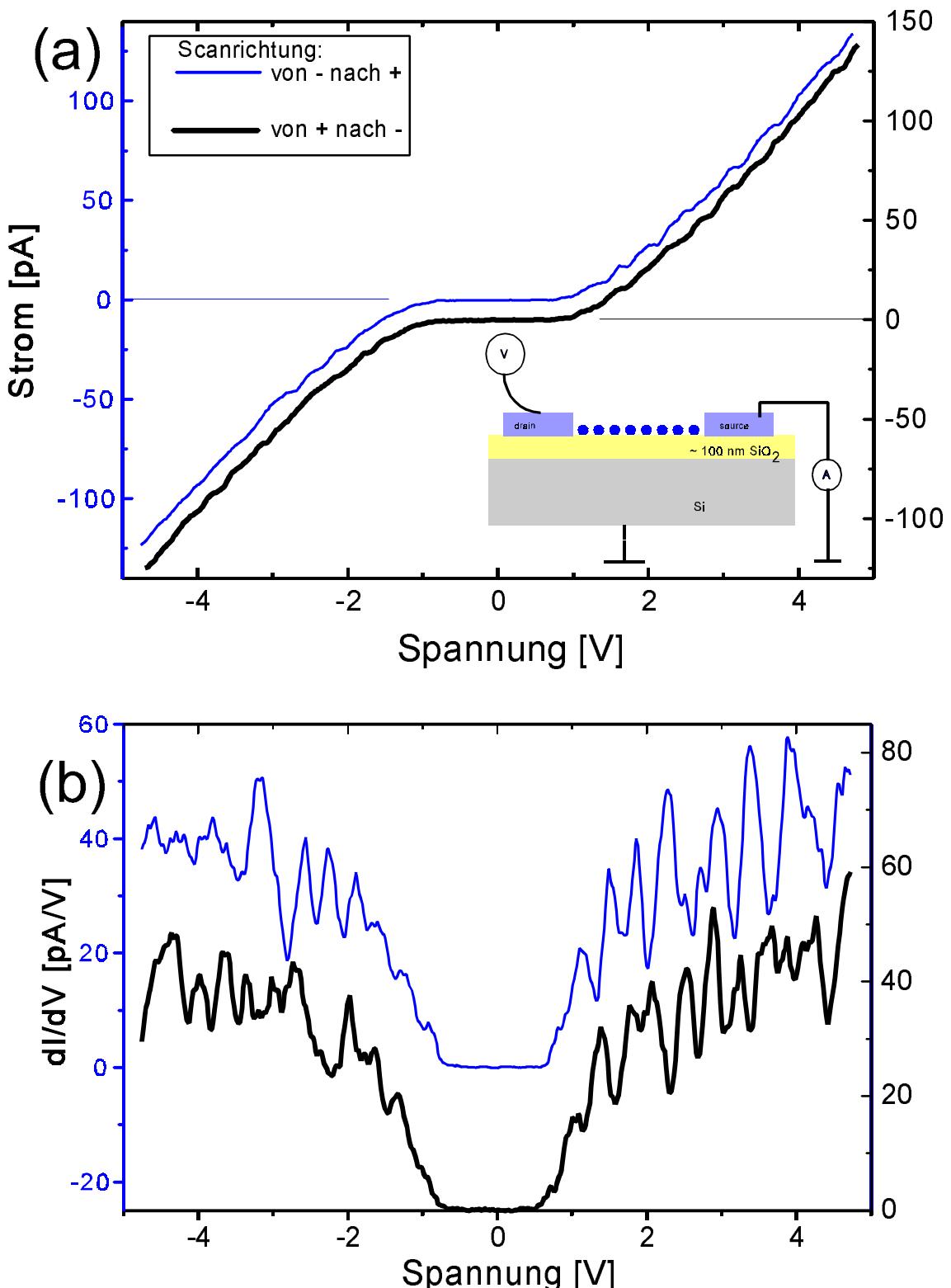


Abbildung 63: (a) Die bei Zimmertemperatur gemessenen $I(V)$ -Kurven von 2-dimensionalen Pt-Arrays zeigen klar einen Bereich von etwa -1 bis 1 V, in dem der Stromfluß blockiert ist. Im Bild angegeben ist die Richtung der Spannungsänderung, sowie die Meßanordnung. Die beiden Kurven sind gegeneinander um 10 pA versetzt dargestellt. Die Meßzeit für den Vorwärts- und Rückwärtsscan betrug zusammen 4 Sekunden, wobei pro Kurve 500 Meßpunkte ermittelt wurden. In (b) ist die dazugehörige, differentielle Leitfähigkeit, wieder versetzt zueinander, abgebildet.

Dies dürfte gemäß der orthodoxen Theorie nur im Blockadebereich Auswirkungen haben und wäre bei höheren Spannungen nicht mehr nachzuweisen. In diesem Experiment beobachtet man aber das Gegenteil: Bei kleinen Spannungswerten sind keine Fluktuationen erkennbar, erst bei höheren Spannungen. Eine ganze Reihe von Effekten kann als Ursache des RTS diskutiert werden: Trapzustände, die bei der Besetzung mit Elektronen etwa einen Leitungskanal abschnüren können, oder aber Elektromigrationseffekte. Bei letzteren würde die Bewegung eines einzelnen Pt-Atoms die Leitungskanäle modifizieren und zu einer Art *atom relay transistor* führen, wie er von *Y. Wada* vorgeschlagen wurde [143,140]. Es kann aber auch sein, daß ein Elektron auf eine Insel tunneln, von dort aber dann nicht weiter kommt, und so für nachfolgende Elektronen dieser Tunnelweg durch Coulomb-Abstoßung versperrt bleibt. Sie müssen somit einen anderen, längeren Weg nehmen und das führt zu einer Veränderung des Arraywiderstandes und somit zur Stromänderung. Auf Basis dieser Vorgänge wurde auch der 128 Mb Einzel-Elektron-Speicher von *Yano et al.* [148] bei Hitachi entwickelt.

Ein anderer Erklärungsansatz wurde kürzlich von *Matsuoka & Likharev* gegeben [144]. Sie untersuchten in aufwendigen, numerischen Simulationen das Schrotrauschen in eindimensionalen Arrays. Dabei fanden sie, daß sogenannte *slow points*, bei denen die Tunnelwahrscheinlichkeit Γ wesentlich geringer als in den übrigen Tunnelkontakte ist, den Strom durch das Array triggern können. Einzel-Elektron-Solitonen driften demnach durch das Array, bis sie auf einen *slow point* treffen, der einen Flaschenhals für die Elektronen bildet, an dem sie relativ lange warten müssen.

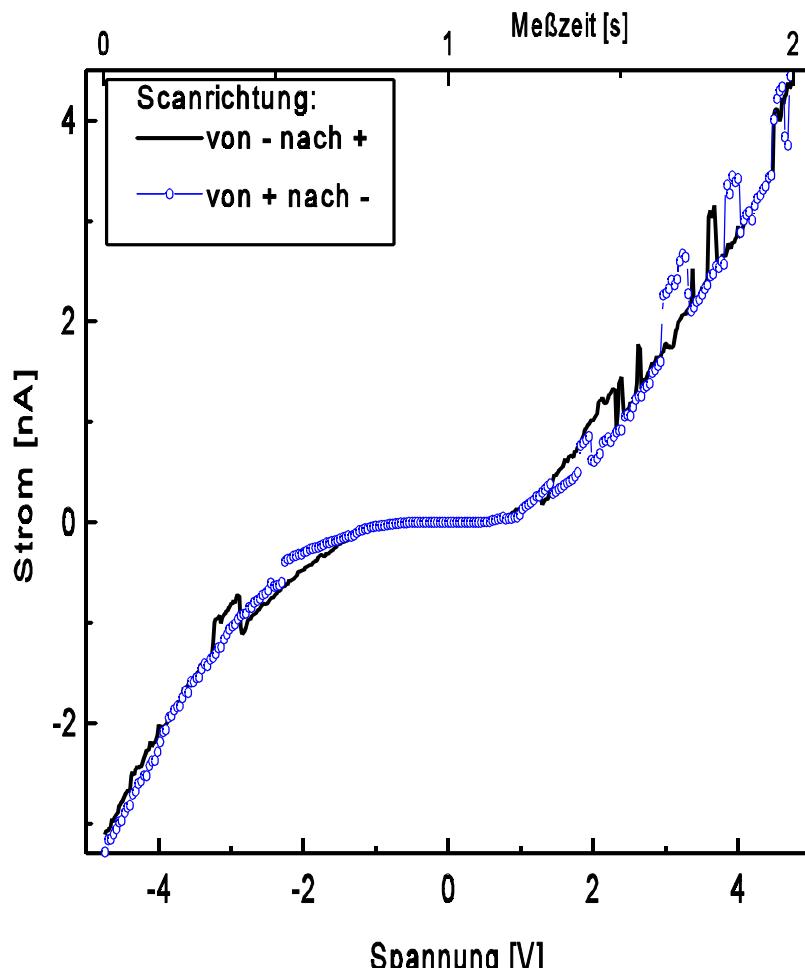


Abbildung 64: Bei Zimmertemperatur gemessene $I(V)$ -Kurve eines Arrays, bei dem sich Hystereseffekte und Zwei-Niveau-Verhalten zeigen.

Anschließend kommt es zu schnellen Übergängen durch die restlichen Tunnelkontakte. Dies führt zu abrupten Leitfähigkeitsänderungen.

Bei den meisten Proben relaxierten diese RTS-Effekte nach ein paar Stunden andauernder Meßzeit, bei der die Spannungsrampe permanent durchfahren wurde. Manche behielten diese Eigenschaften aber über den gesamten Zeitrahmen der Beobachtung bei.

Temperaturabhängigkeit der I(V)-Kurve

Die erhaltenen I(V)-Charakteristiken sind extrem abhängig von der aufgedampften Pt-Menge. Lagert sich zum Beispiel lateral an einen vorhandenen Pt-Cluster ein zusätzliches Pt-Atom an, so verkürzt sich der Tunnelabstand zum benachbarten Cluster um mindestens 0,1 nm und die Tunnelwahrscheinlichkeit erhöht sich um einen Faktor 10. Zusätzlich wird die Kapazität zwischen den Clustern erhöht, was zu einer Abnahme der Coulomb-Blockade führt. In Abb.65 ist ein Beispiel gezeigt, das bei Zimmertemperatur nur eine schwache Andeutung eines Blockadeeffekts aufweist. Kühlt man die Probe jedoch auf ca. 80 K ab, so erhält man die in Abb.65 dargestellte I(V)-Kennlinie, bei der sich dann eine ausgeprägte Coulomb-Blockade ergibt. Zusätzlich zu der Erhöhung der Blockade bei Abkühlung des Arrays, erfährt das System eine temperaturabhängige Widerstandsänderung, so daß bei T= 80 K die Leitfähigkeit gegenüber T= 290 K ungefähr um einen Faktor 10 zurückgeht.

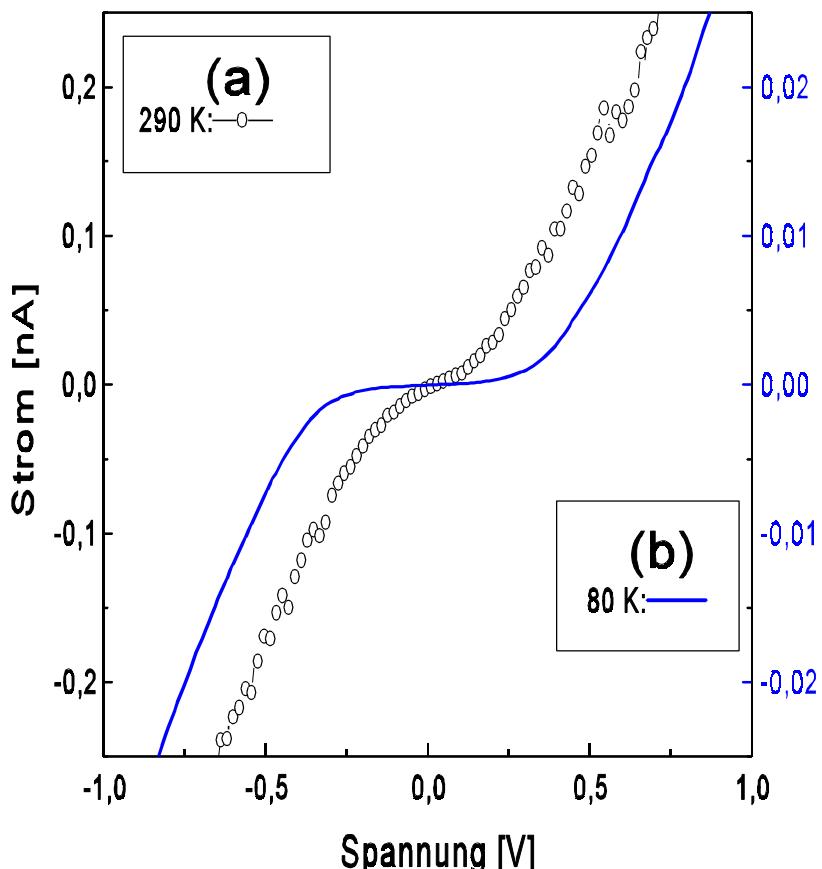


Abbildung 65: I(V)-Kurven, die an einem Array bei verschiedenen Temperaturen gemessen worden sind. Die rechte Stromskala bezieht sich jeweils auf die abgekühlte Probe. (a) Bei 290 K zeigt sich kaum eine Blockade des Arrays. (b) Kühlt man auf 80 K ab, so tritt eine ausgeprägte Coulomb-Blockade auf.

Delsing et al. [73] und *Tighe et al.* [72] haben gezeigt, daß in zweidimensionalen Arrays die Leitfähigkeit thermisch aktiviert ist und einem Arrhenius-Gesetz der Form $G \propto \exp(-E_A/kT)$ gehorcht. Die Aktivierungsenergie E_A beträgt dabei gerade $\frac{1}{4}E_C$, was experimentell auch bestätigt worden ist. Wenn ein Elektron in einem Array von einer Insel auf die andere tunneln, benötigt es eine Energie von $E_C = e^2/(2C)$. In einem Array muß aber die effektive Kapazität $C_{\text{eff}} = 2C$ der Inseln eingesetzt werden, die gerade das Doppelte des einfachen Tunnelkontakte beträgt [72]. Dieser Beitrag der effektiven Kapazität würde erst $E_A = 0,5 \cdot E_C$ ergeben. Was man aber als Aktivierungsenergie mißt, ist $\frac{1}{4}E_C$, da immer ein Ladungspaar (Elektron + Loch) erzeugt wird. Bestimmt man nun aus den in Abb.65 gezeigten I(V)-Kurven die temperaturabhängige Leitfähigkeit $G(T)$, so ergibt sich eine Aktivierungsenergie von $E_A = 23 \pm 4$ meV. Das entspricht einer Coulomb-Energie von ca. $E_C \approx 100$ meV. Die Aktivierungsenergie beträgt demnach etwa genau die thermische Energie der Elektronen bei Raumtemperatur, so daß in diesem Fall die Unterdrückung der Blockade-Eigenschaften bei Raumtemperatur verständlich ist. Bei $T = 80$ K beträgt die thermische Verschmierung nur noch 7 meV, so daß sich eine Blockade ausbilden kann. Nebenbei bemerkt, wurde das thermisch aktivierte Verhalten der Leitfähigkeit schon 1962 von *Neugebauer et al.* in dünnen granularen Metallschichten beobachtet, und richtig interpretiert [6,145].

Abhängigkeit der I(V)-Kennlinien vom Abstand der Kontaktelektroden

Wie im Kapitel 7.2 schon bemerkt, sind die Kontaktelektroden auf einem Chip in variierenden Abständen strukturiert. Da diese Strukturen alle gleichzeitig mit Platin bedampft werden, sind die Pt-Arrays zwischen den Kontakten von gleicher Qualität, solange keine störenden Einflüsse, wie z. B. Partikelkontamination die Arrays stören. Der einzige variierende Parameter in diesen Arrays ist demnach der Kontaktelektrodenabstand und damit die Anzahl der Pt-Cluster zwischen den Elektroden. Aus RTM-Aufnahmen ermittelt man eine Clusterdichte von typischerweise 4-5 Pt-Clustern pro 20 nm.

In Abb.66 sind die Messungen an einem Chip zusammengefaßt, der Elektrodenabstände von 20, 30, 50 und 70 nm aufweist. Alle hier gezeigten I(V)-Kurven sind bei Zimmertemperatur aufgenommen worden. Bei der hier vorgestellten Messung ist der Chip gebondet und auf dem Chipträger montiert worden bevor Platin aufgebracht worden ist. So konnten für jedes Elektrodenpaar die Leckströme zwischen den Kontaktelektroden vor der Pt-Clusterdeposition festgestellt werden. Die resultierenden I(V)-Kennlinien (Leckströme) sind in Abb.66(b) gegeben. Alle Elektrodenpaare weisen demnach vor der Pt-Deposition einen Widerstand von mehr als 8 TΩ auf. Dabei ist auch die Systematik festzustellen, daß der Widerstand, wie zu erwarten, mit steigendem Abstand auf bis zu 20 TΩ zunimmt.

Nach der vorangegangenen, elektrischen Charakterisierung wurde der Chipträger unter der Aufdampfmaske justiert, Platin aufgedampft und erneut gemessen. Dabei ergaben sich die in Abb.66(a) gezeigten Kennlinien. Wie schon im Abschnitt zuvor, war auch bei diesem Versuch die Aufdampfmenge an Platin etwas zuviel, so daß die Cluster zu stark koppeln und bei Raumtemperatur nur eine schwache Blockade bilden. Der Widerstand zwischen den Elektroden ist aber nun durch die Pt-Abscheidung um einen Faktor 1000 gesunken. Deutlich erkennbar ist auch, daß zum einen mit wachsendem Elektrodenabstand und damit längerem Pt-Array der Widerstand sinkt, zum anderen wächst die sogenannte Offsetspannung, die sich durch Extrapolation bei großen Spannungen ergibt. Dieses Verhalten ist in Abb.66(c) durch die feinen Linien angedeutet, welche die Nullpunktslinie $I = 0$ schneiden.

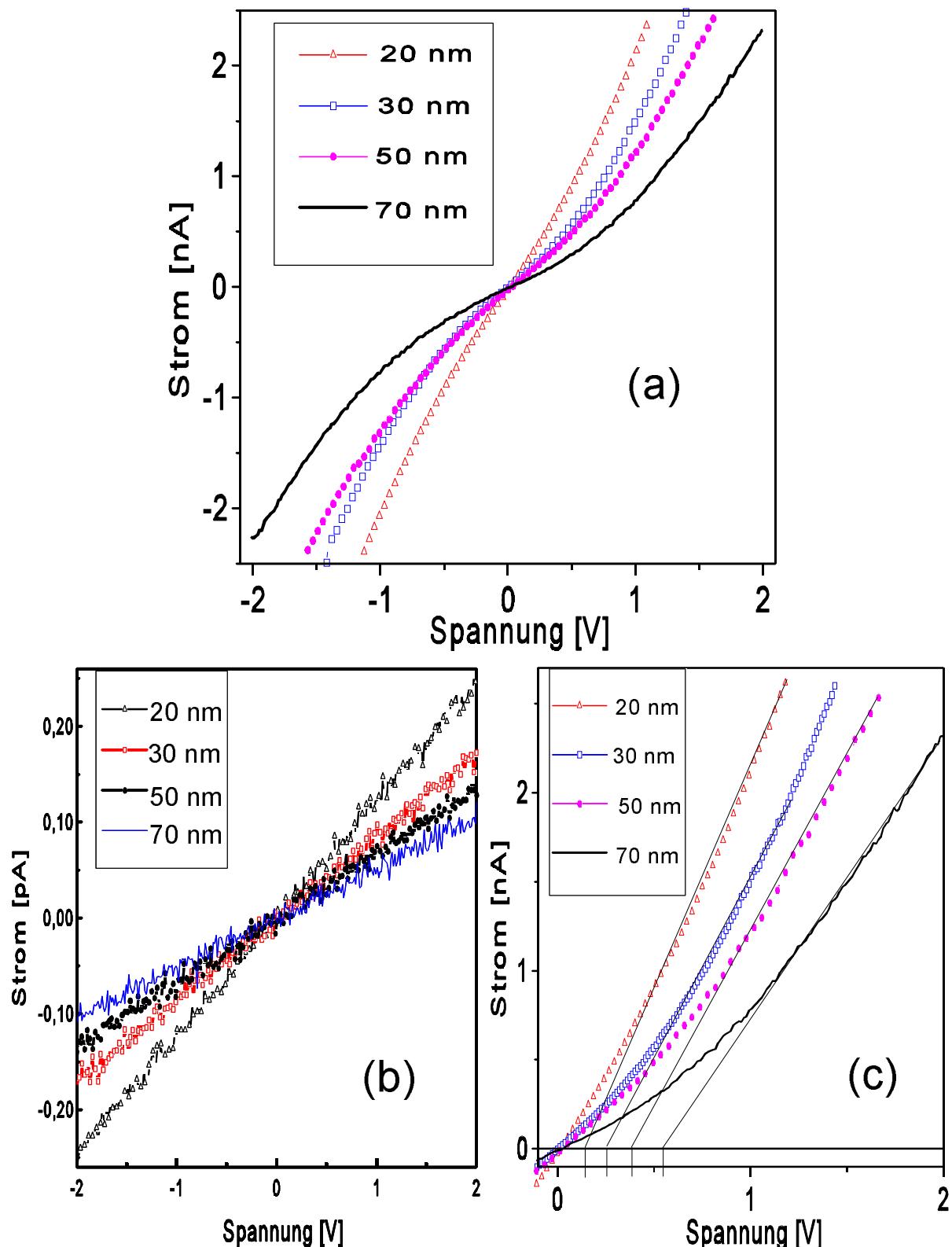


Abbildung 66: (a) Abhängigkeit der $I(V)$ -Kurven des Pt-Arrays vom Abstand der Kontaktelektroden bei Raumtemperatur. (b) $I(V)$ -Kennlinien der Kontaktelektroden vor Abscheidung der Pt-Cluster. Der Widerstand beträgt abhängig vom Abstand der Kontaktelektroden $8-20\text{ T}\Omega$. (c) Vergrößerte Darstellung der in (a) gezeigten $I(V)$ -Kurven. Die Offset-Spannung, angedeutet durch die feinen Linien, wächst mit der Arraylänge.

Wie im theoretischen Teil der Arbeit gezeigt, ist $V_{off} = Ne/(4C)$, wobei N die Anzahl der Tunnelkontakte bedeutet. Auch Middleton & Wingreen [75] konnten in ihrer Simulation zeigen, daß sich für ungeordnete Arrays eine Offsetspannung proportional zu N ergibt. Aus Abb.66(c) liest man ab, daß sich die Offsetspannung alle 20 nm um ca. 125 mV ändert. Andererseits weiß man aus den RTM-Aufnahmen, daß sich auf 20 nm etwa 4 bis 5 Cluster ergeben, was 5-6 Tunnelkontakte ergibt. Aus $V_{off}(N+5) - V_{off}(N) \approx 125 \text{ mV}$ läßt sich ein e/C von etwa 100 mV in diesem Fall abschätzen. Um die abstandsabhängigen Widerstandsänderungen des Arrays verstehen zu können, muß man in Erinnerung rufen, daß der Strom proportional zur Breite M des Arrays und umgekehrt proportional zur Länge N des Arrays ist, also $I \propto M/N$. Je breiter das Array ist, umso mehr parallele Strompfade können existieren. Durch Hinzufügen eines seriellen Tunnelwiderstands wird der Strom jedoch erniedrigt. Wie weiter oben schon diskutiert, ist die Breite des Arrays in diesem Experiment nicht beschränkt, da diese nicht strukturiert worden ist. Daher können bei Erhöhung der angelegten Biasspannung am Array weitere Leitungskanäle geöffnet werden und so zu einem verstärkten Stromfluß bei höheren Spannungen beitragen. In Abb.67 ist schematisch das Problem dargestellt. Bei relativ niedrigen Spannungen findet der Stromfluß hauptsächlich in der Mitte des Arrays in einem Kanal statt, da hier die auftretende Feldstärke am größten ist. Bei höheren Spannungen können auch seitlich gelegene Leitungspfade geöffnet werden und ergeben einen zusätzlichen Strombeitrag. Bei höheren Spannungen kann nämlich jetzt die Feldstärke pro Tunnelkontakt ausreichen, um auch durch längere Strompfade Elektronen zu zwingen. Diese Problematik kommt auch in Abb.66(a) und (c) zum Ausdruck, da hier der Strom eher wie $I \propto V^3$ wächst und nicht in eine lineare Sättigung gemäß $I \propto V$ einmündet, was die lineare Extrapolation zur Bestimmung von V_{off} erschwert.

Betrachtet man die Leitfähigkeiten der Arrays, so skalieren sie in etwa proportional zur ihrer Längenänderung, so daß in etwa $G(N) - G(N + \Delta N) \approx \Delta N * 0,5 \text{ nA/V}$ gilt.

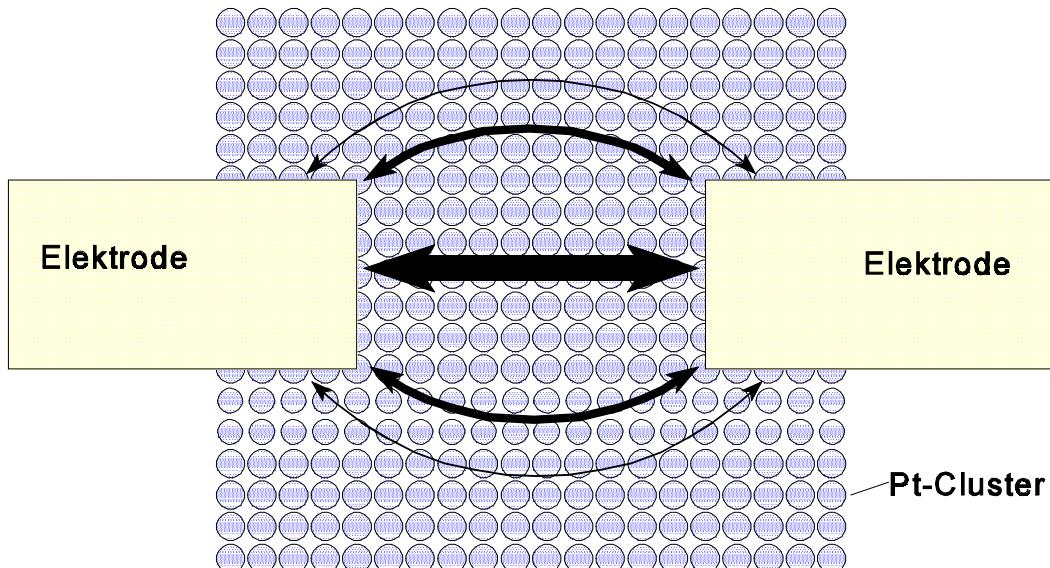


Abbildung 67: Schematische Darstellung zur Stromverteilung in einem seitlich unbegrenzten Array. Die eingezeichneten Pfeile stellen den Stromfluß dar. Bei niedrigen Spannungen fließen die Elektronen wesentlich in der Mitte des Arrays. Bei höheren Spannungen kommen noch Strombeiträge aus "längerem" Strompfaden hinzu, da das Array in der Breite nicht begrenzt ist.

Einfluß einer Kontrollspannung auf die I(V)-Kennlinien

In den vorherigen Abschnitten wurde gezeigt, daß es in dem untersuchten System möglich ist, Coulomb-Blockade bei Raumtemperatur zu erreichen, wobei sich zum Teil Blockadespannungen bis zu einem Volt ergeben haben. Das ist ein Ergebnis, das bisher weltweit noch nicht erreicht wurde. Die Ausbildung einer Coulomb-Barriere bei Raumtemperatur ist aber nur ein erster Schritt. Wünschenswert ist es, den Strom durch das Array durch Anlegen einer Kontrollspannung, wie es zum Beispiel in Abb.51 gezeigt ist, regeln zu können (Transistor).

Um eine Insel durchzuschalten muß auf der Insel mit einer Kontrollspannung V_{Gate} eine Ladung von $e/2$ erzeugt werden, so daß $V_{\text{Gate}} \cdot C_0 \approx e/2$ ist. Bei einer Variation der Kontrollspannung würde man dann ein oszillatorisches Verhalten des Stromes durch das Array mit einer Periode von $\Delta V_{\text{Gate}} = e/C_0$ erwarten. Um die Modulationsperiode ΔV_{Gate} abzuschätzen, muß also die Kapazität C_0 berechnet werden.

Die SiO_2 -Schichtdicke d , die zusammen mit dem Pt-Cluster und dem Si-Substrat die Kapazität bildet, ist 100 nm dick und hat eine relative Dielektrizitätskonstante von $\epsilon_r \approx 3,9$. Nun ist aber die Berechnung der beteiligten Kapazitäten, selbst wenn man das Eindringen des elektrischen Feldes vernachlässigt, ein nichttriviales Unterfangen, das normalerweise numerisch mit einem Program wie FASTCAP angegangen werden muß [133,144]. Abschätzungen nach Art des Plattenkondensators geben zu niedrige Werte, da der Abstand mit 100 nm wesentlich größer als der Durchmesser des Clusters ist. Berücksichtigt man nur die Eigenkapazität des Clusters, so wird die Abschirmung durch die benachbarten Cluster nicht berücksichtigt. Nimmt man aber als Modell an, daß die Pt-Cluster quadratische Inseln mit einer Seitenlänge w und vernachlässigbarer Dicke sind, und daß diese quadratischen Inseln einen Tunnelabstand s voneinander haben, so kann das System mit Hilfe konformer Abbildungen gelöst werden [76]. Man erhält für die Kapazität der Insel gegenüber einer "unendlich" ausgedehnten Gateelektrode im Abstand d folgenden Ausdruck [76]:

$$C_0 = \frac{2 \epsilon_0 \epsilon_r K(k_e)}{K(\sqrt{1-k_e^2})} \quad , \quad k_e = \tanh\left(\frac{\pi}{4} \frac{w}{d}\right) \tanh\left(\frac{\pi}{4} \frac{w+s}{d}\right) , \quad (38)$$

K: vollständiges elliptisches Integral 1. Art .

In der Abb.68 sind die nach dieser Gleichung ermittelten Werte für verschiedene Größen der Pt-Inseln aufgetragen. Zusätzlich ist auch die Periode ΔV_{Gate} der zu erwartenden Stromosillationen mitangegeben. Aus der Abb.68 entnimmt man, daß sich die Periode ΔV_{Gate} von 5, 5 V für einen 3 nm Cluster auf 2,9 V für einen 5 nm Cluster ändert. Bei einer gegebenen Verteilung der Clusterdurchmesser sollte sich eine Überlagerung verschiedener Perioden ergeben, die sich im ungünstigsten Falle kompensieren können. Simulationen mit SIMON1.1 bestätigen diese Überlegungen.

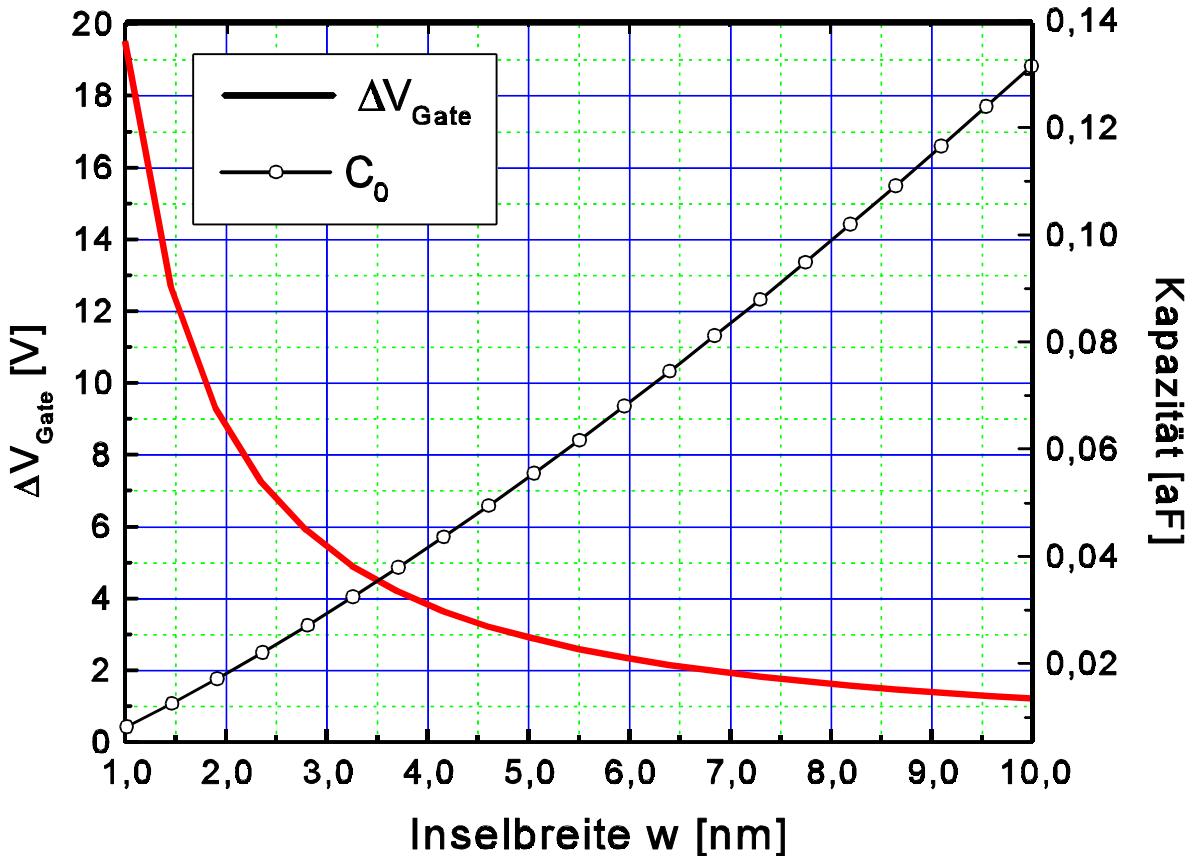


Abbildung 68: Berechnung der Kapazität C_0 , welche die Kopplung zwischen Si-Substrat und den Pt-Inseln beschreibt, nach der im Text angegebenen Formel (39). Zusätzlich ist auch die Periode der zu erwartenden Stromoszillation $\Delta V_{\text{Gate}} = e / C_0$ mitangegeben.

Bei den Untersuchungen zum Einfluß einer Kontrollspannung auf den Stromfluß durch das Array stellte sich heraus, daß hauptsächlich drei Faktoren für die experimentellen Ergebnisse verantwortlich sind. Die Beobachtungen können in erster Linie dem **Feldeffekt (1)**, der Überlagerung verschiedener **Coulomb-Oszillationen (2)** und der Existenz von **Leckströmen (3)** zwischen Si-Substrat und Bondelektroden zugeordnet werden. Der Punkt (2) wurde oben gerade besprochen, deshalb sollen im folgendem nur kurz die Punkt (1) und (3) diskutiert werden.

(1) Der Feldeffekt: Durch Anlegen einer Kontrollspannung wirkt ein elektrisches Feld sowohl auf die Tunnelbarriere zwischen den Clustern, als auch auf die Cluster selbst. Das kann zu einer Änderung der Tunnelbarriere zwischen den Clustern führen und somit die Stromstärke beeinflussen. Bei Halbleiterquantendots ist der Einfluß des angelegten Feldes schon immer beobachtet worden und äußert sich dort auch in einem Stromanteil $\propto V_{\text{Gate}}$, dem die Coulomb-Oszillationen überlagert sind [135]. In metallischen Systemen versuchte man erst kürzlich, diesen Effekt in einem vorgeschlagenen Metalloxid-Tunneltransistor auszunutzen [149]. Der Feldeffekt im vorliegenden Fall bezieht sich sowohl auf den metallischen Bereich der Pt-Cluster, als auch auf den Bereich zwischen den Cluster. In dünnen Metallen ist der Feldeffekt normalerweise in der Größenordnung von 10^{-5} , was sich auf eine relative Leitfähigkeitsänderung einer Metallschicht bezieht [145]. Bei Metaldicken, die in der Größenordnung der Abschirmlänge λ_F liegen, wirkt sich dieser Feldeffekt jedoch dramatisch aus, da er im Prinzip dann wie im Halbleiter wirken kann [145]. Das Prinzip des Feldeffektes ist in Abb.69 schematisch dargestellt. Die Pt-Cluster

sind am Rande nur noch eine Atomlage “dick”, so daß dort das Feld am stärksten wirken kann. Bei positiver Gatespannung wird der Potentialbereich, den die Elektronen im Cluster einnehmen können vergrößert, und der Tunnelabstand zwischen den Clustern wird geringer. Damit wächst die Tunnelwahrscheinlichkeit und der Strom steigt. Bei negativer Gatespannung findet, wie in Abb.69(b) gezeigt, der umgekehrte Vorgang statt, so daß sich eine dicke und höhere Barriere und somit ein geringerer Strom ergibt. In diesem Bild ist es also sehr wichtig, wie die Tunnelbarriere zwischen zwei Cluster genau beschaffen ist.

(3) Leckströme: Zwischen dem Si-Substrat, das auf dem Potential von V_{Gate} liegt und den Kontaktielektroden der Strukturen kommt es manchmal zu Leckströmen zwischen 1 fA im Anfangsstadium, und 50 μA , wenn die SiO_2 -Schicht schließlich einer elektrischen Degradation erliegt. Dieser zusätzliche Strombeitrag kann zur Verfälschung der $I(V_{\text{Gate}})$ -Kennlinie führen. Ursache für diesen Leckstrom ist entweder eine qualitativ schlechte SiO_2 -Schicht, die in Verbindung mit den bis zu etwa $200 \times 200 \mu\text{m}^2$ großen Bondflächen zu einem relativ großen Leckstrom führt, der das Oxid weiter degradiert. Eine andere Möglichkeit könnte dadurch gegeben sein, daß während des Bondvorgangs die SiO_2 -Schicht etwas beschädigt wird. Beim Bonden wird der Au- oder Al-Draht mit Ultraschall auf den Au-Kontaktelektroden festgeschweißt. Dabei wird mit einer druckäquivalenten Masse von etwa 20 g die Waferoberfläche lokal belastet, was zusammen mit der Ultraschalleinwirkung die SiO_2 -Schicht verletzen kann. Um den Einfluß des Leckstroms zu kontrollieren, wurde der Strom durch das Si-Substrat auch immer, wie in Abb.70(c) gezeigt, mitverfolgt (siehe Anhang II).

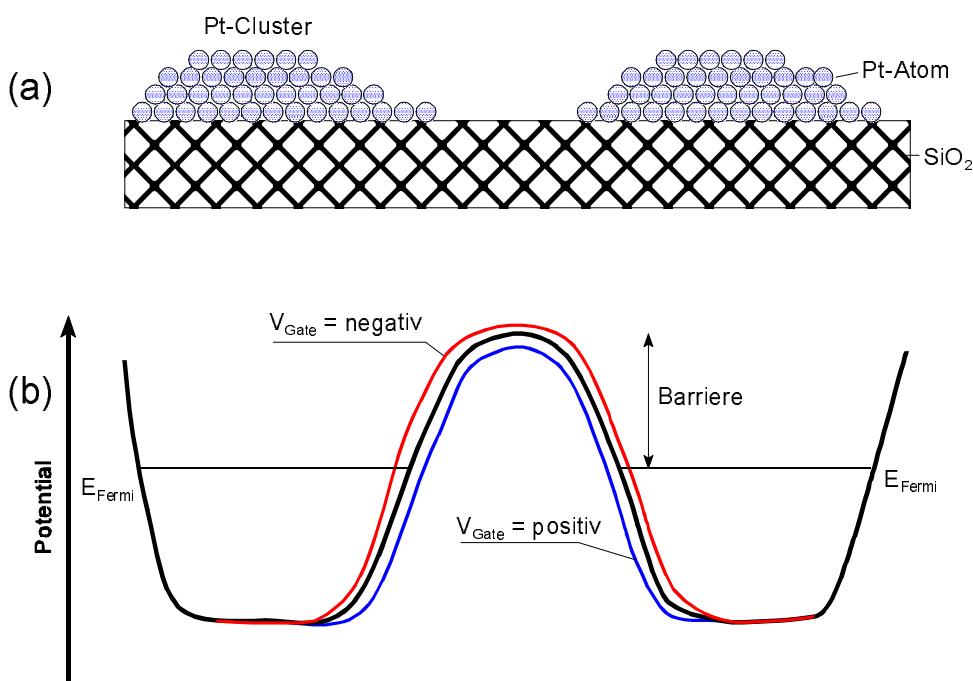


Abbildung 69: Schematische Darstellung des Feldeffektes, der die Höhe und Breite der Tunnelbarriere zwischen den Pt-Cluster verändern kann. (a) Querschnitt durch zwei atomar aufgebaute Pt-Cluster, die an ihrem Rand nur noch eine Atomlage dick sind. (b) Schematisches, eindimensionales Potential zwischen den Pt-Inseln: die Potentialtöpfe sind bis zur Fermienergie gefüllt. Durch Anlegen einer Gatespannung wird die Tunnelbarriere zwischen den Pt-Inseln modifiziert.

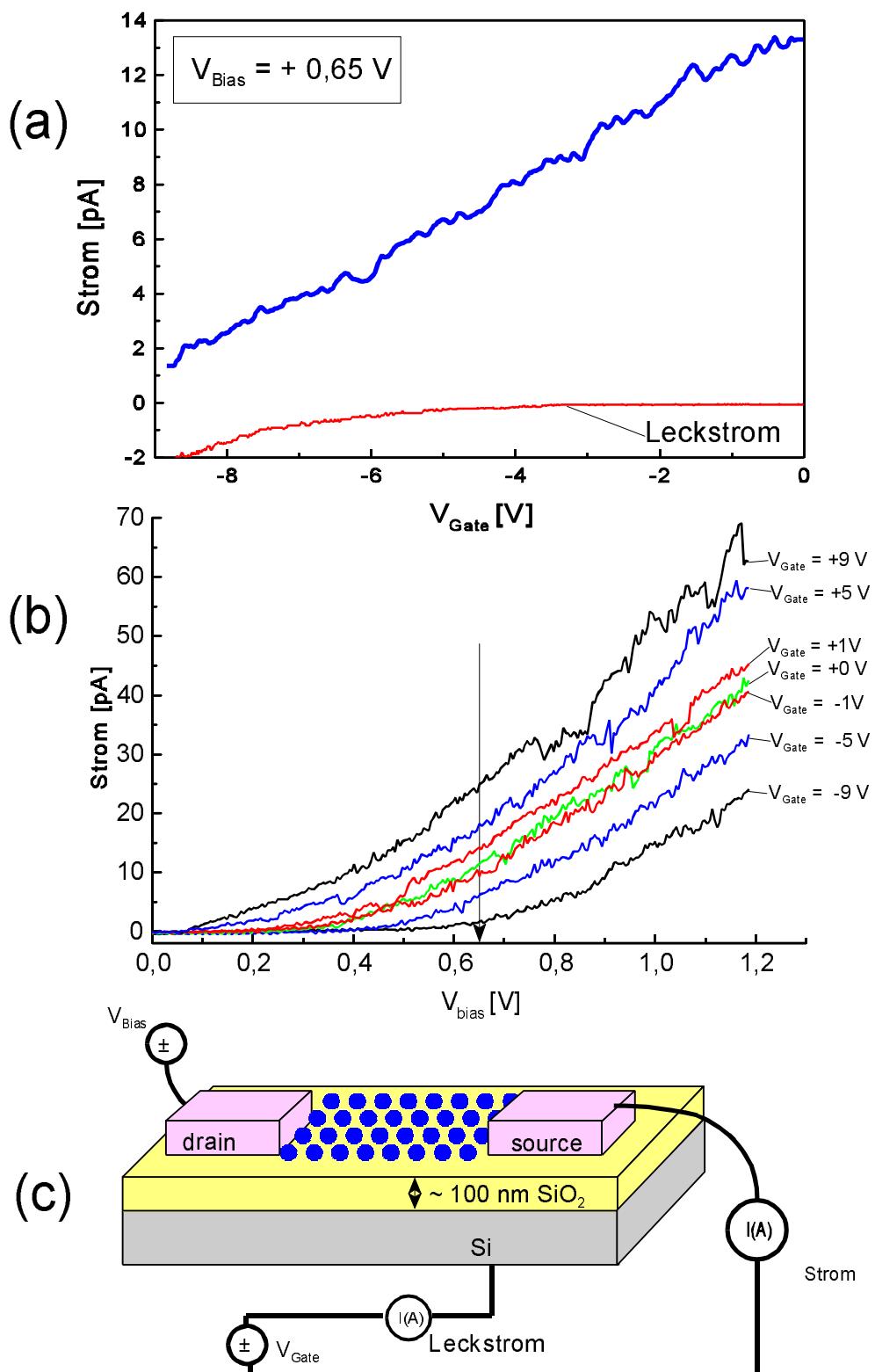


Abbildung 70: Einfluß einer Kontrollspannung V_{Gate} auf den Strom durch das Array bei Raumtemperatur: In (a) ist die Biasspannung V_{Bias} konstant gehalten und die Gatespannung ist verändert worden. Deutlich ersichtlich ist die lineare Abnahme des Stromes mit wachsender negativer Gatespannung. Der Leckstrom ist hier mitangegeben. In (b) sind $I(V_{Bias})$ -Kennlinien für verschiedene Gatespannungen dargestellt und der Biaspunkt für die in (a) gezeigte Kennlinie eingezzeichnet. In (c) ist der Meßaufbau mit der Leckstrommessung gegeben.

In Abb. 70 sind typische Ergebnisse zum Einfluß einer Kontrollspannung auf den Stromfluß durch ein Pt-Array bei Raumtemperatur zusammengefaßt. Abb. 70(a) zeigt deutlich den Einfluß des Feldeffekts: Bei wachsender negativer Gatespannung V_{Gate} verringert sich der Strom durch das Array fast linear. Es wurde hier nicht versucht das Sättigungsverhalten von $I(V_{\text{Gate}})$ zu messen, da bei höheren Spannungen, wie in Abb. 70(a) mitangegeben, der Leckstrom steigt, und man Gefahr läuft, die SiO_2 -Schicht zu degradieren. Der Leckstrom ist aber deutlich geringer als die induzierte Stromänderung. Außerdem wird angenommen, daß der Leckstrom hauptsächlich über den linken Kontaktpad in Abb. 70(c) fließt, der mit V_{Bias} verbunden ist, da hier die größere Spannungsdifferenz anliegt. Der Widerstand zwischen dem Si-Substrat und dem Kontaktpad beträgt demnach bei 9 Volt noch ca. $45 \text{ T}\Omega$. Überlagert auf den quasi linearen Stromabfall sind auch noch deutliche Oszillationen, bei denen jedoch die Peaks nicht an reproduzierbaren Spannungswerten sind, wenn man die Messung öfter wiederholt. Das kann zum einen in wechselnden Hintergrundladungen seine Ursache haben, zum anderen kann auch die Vielfalt der möglichen Strompfade durch das Array eine Rolle spielen. In Abb. 71 ist das Fourierspektrum der Leitfähigkeit der in Abb. 70(a) gezeigten $I(V_{\text{Gate}})$ -Kennlinie gegeben. Es treten eine Reihe von Perioden auf, die bei wiederholten Messungen aber mit unterschiedlicher Amplitude zum Fourierspektrum beitragen. Auffallend ist, daß die gemessenen Perioden deutlich von den berechneten Periodizitäten (ΔV_{Gate} -Werte) in Abb. 68 abweichen, da sich hauptsächlich gemessene Periodizitäten von $\Delta V_{\text{Gate}} < 1 \text{ Volt}$ ergeben. In Abb. 70(b) ist eine Schar von $I(V_{\text{Bias}})$ -Kennlinien bei verschiedenen, positiven wie negativen Gatespannungen dargestellt. Hier ist auch ersichtlich, daß sich bei positiven Gatespannungen der Strom durch das Array erhöhen läßt, da hier die Tunnelbarrieren erniedrigt werden. Hält man die durch den Pfeil angedeutete Biasspannung fest und verändert die Gatespannung, so erhält man gerade die in Abb. 70(a) gezeigte $I(V_{\text{Gate}})$ -Kennlinie.

Das hier gezeigte Verhalten wurde an fast allen ca. 200 untersuchten Strukturen gefunden, wobei quantitativ der Einfluß der Gatespannung unterschiedlich war.

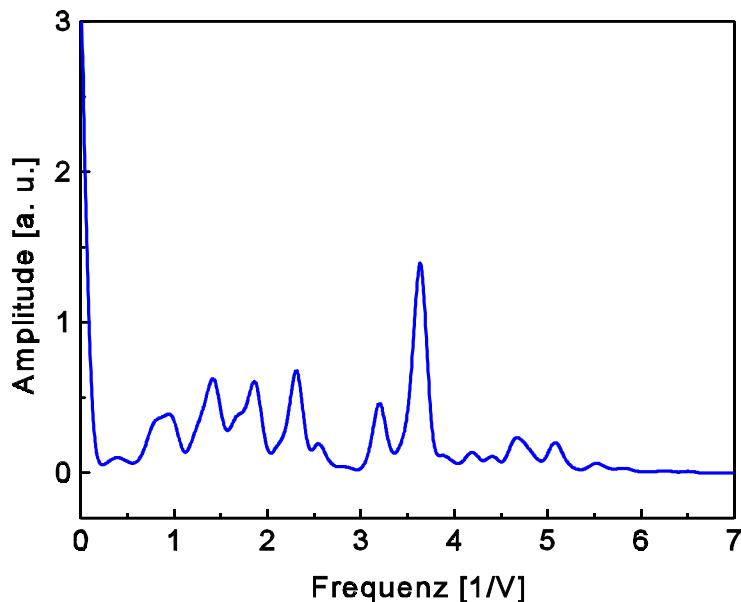


Abbildung 71: Fourierspektrum der Leitfähigkeit der in Abb. 70(a) gezeigten $I(V_{\text{Gate}})$ -Kennlinie. Es ergeben sich hauptsächlich periodische Anteile mit $\Delta V_{\text{Gate}} < 1 \text{ Volt}$.

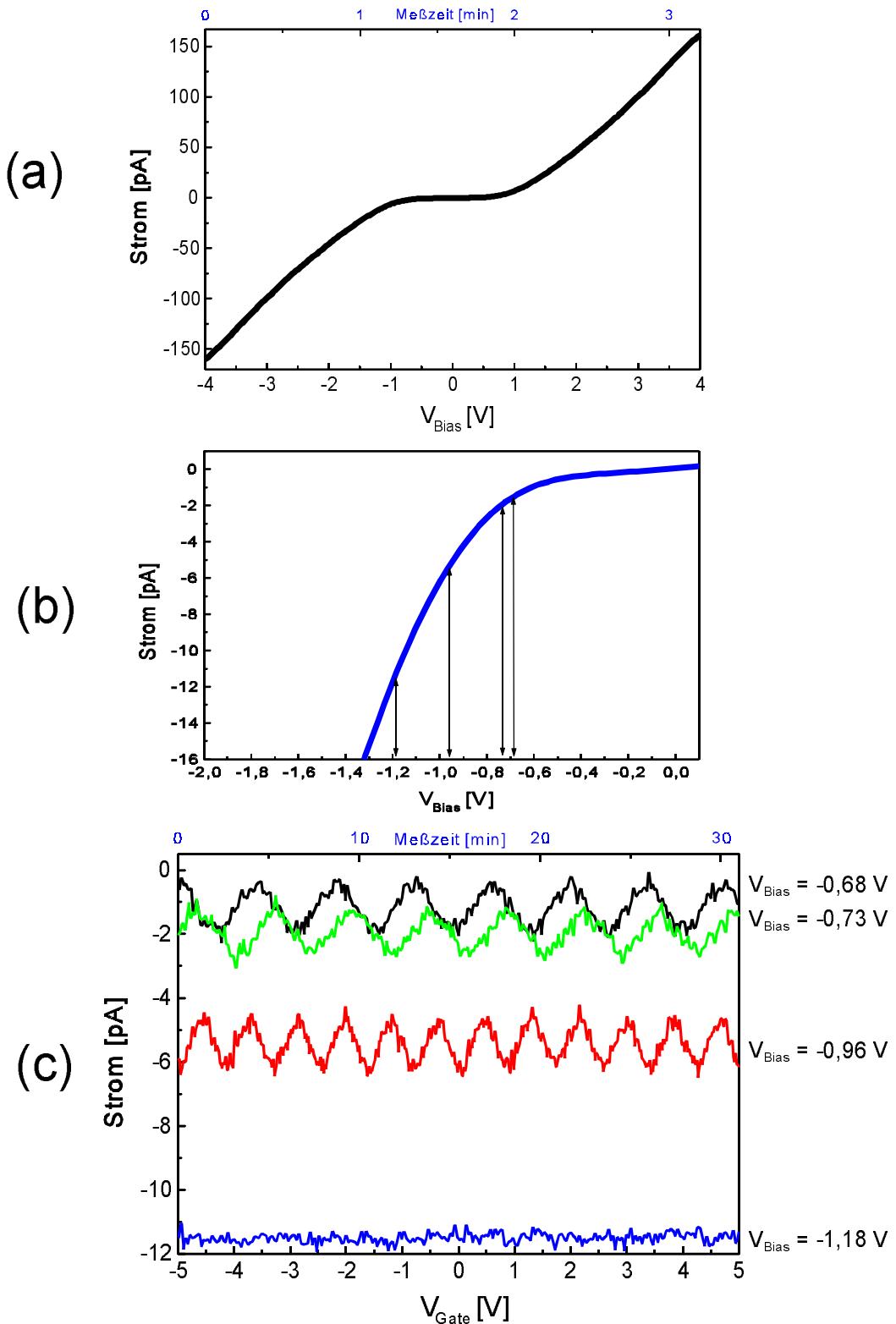


Abbildung 72: Strom-Oszillationen durch Variation der Kontrollspannung V_{Gate} : (a) $I(V)$ -Kennlinie mit Coulomb-Blockade bei Raumtemperatur. (b) vergrößerter Ausschnitt der in (a) gezeigten Kurve. Angegeben sind die Spannungswerte V_{Bias} , bei denen die in (c) gezeigten Kennlinien aufgenommen sind. (c) Abhängig von der Biasspannung V_{Bias} ergeben sich unterschiedliche Stromoszillationen bei Variation der Kontrollspannung: $\Delta V_{\text{Gate}} \approx 1,43$ Volt und $\Delta V_{\text{Gate}} \approx 0,82$ Volt.

Nur in einem Fall konnte kein Feldeffekt, sondern die eigentlich erwarteten Oszillationen beobachtet werden. Die Meßergebnisse zu dieser Probe sind in Abb.72 gegeben. Hier zeigt sich in Abb.72(a) wieder eine Coulomb-Lücke von ca. 500 meV bei Raumtemperatur. Der Leckstrom war bei dieser Probe kleiner als 10 fA bei $V_{\text{Gate}} = 8$ Volt.

In dem Ausschnitt der I(V)-Kennlinie in Abb.72(b) sind die Werte der Biasspannung V_{Bias} durch Pfeile angegeben, bei denen die in Abb.72(c) aufgezeichneten Strommodulationen beobachtet wurden. Tendenziell verifiziert sich dabei das in dem Kapitel 7.1 in der Simulation gezeigte Verhalten: Oszillationen sind nur bei niedrigen Biasspannungen zu beobachten. Bei höheren Biasspannungen von $V_{\text{Bias}} \approx -1,2$ Volt sind keine Modulationen mehr sichtbar.

Auffällig ist in Abb.72(c) zum einen die relativ symmetrische Form der Oszillation, zum anderen zeigt sich bei $V_{\text{Bias}} \approx -0,96$ Volt eine andere Periodizität in der Modulation. Die ausgeprägte Form der Oszillation mit einer Periode von $\Delta V_{\text{Gate}} \approx 1,43$ Volt lässt darauf schließen, daß diese nur von einer Pt-Insel verursacht wird, da bei verschiedenen Inseln im allgemeinen Überlagerungen von verschiedenen Perioden, wie in Abb.71 gezeigt, zu beobachten sein sollten.

Des weiteren tritt bei $V_{\text{Bias}} \approx -0,96$ Volt eine andere Periodizität mit $\Delta V_{\text{Gate}} \approx 0,82$ Volt auf. Auch diese Oszillation ist wieder ohne Schwebungen und sehr ausgeprägt. Der Wechsel der Periodizität lässt sich mit der Annahme erklären, daß der Strom bei höheren Biasspannungen einen anderen Weg durch das Array nimmt. Eine etwas größere Insel mit größerer Kapazität C_0 und damit kleinerer Periode ΔV_{Gate} könnte dann die maßgebende Strommodulation verursachen.

Insgesamt gesehen sind aber alle vorkommenden Oszillationsperioden nicht mit der in Abb.68 gezeigten Abschätzung für ΔV_{Gate} aus der geometrischen Kapazität verträglich. Die auftretenden Fourierkomponenten der Oszillationen sind alle bis um einen Faktor 10 größer als es sich aus der geometrischen Abschätzung ergibt.

Als möglich Erklärung für diese Abweichung bietet sich der Einfluß von Streukapazitäten an. *Gert-Ludwig Ingold* hat in seiner Habilitationsschrift bereits angegeben, daß es in hochohmigen Systemen wichtig wird, alle Streukapazitäten zwischen den beteiligten Leitern in der Berechnung der Tunnelraten mitzunehmen [125]. Speziell für den Fall des Einzel-Elektron-Transistors konnte er zeigen, daß die kritische Ladung e einer Insel modifiziert wird zu $(e-\delta)$. Dabei ist die Defektladung δ eine rationale Funktion der beteiligten Streukapazitäten. Dies würde die gefundenen Abweichungen qualitativ erklären können. Eine detaillierte theoretische Betrachtung dazu für Arrays durchzuführen, ist eine Herausforderung für eine neue Doktorarbeit.

7.7 Zusammenfassung der Ergebnisse zu Arrays

In diesem Teil der Arbeit wurde aus einer Kombination von Elektronenstrahlolithografie und selbstorganisiertem Wachstum von granularen Pt-Schichten die Möglichkeit aufgezeigt, Coulomb-Blockade bei Raumtemperatur zu realisieren. Bei dieser Art der Herstellung muß im allgemeinen davon ausgegangen werden, daß es sich dabei um ungeordnete Pt-Cluster-Arrays handelt, wenn auch beim Studium des Wachstums von Pt auf SiO₂ sich Anzeichen eines geordneten Wachstums ergeben haben.

Numerische Untersuchungen an ungeordneten Arrays auf Basis des orthodoxen Modells lassen auch bei Arrays mit moderater Unordnung Coulomb-Blockade erwarten. Auch eine Modulation des Stroms durch ein ungeordnetes Array mit Hilfe einer Kontrollspannung wurde bei der Simulation beobachtet.

Der Ansatz, aus einer Kombination von Lithographie und Selbstorganisation von metallischen oder halbleitenden Clustern Coulomb-Blockade zu erzielen, wird weltweit verfolgt [47-50, 64-71, 148, 150, 151]. Dabei wurden vor allem in Gruppen von *Ahmed* in Zusammenarbeit mit *Hitachi* deutliche Erfolge erzielt, wobei aber bisher nicht von Coulomb-Blockade bei Raumtemperatur berichtet wurde.

Der Erfolg der vorliegenden Arbeit wird vor allem auf das Wachstumsverhalten von dünnen Pt-Schichten zurückgeführt. Die pfannkuchenmäßige Form in Verbindung mit der Nukleationsdichte der Pt-Cluster erlaubt es gerade, die richtigen Tunnelkontakte zwischen den Clustern herzustellen. Dabei bringt die flache Form eine geringere gegenseitige Kapazität mit sich als die fast kugelförmigen Cluster aus Au, AuPd und Pd, die andere Gruppen verwenden. Des weiteren läßt sich der Tunnelabstand feiner einstellen. So wurde von *Woodham & Ahmed*, die mit einem aufwendigen Cluster-Deposition-Tool versucht haben, funktionierende Arrays herzustellen, sehr treffend bemerkt [69]: “*It is the gaps between islands that need closest dimensional control, not the islands themselves.*”

Bei Proben, deren Clusterabstand zu gering war, konnte in der vorliegenden Arbeit durch Abkühlung der Probe auf 80 K die Ausbildung einer Coulomb-Blockade beobachtet werden. Das war bisher der Stand in der Literatur.

Im Einklang mit den theoretischen Vorhersagen von *Wingreen & Middleton* [75] konnte weiterhin im Ansatz gezeigt werden, daß der Spannungsbereich, in dem der Stromfluß unterdrückt ist, linear mit der Arraylänge ansteigt.

Der Einfluß einer Kontrollspannung auf den Stromfluß durch das Array wurde nachgewiesen. Dabei wurde ein Feldeffekt beobachtet, dem nicht reproduzierbare Coulomb-Oszillationen überlagert sind. Der Strom im Array konnte durch Anlegen einer Kontrollspannung verändert werden, so daß ein steuerbares Bauelement realisiert wurde. Nur in einem Fall konnten die eigentlich erwarteten Stromoszillationen bei Veränderung der Kontrollspannung beobachtet werden.

8. Zusammenfassung der Arbeit und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war es, Coulomb-Blockade bei Raumtemperatur experimentell nachzuweisen. Zur Erzeugung der hierfür notwendigen Strukturgrößen wurde das Wachstumsverhalten von Platin auf Al_2O_3 - und SiO_2 -Oberflächen ausgenutzt, um selbstorganisierte Arrays von Pt-Clustern herzustellen. Die Pt-Cluster haben dabei einen Durchmesser von 1-4 nm und voneinander einen Abstand von etwa 1 nm. Beides, sowohl die Clustergröße als auch der Abstand zwischen den benachbarten Clustern ist für den Erfolg der Arbeit von entscheidender Bedeutung. Die Arbeit gliederte sich im wesentlichen in zwei Teile.

Im ersten Teil der Arbeit wurden *einzelne* Pt-Cluster mit einem UHV-Rastertunnelmikroskop topographisch und spektroskopisch analysiert. Das untersuchte System wurde dabei vollständig im UHV hergestellt. Die Pt-Cluster wurden auf einer 1-2 nm dicken Al_2O_3 -Schicht abgeschieden, die wiederum auf einer metallischen Basiselektrode (Al, Au) aufgebracht wurde. Zusammen mit der RTM-Spitze als zweite Elektrode ergibt das System Spitze-Vakuum-Cluster- Al_2O_3 -Au eine Doppeltunnelkontaktanordnung, die Einzel-Elektron-Effekte bei Raumtemperatur zeigt. Die gemessenen Strom-Spannungs-Kennlinien zeigen eine Vielzahl von Eigenschaften: Coulomb-Blockaden von 0,1-1,5 eV, Coulomb-Treppen und asymmetrische Tunnelkennlinien. Im allgemeinen können die erhaltenen I(V)-Kurven gut mit der orthodoxen Theorie der Coulomb-Blockade beschrieben werden. Erfüllen die Pt-Cluster die oben genannten strukturellen Bedingungen nicht, so verschwindet die Coulomb-Blockade - zumindest bei Raumtemperatur.

Im zweiten Teil der Arbeit wurde das *kollektive* elektrische Verhalten von zweidimensionalen Pt-Arrays untersucht, das sich zwischen zwei mikrostrukturierten Kontaktelektroden auf einem oxidierten Si-Wafer befindet. Die Kontaktelektroden wurden durch Elektronenstrahlolithografie erzeugt, haben voneinander einen Abstand von 20-100 nm und eine Breite von 50-100 nm. Auch an diesen zweidimensionalen Arrays konnten bei Raumtemperatur Coulomb-Blockaden von 0,1-1 eV nachgewiesen werden. Bei Kennlinien ohne Coulomb-Blockade konnte durch Abkühlen der Proben auf 80 K die Ausbildung einer Blockade beobachtet werden. Der Strom durch das Pt-Array konnte durch kapazitives Einkoppeln einer Kontrollspannung verändert werden, so daß ein schaltbares Bauelement auf Basis von Einzel-Elektron-Effekten realisiert wurde. Dieses Ergebnis ist für eine zukünftige Anwendung als Bauelement von tragender Bedeutung.

Ausblick

Weitere, temperaturabhängige, im UHV durchgeführte Untersuchungen werden benötigt, um die genauen Mechanismen des Stromflusses in einem Array bei Raumtemperatur verstehen zu können. Bei den nur 0,5 nm dicken Pt-Clustern wäre zu erwarten, daß die Quantisierung der Elektronenzustände eine Rolle spielen. Des weiteren wäre es wünschenswert, die laterale Dimension des Arrays auf die Ausmaße der Elektrodenabstände begrenzen zu können, um den Einfluß zusätzlicher Strompfade abschätzen zu können.

Interessant wäre es, Cluster und Kontaktelektroden aus magnetischen Materialien herzustellen und den Transport in diesen Arrays in Abhängigkeit eines Magnetfeldes zu studieren. Das theoretische Analogon wäre dann etwa das zweidimensionale Coulomb-Gas mit Spin.

Anhang (I): Schaltplan für Variable-Abstands-Spektroskopie

Zur Durchführung der Variablen-Abstands-Spektroskopie im RTM wurde eine Schaltung entworfen, mit der es möglich ist nach Abschalten der Regelungsschleife eine zusätzliche Spannung auf den z-Piezo aufzuaddieren. Damit kann die Tunnelspitze gezielt um einige hundertstel Nanometer der Oberfläche an- oder abgenähert werden.

Allgemeine Beschreibung

Das Gerät liefert eine schaltbare Steuerspannung im Bereich von -1V.... +1V, die hochohmig ($10\ \Omega$) erdbezogen ist. Das Einschalten der Ausgangsspannung erfolgt über ein TTL-Signal (aktiv-low) das vom UNIX-Rechner (Omicron-Handbuch) geliefert wird, wenn die Regelschleife des RTM abgeschaltet wird. Bei aktivem Ausgang leuchtet gleichzeitig eine 'Pulse'-Anzeige. Das Gerät erlaubt eine einkanalige Ansteuerung über Pin 8 des rückseitigen DSub25-Steckers (Pin 1 und 14 = Gnd). Vorgesehen ist auch eine zweikanalige Ansteuerung. Dazu wird einer der beiden Drähte am Pin 8 des Steckers auf einen anderen Pin gelegt. Beim Einkanalbetrieb wird der Ausgang bei Low-Pegel an Pin 8 aktiv, im Zweikanalbetrieb müssen zur Ansteuerung der Ausgangsspannung beide Pins auf Low-Pegel sein.

Technische Daten

Ausgangsspannung (an $10\ k\Omega$):	0...1 V, Polarität schaltbar, über $10\ \Omega$ massebezogen
Ein-/Ausschaltzeit:	< 10 μs
Restwelligkeit, Rauschen:	< 0,5 mV
Eingangsimpedanz:	Pull-Up-Widerstand $2,7\ k\Omega$ gegen +5 V, bei Einkanalbetrieb $1,35\ k\Omega$

Der Schaltplan ist in der folgenden Abbildung 73 gegeben.

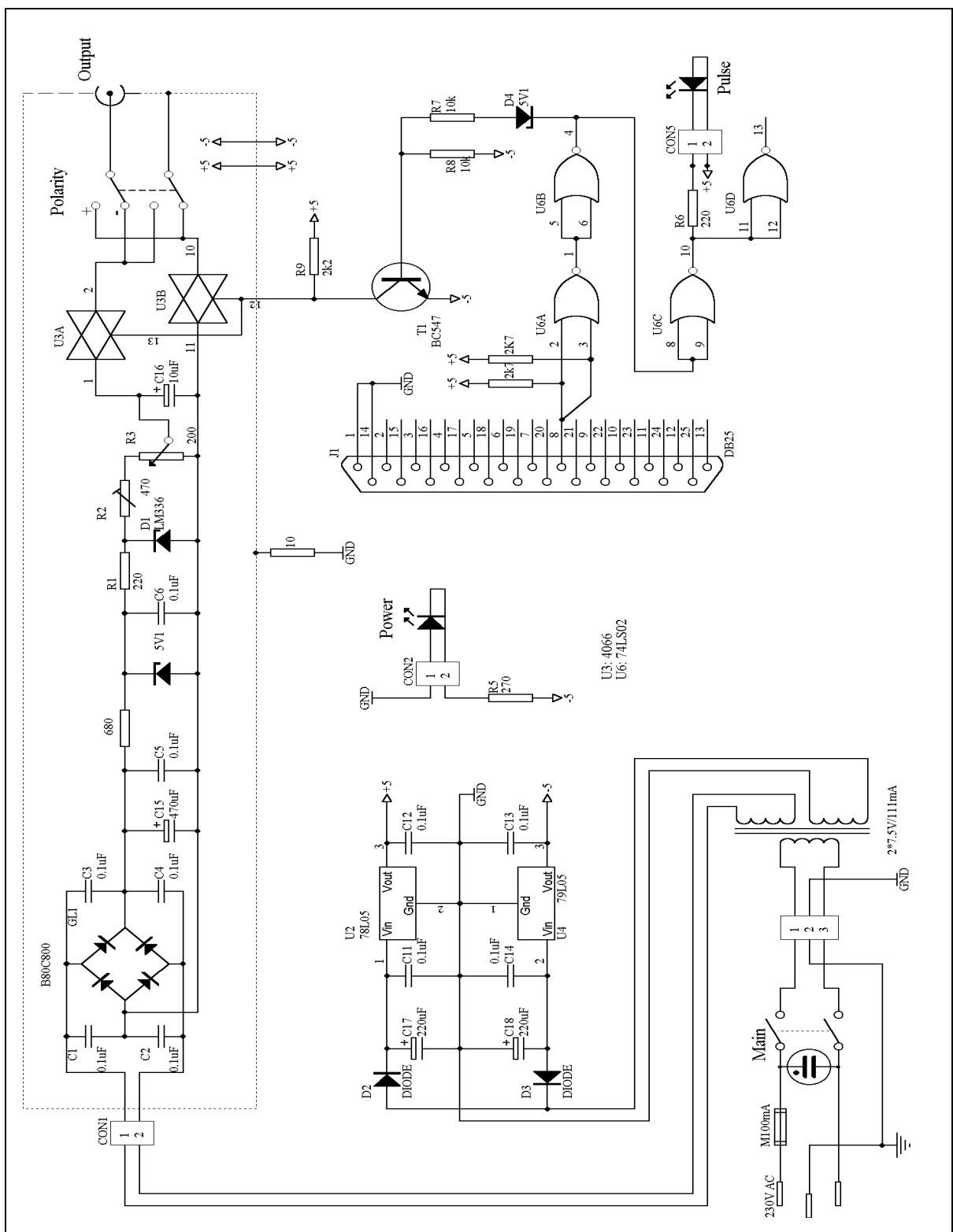


Abbildung 73: Schaltplan für die Variable-Abstands-Spektroskopie.

Anhang (II): Der Strom-Spannungs-Verstärker

Um in dieser Arbeit die hochohmigen ($10 \text{ T}\Omega$) Proben messen zu können, wurde ein Strom-Spannungswandler mit extrem kurzen Zuleitungen (4 cm) entwickelt, der mit einer relativ hohen Bandbreite von ca. 1000 Hz noch im fA-Bereich operieren kann. Die hohe Bandbreite ist dabei wichtig, um etwaige Sprünge im Strom (Zwei-Niveau-Verhalten) messen zu können. Herkömmliche Meßgeräte z. B. von Keithley haben eine zu geringe Bandbreite und würden die Übergänge durch lange Meßleitungen verschmieren. Ein weiterer Vorteil der kurz gehaltenen Meßleitungen ist die geringe Störsignalaufnahme.

Der Signalflußplan des Meßaufbaus ist in Abb.74, die Schaltpläne in Abb.75 und Abb.76 gezeigt. Die am Array anliegende Spannung kann symmetrisch zur Masse angelegt werden. Deshalb wird die Spannung V in $-V/2$ und $+V/2$ aufgeteilt und dem Array über zwei Strom-Spannungswandler zugeführt. Eine Kontrollspannung V_{Gate} wird auch dem Chip über einen weiteren Strom-Spannungswandler zugeführt. Auf diese Weise können alle auftretenden Ströme gemessen werden. Der Strom-Spannungswandler besteht aus einem OPA 128 von BurrBrown mit einem $100 \text{ M}\Omega$ Rückkoppelwiderstand. Das ergibt einen maximal meßbaren Strom von 100 nA. Durch die Instrumentationverstärker INA 118 kann das Signal noch verstärkt werden, so daß noch ein minimaler Strom von einigen fA nachgewiesen werden kann. Das Signal wird nach den INAs nochmals mit einem 50 kHz-Bandpaß gefiltert und um einen Faktor 2 verstärkt.

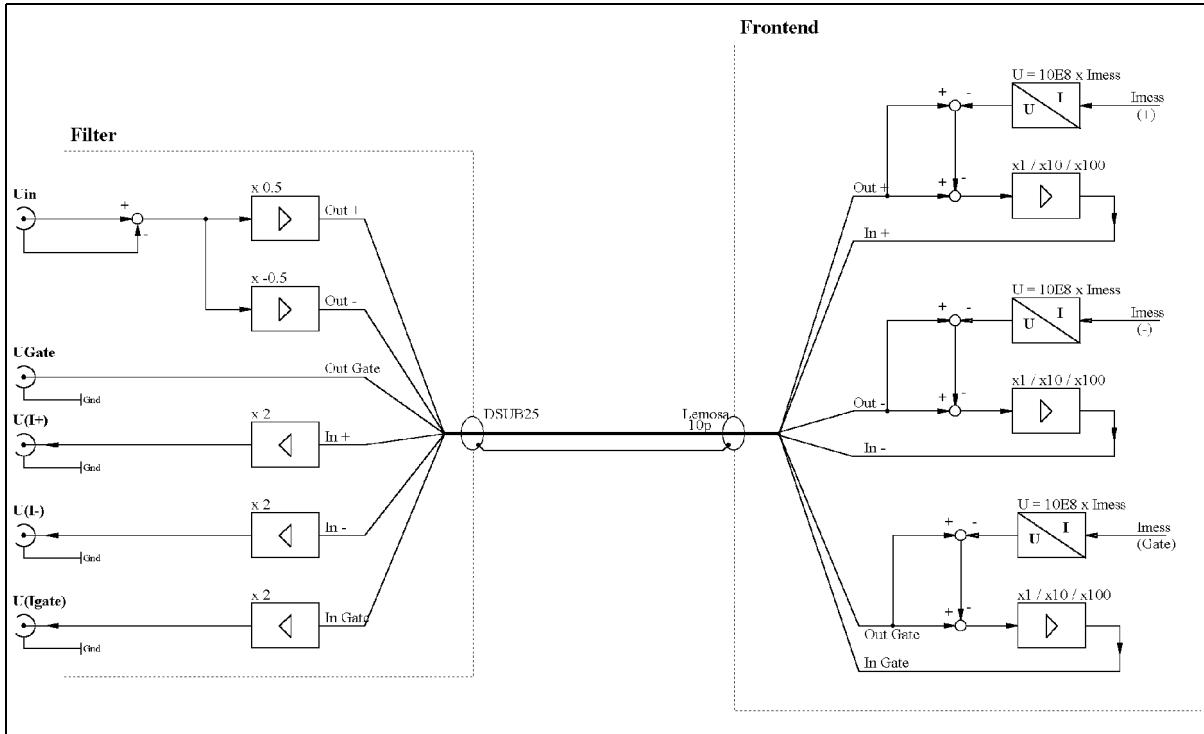


Abbildung 74: Signalflußplan des Strom-Spannungswandlers. Die rechte Seite befindet sich vollständig mit der Platine im Vakuum neben dem zu messenden Chip.

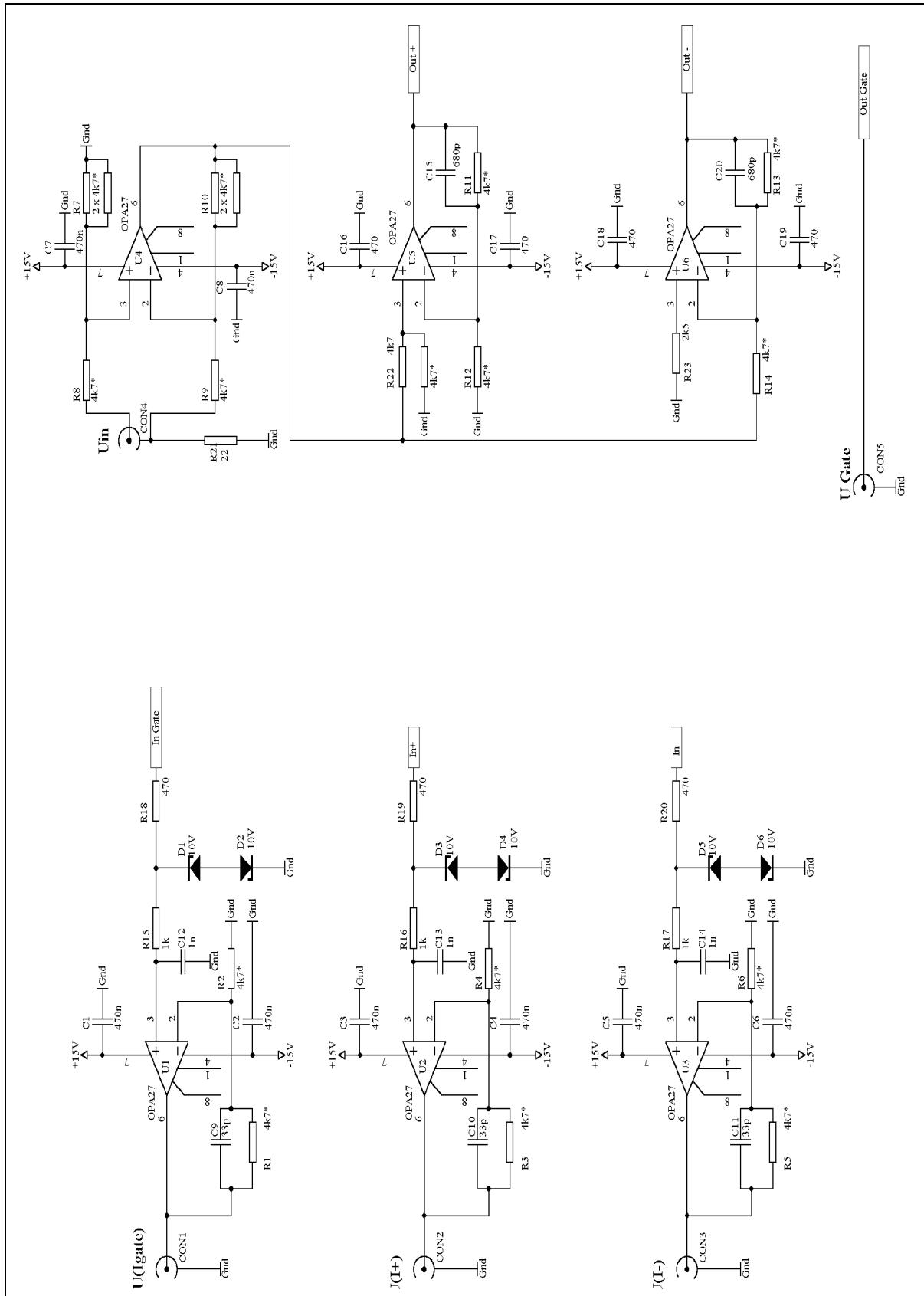


Abbildung 75: Schaltpläne für die Spannungsaufbereitung und Ausgangsfilter.

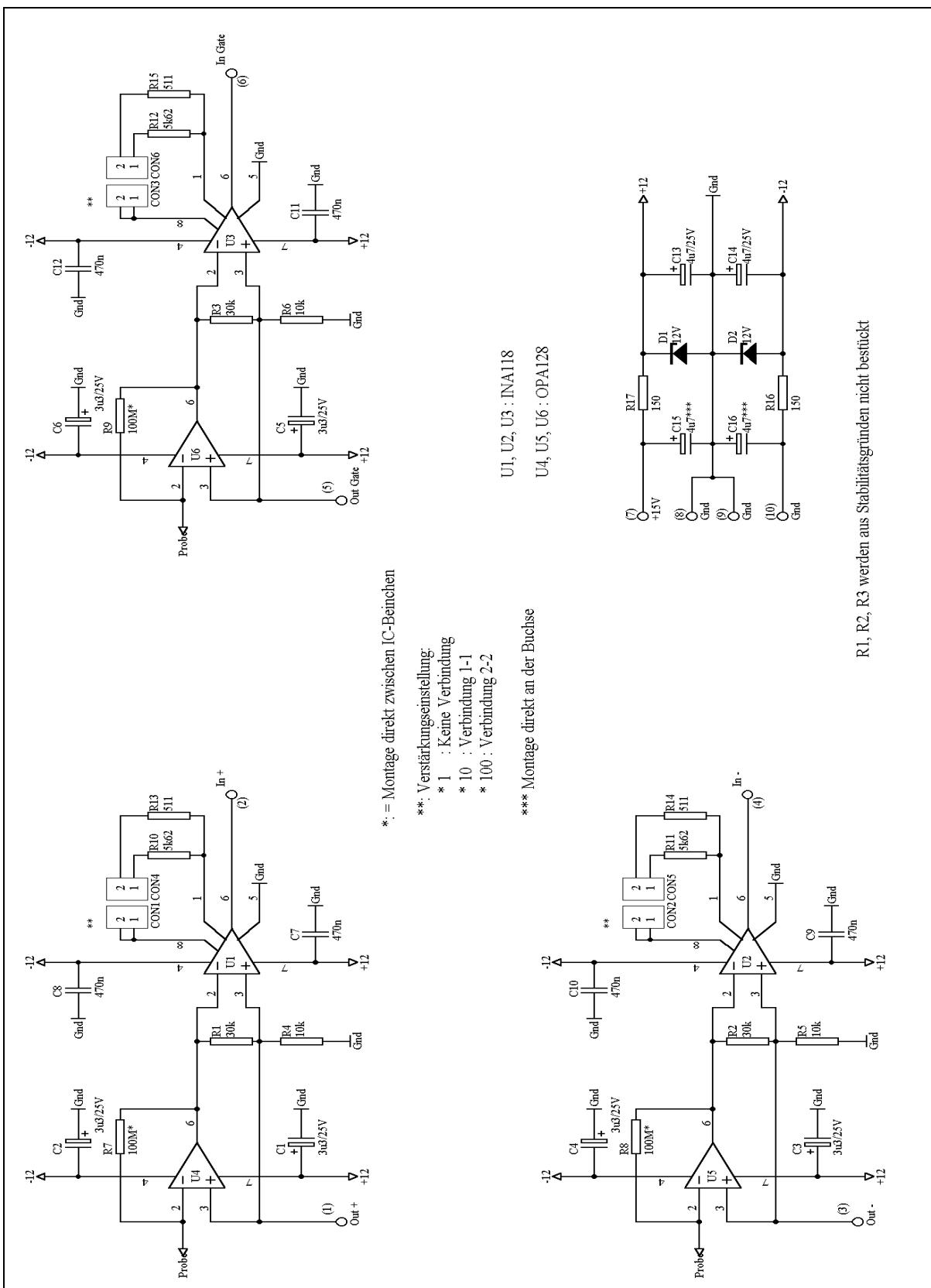


Abbildung 76: Schaltpläne für die drei Strom-Spannungswandler.

Literaturverzeichnis

- 1 J. A. A. J. Perenboom, P Wyder, F. Meier
Electronic Properties of Small Metallic Particles
Physics Reports 78, 175 (1981)
- 2 Siegmar Roth
One-dimensional metals
VCH Weinheim u.a., (1995)
- 3 Marc A. Kastner
Artifical Atoms
Physics Today January 1993, 24-31 (1993)
- 4 Alexander N. Korotkov
Coulomb Blockade and Digital Single-Electron Devices
preprint cond-mat/9602165,
erscheint in *Molecular Electronics*, ed. J. Jortner, M. Ratner, (Blackwell, Oxford)
- 5 C. J. Gorter
A possible explanation of the increase of the electrical resistance of thin metal films at low temperature and small field strengths
Physica 17, 777 (1951)
- 6 C. A. Neugebauer, M. B. Webb
Electrical Conduction Mechanism in Ultrathin, Evaporated Metal Films
J. Appl. Phys. 33, 74 (1962)
- 7 H. R. Zeller, I. Giaever
Tunneling, Zero-Bias Anomalies, and Small Superconductors
Phys. Rev. 181, 789 (1969)
- 8 J. Lambe, R. C. Jaklevic
Charge Quantization Studies Using a Tunnel Capacitor
Phys. Rev. Lett. 22, 1371 (1969)
- 9 J. B. Barner, S. T. Ruggiero
Observation of the Incremental Charging of Ag Particles by Single Electrons
Phys. Rev. Lett. 59, 807 (1987)
- 10 S. T. Ruggiero, J. B. Barner
Particle-size effects in single-electron tunnel systems
Z. Phys. B: Condensed Matter 85, 333 (1991)
- 11 J. B. Barner, S. T. Ruggiero
Tunneling in artifical Al_2O_3 tunnel barriers and Al_2O_3 -metal multilayers
Phys. Rev. B 44, 5919 (1991)
- 12 A. E. Hanna, M. Tinkham
Variation of the Coulomb staircase in a two-junction system by fractional electron charge
Phys. Rev. B 44, 5919 (1991)
- 13 R. Wilkins, E. Ben-Jacob, R. C. Jaklevic
Scanning-Tunneling-Microscope Observations of Coulomb Blockade and Oxide Polarization in Small Metal Droplets
Phys. Rev. Lett. 63, 801 (1989)
- 14 P. J. M van Bentum, H. van Kempen, L. E. C. van de Leemput, P. A. A. Teunissen
Single-Electron Tunneling Observed with Point-Contact Tunnel Junctions
Phys. Rev. Lett. 60, 369 (1988)
- 15 P. J. M. van Bentum, L. E. C. van de Leemput, R. T. M. Smokers, H. van Kempen
Single-electron effects observed with a low-temperature STM
J. Microscopy 152, 11 (1988)

- 16 Z. Y. Rong, L. F. Cohen, E. L. Wolf
Scanning Tunneling Microscope Observation of the Coulomb Blockade
Physics Letters A 146, 281 (1990)
- 17 R. Berthe, J. Halbritter
Coulomb barriers and adsorbate effects in scanning tunneling microscopy
Phys. Rev. B 43, 6880 (1991)
- 18 M. Amman, S. B. Field
Coulomb-blockade spectroscopy of gold particles imaged with scanning tunneling microscopy
Phys. Rev. B 48, 12104 (1993)
- 19 B. Laikhtman, E. L. Wolf
Tunneling Time and Effective Capacitance for Single Electron Tunneling
Phys. Lett. A. 139, 257 (1989)
- 20 J.-C. Wan, K. A. McGreer, N. Anand, E. Nowak, A. M. Goldman
Coulomb blockade on imaged mesoscopic lead grains
Phys. Rev. B 42, 5604 (1990)
- 21 P. J. M. van Bentum, R. T. M. Smokers, H. van Kempen
Incremental Charging of Single Small Particles
Phys. Rev. Lett. 60, 2543 (1988)
- 22 R. Wilkins, M. Amman, E. Ben-Jacob, R. C. Jaklevic
Single-electron and oxide-impurity effects in junctions formed by a cryogenic scanning tunneling microscope
Phys. Rev. B 42, 8698 (1990)
- 23 P. Radojkovic, M. Schwartzkopff, M. Enachescu, E. Stefanov, E. Hartmann, F. Koch
Observation of Coulomb staircase and negative differential resistance at room temperature by scanning tunneling microscopy
J. Vac. Sci. Technol. B14(2), 1229 (1996)
- 24 H. van Kempen, J. G. A. Gubois, J.W. Gerritsen, G. Schmid
Small metallic particles studied by scanning tunneling microscopy
Physika B 204, 51 (1995)
- 25 J. G. A. Gubois, J.W. Gerritsen, G. Schmid, H. van Kempen
Scanning tunneling microscopy and spectroscopy study of nanometer-sized metal clusters
Physika B 218, 262 (1996)
- 26 J. G. A. Dubois, J.W. Gerritsen, S. E. Shafranjuk, E. J. G. Boon, G. Schmid, H. van Kempen
Coulomb staircase and quantum size effects in tunnelling spectroscopy on ligand-stabilized metal clusters
Europhys. Lett. 33, 279 (1996)
- 27 C. Schönenberger, H. van Houten, C. W. J. Beenakker
Polarization charge relaxation and Coulomb staircase in ultrasmall double-barrier tunnel junctions
Physika B 189, 218 (1993)
- 28 C. Schönenberger, H. van Houten, H. C. Donkersloot
Single-Electron Tunneling Observed at Room Temperature by Scanning-Tunneling Microscopy
Europhys. Lett. 20 (3), 249 (1992)
- 29 C. Schönenberger, H. van Houten, J. M. Kerkhof, H. C. Donkersloot
Single-electron tunneling in double-barrier junctions by scanning tunneling microscopy
Appl. Surf. Sci. 67, 222 (1993)
- 30 D. Anselmetti, T. Richmond, A. Baratoff, G. Borer, M. Dreier, M. Bernasconi, H.-J. Güntherodt
Single-Electron Tunnelling at Room Temperature with Adjustable Double-Barrier Junctions
Europhys. Lett. 25 (4), 297 (1994)

- 31 R. P. Andres, S. Datta, M. Dorogi, J. Gomez, J. I. Henderson, D.B. Janes, V.R. Kolagunta, C. P. Kubiak, W. Mahoney, R. F. Osifchin, R. Reifenberger, M. P. Samanta, W. Tian
Room temperature Coulomb blockade and Coulomb staircase from self-assembled nanostructures
J. Vac. Sci. Technol. A 14(3), 1178 (1996)
- 32 D. Porath, O. Millo
Single electron tunneling and level spectroscopy of isolated C₆₀ molecules
J. Appl. Phys. 81 (5), 2241 (1997)
- 33 D. Porath, Y. Levi, M. Tarabiah, O. Millo
Tunneling spectroscopy of isolated C₆₀ molecules in the presence of charging effect
Phys. Rev. B 56, 9829 (1997)
- 34 M. Bockrath, D. H. Cobden, P. L. McEuen, N. G. Chopra, A. Zettl, A. Thess, R.E. Smalley
Single Electron Transport in Ropes of Carbon Nanotubes
cond-mat/9612162 17 Dec 96
- 35 J. A. Melsen, U. Hanke, H.-O. Müller, K.-A. Chao
Coulomb blockade threshold in inhomogeneous one-dimensional arrays of tunnel Junctions
cond-mat/9611052 7 Nov 1996
- 36 Maura Sassetti, Gianaurelio Cuniberti, Bernhard Kramer
Coulomb blockade at a tunnel junction between two quantum wires with long-range interaction
cond-mat/9701120 17 Jan 97
- 37 D. S. Golubev, J. König, H. Schoeller, G. Schön, A. D. Zaikin
Strong Electron Tunneling through Mesoscopic Metallic Grains
cond-mat/9702101 11 Feb 97
- 38 J. König, H. Schoeller, G. Schön
Cotunneling at resonance for the single-electron transistor
cond-mat/9702196 21 Feb 97
- 39 Holmer Cichy
Raumtemperatueroxidation von Metallfilmen
Doktorarbeit am MPI für Metallforschung, Stuttgart (1987)
- 40 H. Röder, E. Hahn, H. Brune, J. P. Bucher, K. Kern
Building one- and two-dimensional nanostructures by diffusion-controlled aggregation at surfaces
Nature Vol. 366, 141 (1993)
- 41 H. Brune, H. Röder, C. Boragno, K. Kern
Microscopic View of Nucleation on Surfaces
Phys. Rev. Lett. 73, 1955 (1994)
- 42 H. Röder, K. Bromann, H. Brune, K. Kern
Diffusion-Limited Aggregation with Active Edge Diffusion
Phys. Rev. Lett. 74, 3217 (1995)
- 43 H. Brune, K. Bromann, K. Kern
Atomistic processes in diffusion limited metal aggregation
preprint in Tagungsband 19th Gwatt Workshop on Nanophysics, 1995
- 44 Claudine Noguera
Physics and Chemistry at oxide surfaces
Cambridge University Press, 1996
- 45 Victor E. Henrich, P.A. Cox
The surface science of metal oxide
Cambridge University Press, 1994

- 46 L. Guo, E. Leobandung, S. Y. Chou
A Silicon Single-Electron Transistor Memory Operating at Room Temperature
Science 275, 649 (1997)
- 47 D. C. Ralph, C. T. Black, M. Tinkham
Spectroscopic Measurements of Discrete Electronic States in Single Metal Particles
Phys. Rev. Lett. 74, 3241 (1995)
- 48 D. C. Ralph, C. T. Black, M. Tinkham
Spectroscopy of the Superconducting Gap in Individual Nanometer-Scale Aluminum Particles
Phys. Rev. Lett. 76, 688 (1996)
- 49 D. C. Ralph, C. T. Black, M. Tinkham
Nano-particle transistor and energy-level spectroscopy in metals
Superlattices and Microstructures 20, 389 (1996)
- 50 D. C. Ralph, C. T. Black, M. Tinkham
Gate-Voltage Studies of Discrete Electronic States in Aluminum Nanoparticles
Phys. Rev. Lett. 78, 4087 (1997)
- 51 A. Nakajima, T. Futatsugi, K. Kosemura, T. Fukano, N. Yokoyama
Room temperature operation of Si single-electron memory with self-aligned floating dot gate
Appl. Phy. Lett. 70 (13), 1742 (1997)
- 52 E. H. Visscher, J. Lindeman, S. M. Verbrugh, P. Hadley, J. E. Mooij, W. van der Vleuten
Broadband single-electron tunneling transistor
Appl. Phy. Lett. 68 (14), 2014 (1996)
- 53 S. Tiwari, F. Rana, H. Hanafi, A. Hartstein, E. F. Crabbé, K. Chan
A silicon nanocrystals based memory
Appl. Phy. Lett. 68 (10), 1377 (1996)
- 54 L.S. Kuzim, Yu. A. Pashkin, A. N. Tavkhelidze, F.-J. Ahlers, T. Weimann, D. Quenter, J. Niemeyer
An all-chromium single electron transistor: A possible new element of single electronics
Appl. Phy. Lett. 68 (20), 2902 (1996)
- 55 S. Altmeyer, A. Hamidi, B. Spangenberg, H. Kurz
Metal based single electron transistors operating at several Kelvin
J. Vac. Sci. Technol. B 14(6), 4034 (1996)
- 56 K. Nakazato, H. Ahmed
Enhancement of the Coulomb blockade in semiconductor tunnel junctions
Appl. Phy. Lett. 66 (23), 3170 (1995)
- 57 H. Ishikuro, T. Fujii, T. Saraya, G. Hashiguchi, T. Hiramoto, T. Ikoma
Coulomb blockade oscillations at room temperature in a Si quantum wire metal-oxide-semiconductor field-effect transistor fabricated by anisotropic etching on a silicon-on-insulator substrate
Appl. Phy. Lett. 68 (25), 3585 (1996)
- 58 R. J. Haug, J. Weis, R. H. Blick, K. von Klitzing, K. Eberl, K. Ploog
Transport spectroscopy in single-electron tunneling transistors
Nanotechnology 7, 381 (1996)
- 59 C. I. Duruöz, R. M. Clarke, C. M. Marcus, J. S. Harris Jr
Switching and hysteresis in quantum dot arrays
Nanotechnology 7, 372 (1996)
- 60 K. Matsumoto, M. Ishii, K. Segawa
Application of scanning tunneling microscope nanofabrication process to single electron transistor
J. Vac. Sci. Technol. B (14)2, 1331 (1996)

- 61 S. Gregory
Inelastic Tunneling Spectroscopy and Single-Electron Tunneling in an Adjustable Microscopic Tunnel Junction
Phys. Rev. Lett. 64, 689 (1990)
- 62 R. H. Chen, A. N. Korotkov, K. K. Likharev
Single-electron transistor logic
Appl. Phys. Lett. 68 (14), 1954 (1996)
- 63 L. Häußling, B. Michel, H. Ringsdorf, H. Rohrer
Rastertunnelmikroskopische Beobachtung von spezifisch adsorbierten Streptavidin auf Biotinfunktionalisierten, selbstorganisierten Monoschichten
Angew. Chem. 103, 568 (1991)
- 64 K. Yano, T. Ishii, T. Hashimoto, T. Kobayashi, F. Murai, K. Seki
Transport characteristics of polycrystalline-silicon wire influenced by single-electron charging at room temperature
Appl. Phys. Lett. 67(6), 828 (1995)
- 65 H. Ahmed, K. Nakazato
Single-electron devices
Microelectronic Engineering 32, 297 (1996)
- 66 R. A. Smith, H. Ahmed
Gate controlled Coulomb blockade effects in the conduction of a silicon quantum wire
J. Appl. Phys. 81 (2), 1699 (1997)
- 67 L. S. Kuzmin, P. Delsing, T. Claeson, K. K. Likharev
Single-Electron Charging Effects in One-Dimensional Arrays of Ultrasmall Tunnel Junctions
Phys. Rev. Lett. 62, 2539 (1989)
- 68 N. Miura, N. Yoshikawa, M. Sugahara
Coulomb blockade and electrical field effect in nanoscale granular microbridges
App. Phys. Lett. 67 (26), 3969 (1995)
- 69 R. G. Woodham, H. Ahmed
Single Atom Lithography and its Applications
Jpn. J. Appl. Phys. 35, 6683 (1996)
- 70 D.B. Janes, V. R. Kolagunta, R. G. Osifchin, J. D. Bielefeld, R. P. Andres, J. I. Henderson, C. P. Kubiak
Electronic conduction through 2D arrays of nanometer diameter metal cluster
Superlattices and Microstructures 20, 389 (1996)
- 71 W. Chen, H. Ahmed
Fabrication and physics of ~2nm islands for single electron devices
J. Vac. Sci. Technol. B 13(6), 2883 (1995)
- 72 T.S. Tighe, M. T. Tuominen, J. M. Hergenrother, M. Tinkham
Measurements of charge soliton motion in two-dimensional arrays of ultrasmall Josephson junctions
Phys. Rev. B 47 (2), 1145 (1993)
- 73 P. Delsing, C. D. Chen, D. B. Haviland, Y. Harada, T. Cleason
Charge solitons and quantum fluctuations in two-dimensional arrays of small Josephson junctions
Phys. Rev. B 50 (6), 3959 (1994)
- 74 A.J. Rimberg, T. R. Ho, John Clarke
Scaling Behavior in the Current-Voltage Characteristic of One- and Two-Dimensional Arrays of Small Metallic Islands
Phys. Rev. Lett. 74 (23), 4714 (1995)

- 75 A. Alan Middleton, Ned S . Wingreen
Collectiv Transport in Arrays of Small Metallic Dots
Phys. Rev. Lett. 71 (19), 3198 (1993)
- 76 K. Katayama, D. Hisamoto, Y. Nakamura, N. Kobayashi, R. Nagai
A new field-effect transistor based on the metal-insulator transition
J. Appl. Phys. 79 (5), 2542 (1996)
- 77 U. Geigenmüller, G. Schön
Single-Electron Effects in Arrays of Normal Tunnel Junctions
Europhys. Lett. 10 (8), 765 (1989)
- 78 N. S. Bakhvalov, G. S. Kazacha, K. K. Likharev, S. I. Serdyukova
Statics and dynamics of single-electron solitons in two-dimensional arrays of ultrasmall tunnel junctions
Physica B 173 (1991), 319
- 79 A. N. Korotkov, Yu. V. Nazarov
Single-electron tunneling coexisting with the barrier suppression
Physica B 173, 217 (1991)
- 80 D. V. Averin, A. N. Korotkov, K. K. Likharev
Theory of single-electron charging of quantum wells and dots
Phys. Rev. B 44 (12), 6199 (1991)
- 81 A. N. Korotkov, D. V. Averin, K. K. Likharev
SINGLE-ELECTRON CHARGING OF QUANTUM WELLS AND DOTS
Physica B 165&166, 927 (1990)
- 82 A. N. Korotkov
Effect of the image charge on single-electron tunneling
Phys. Rev. B 49, 11508 (1994)
- 83 D. V. Averin
Dynamic image potential in mesoscopic systems
Phys. Rev. B 50, 8934 (1994)
- 84 Chiou Liu, Quian Niu
Nonequilibrium Effects and Self Heating in Single Electron Coulomb Blockade Devices
cond-mat/9510063 v2 15 Oct 1995, erscheint in physics report
- 85 Gerhard Fischer
Die geometriebedingte Quantisierung des Elektronen-Energiespektrums in sehr dünnen Platinenschichten
Dissertation Universität Regensburg, (1979)
- 86 U. Kreibig, A.Hilger, H. Hövel, M. Quinten
optical properties of free and embedded metal clusters: recent results
in: *Large Clusters of Atoms and Molecules*, Editor T. P. Martin
Kluwer Academic Publishers, 463 (1996)
- 87 Matthias Brack
The physics of simple metal clusters: self-consistent jellium model and semiclassical approaches
Rev. Mod. Phys. 65, 677 (1993)
- 88 Walt A. De Heer
The physics of simple metal clusters: experimental aspects and simple models
Rev. Mod. Phys. 65, 611 (1993)
- 89 Matthias Brack, persönliche Mitteilung
- 90 A. Bettac, G. Gordesch, L. Köller, V. Rank, K.-H. Meiwes-Broer
Scanning Tunneling Spectroscopy of Deposited Metal Clusters
Omicron Newsletters II/97, 1997, erscheint in Surf. Sci. (1998)

- 91 Roland Wiesendanger
Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy, Methods and Applications
Cambridge University Press 1994
- 92 C. Julian Chen
Introduction to Scanning Tunneling Microscopy, Oxford series in optical and imaging sciences
Oxford University Press, New York, 1993
- 93 J. P. Ibe, P. P. Bey, S. L. Brandow, R. A. Brizzolara, N. A. Burnham, D. P. DiLella, K. P. Lee, C. R. K. Marrian, R. J. Colton
On the electrochemical etching of tips for scanning tunneling microscopy
J. Vac. Sci. Technol. A 8, 3570 (1990)
- 94 John F. O'Hanlon
Gas Discharge Anodization
The anodic behaviour of metals and semiconductors series Vol. 5, Ed. J. W. Diggle, Dekker N.Y., 105 (1977)
- 95 M. Komiyama, M. Kirino, H. Kurokawa
Construction of model supported catalysts for scanning microscopy examinations: Platinum ultrafine particles on silica and on alumina
J. Vac. Sci. Technol. B 12(3), 1869 (1994)
- 96 P. W. Jacobs, S. J. Wind, F. H. Ribeiro, G. A. Somorjai
Nanometer size platinum particle arrays: catalytic and surface chemical properties
Surf. Sci. 372, L249 (1997)
- 97 Th. Bertrams, F. Winkelmann, Th. Uttich, H.-J. Freund, H. Neddermeyer
Structural characterization of a model catalyst: Pt/Al₂O₃/NiAl(110)
Surf. Sci. 331-333, 1515 (1995)
- 98 J. G. Simmons
Image Force in Metal-Oxide-Metal Tunnel Junctions
Tunneling Phenomena in Solids, Ed. E. Burstein, S. Lundqvist
Plenum Press New York, 135 (1969)
- 99 C. K. Chow
Square-Mean-Root Approximation for Evaluating Asymmetric Tunneling Characteristics
J. Appl. Phys. 36, 559 (1965)
- 100 J. A. Stroscio, R. M. Feenstra, A. P. Fein
Electronic Structure of the Si(111)2x1 Surface by Scanning Tunneling Microscopy
Phys. Rev. Lett. 57 (20), 2579 (1986)
- 101 R. M. Feenstra, J. A. Stroscio, A. P. Fein
Tunneling Spectroscopy of the Si(111)2x1 Surface
Surf. Sci. 181, 295 (1987)
- 102 Y. Matsumoto, T. Hanajiri, T. Toyabe, T. Sugano
Advantages of the Asymmetric Tunnel Barrier for High-Density Integration of Single Electron Devices
Jpn. J. Appl. Phys. 36, 4143 (1997)
- 103 M. Akazawa, Y. Amemia
Directional Single-Electron-Tunneling Junction
Jpn. J. Appl. Phys. 35, 3569 (1996)
- 104 M. Levil, A. Laasko, H. E.-M. Niemi, P. Hautori
Evaporation of gold thin films on mica: effect of evaporation parameters
Appl. Surf. Sci. 115 (1997)
- 105 S. Jagadeesh, R. Moodera, P. M. Tedrow
Artificial tunnel barriers produced by cryogenically deposited Al₂O₃
Appl. Phys. Lett. 41(5), 488 (1982)

- 106 E. M. Young, W. A. Tiller
Ultraviolet light stimulated thermal oxidation of silicon
Appl. Phys. Lett. 50 (2), 80 (1987)
- 107 V. Craciun, A. H. Reader, W. Kersten, J. Timmers, D. J. Gravesteijn, I. W. Boyed
UV-assisted oxidation of SiGe strained layers
Thin solid films 222, 145 (1992)
- 108 A. Kazor, I. W. Boyed
Low temperature photo-assisted oxidation of silicon
Appl. Surf. Sci. 54, 460 (1992)
- 109 J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben
Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Ed. J. Chastain
Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, (1992)
- 110 P.N. First, J. A. Stroscio, R. A. Dragoset, D. T. Pierce, R. J. Celotta
Metallicity and Gap States in Tunneling to Fe Clusters on GaAs(110)
Phys. Rev. Lett. 63, 1416 (1989)
- 111 M. Suzuki, T. Fukuda
Scanning-tunneling-microscopy observation of aluminium on GaAs(110) surfaces
Phys. Rev. B 44, 3187 (1991)
- 112 P. Hesto
The Nature of Electronic Conduction in Thin Insulating Layers
erschienen in Instabilities in Silicon Devices, Ed. G. Barbottin und A. Vapaille
Chapter 5, 263 (1986)
- 113 A. Olbrich, J. Vancea, F. Kreupl, H. Hoffmann
Potential pinch-off effect in inhomogeneous Au/Co/GaAs₆₇P₃₃(100)-Schottky contacts
Appl. Phys. Lett. 70 (19), 2559 (1997)
- 114 A. Olbrich, J. Vancea, F. Kreupl, H. Hoffmann
The origin of the integral barrier height in inhomogeneous Au/Co/GaAs₆₇P₃₃(100)-Schottky contacts: A ballistic electron emission microscopy study
J. Appl. Phys. 83, 358 (1998)
- 115 Reinhard Menzel
Ballistische-Elektronen-Emissions-Mikroskopie an vergrabenem Pt/Si-Grenzflächen
Diplomarbeit, Universität Regensburg (1993)
- 116 Leo Kouwenhoven, Markus Büttiker
persönliche Mitteilung, (1997)
- 117 K.-H. Park, J. S. Ha, W. S. Yun, K.-W. Park, E.-H. Lee
Room temperature observation of single electron tunneling effect in self-assembled metal quantum dots on a semiconductor substrate
Appl. Phys. Lett. 71, 1469 (1997)
- 118 E. H. Rhoderick, R. H. Williams
Metal-Semiconductor Contacts
Oxford University Press, New York (1988)
- 119 Tery L. Barr
Modern ESCA: The Principles and Practice of X-Ray Photoelectron Spectroscopy
CRC Press, Inc., (1994)
- 120 D. V. Averin, K. K. Likharev
Coulomb blockade of single electron tunneling, and coherent oscillations in small tunnel junctions
J. Low Temp. Phys. 62, 345 (1985)
- 121 F. Kreupl, J. Vancea, L. Risch, F. Hofmann, H. Hoffmann
Ultrasmall Pt-Clusters for single electron tunneling studies
Microelectronic Engineering 30, 451 (1997)

- 122 K. von Klitzing
Time Dependent Transport in the Quantum Hall Regime
184. WE-Heraeus-Seminar, AC and Time Dependent Quantum Transport, (1997)
- 123 M. J. Yoo, T. A. Fulton, H. F. Hess, R. L. Wilett, L. N. Dunkleberger, R. J. Chichester, L. N. Pfeiffer, K. W. West
Scanning Single-Electron Transistor Microscopy: Imaging Individual Charges
Science 276, 579 (1997)
- 124 H. Grabert, M. H. Devoret, (Editoren)
Single Charge Tunneling, Coulomb Blockade Phenomena in Nanostructures
NATO ASI Series B: Physics Vol. 294, Plenum Press N.Y., (1992)
- 125 Gert-Ludwig Ingold
Ladungseffekte in ultrakleinen Tunnelkontakte
Habilitationsschrift an der Universität-GH-Essen, (1993)
- 126 M. H. Devoret, D. Esteve, C. Urbina
Single Electron Phenomena in Metallic Nanostructures
preprint, erscheint in "Molecular Electronics". Properties, Dynamics and Applications
herausgegeben von G. Mahler, V. May, M. Schreiber bei Marcel Dekker
- 127 Gerd Schön
Single-Electron Tunneling
preprint, erscheint in *Quantum Transport and Dissipation*, herausgegeben von Dittrich, Hängi, Ingold, Kramer, Schön, Zwerger im VCH Verlag
- 128 O. Agam, N. S. Wingreen, B. L. Altshuler, D. C. Ralph, M. Tinkham
Chaos, Interactions, and Nonequilibrium Effects in the Tunneling Resonance Spectra of Ultrasmall Metallic Particles
Phys. Rev. Lett. 78, 1956 (1997)
- 129 S. Kurokawa, A. Sakai
Tip-Sample Capacitance in STM
Sci. Rep. RITU A44, 173 (1997)
- 130 M. Büttiker, H. Thomas, A. Prêtre
Mesoscopic capacitors
Phys. Lett. A 180, 364 (1993)
- 131 M. Büttiker
Capacitance, admittance, and rectification properties of small conductors
J. Phys.: Cond. Mat. 5, 9361 (1993)
- 132 T. Christen, M. Büttiker
Low Frequency Admittance of a Quantum Point Contact
Phy. Rev. Lett. 77, 143 (1996)
- 133 J. G. Lu, J. M. Hergenrother, M. Tinkham
Effect of island length on the Coulomb modulation in single-electron transistors
Phys. Rev. B 57, 4591 (1998)
- 134 P. Wahlgren, P. Delsing, T. Cleason
Effect of the electromagnetic environment on Coulomb blockade devices: Model, experiments, and method of analysis
Phys. Rev. B 57, 2375 (1998)
- 135 L.P Kouwenhoven, C. M Marcus, P. L. McEuen, S. Tarucha, R. Westervelt, N. S. Wingreen
Electron Transport In Quantum Dots
preprint, wird veröffentlicht in Proceedings ASI on Mesoscopic Electron Transport, Ed.: L. Sohn, L. Kouwenhoven, G. Schön (Kluwer 1997)
- 136 M. Dorogi, R. P. Andres, J. Gomez, R. F. Osifchin, R. Reifenberger
Room-temperature Coulomb Blockade from a self-assembled molecular nanostructure
Phys. Rev. B 52, 9071 (1995)

- 137 C.-S. Jiang, T. Nakayama, M. Aono
Anomalous electron tunneling through a Ag island on the GaAs(110) surface observed by the current image tunneling spectroscopy (CITS)
Appl. Surf. Sci. 123/124, 166 (1998)
- 138 M. Tabe, N. Asahi, Y. Amemiya, Y. Terao
Simulations of Relaxation Processes for Non-Equilibrium Electron Distributions in Two-Dimensional Tunnel Junction Arrays
Jpn. J. Appl. Phys. Vol.36 Part1, 4176 (1997)
- 139 Alan Middleton
persönliche Mitteilung, 1998
- 140 A. Bezryadin, C. Dekker, G. Schmid
Electrostatic trapping of single conducting nanoparticles between nanoelectrodes
Appl. Phys. Lett. 71, 1273 (1997)
- 141 M. Schulz, H. H. Mueller
Single-electron trapping at semiconductor interfaces
Festkörperprobleme 34, 229 (1995)
- 142 N. M. Zimmerman, J. L. Cobb, A. F. Clark
Modulation of the charge of a single-electron transistor by distant defects
Phys. Rev. B 56, 7675 (1997)
- 143 Y. Wada
Atom Electronics : A proposal of nano-scale devices based on atom/molecule switching
Microelectronic Engineering 30, 375 (1996)
- 144 K. A. Matsuoka, K. K. Likharev
Shot Noise of Single-Electron Tunneling in 1D Arrays
preprint, cond-mat/98011219, (1998)
- 145 K. L. Chopra
Thin Film Phenomena
McGraw-Hill N. Y., (1969)
- 146 C. Wasshuber, H. Kosina
A single-electron device and circuit simulator
Superlattices and Microstructures 21, 37 (1997)
- 147 C. Wasshuber
About Single-Electron Devices and Circuits
<http://www.iue.tuwien.ac.at:8000/diss/wasshuber/diss/diss.html>
Dissertation an der TU Wien, (1997)
- 148 K. Yano, T. Ishii, T. Sano, T. Mine, F. Murai, T. Kure, K. Seki
128 Mb Early Prototype for Gigascale Single-Electron Memories
Abstract, IEEE International Solid-State Circuits Conference, SA 21.7:A, (1998)
- 149 E. S. Snow, P. M. Campbell, R. W. Rendell, F. A. Buot, D. Park, C. R. C. Marrian
A metal/oxide tunneling transistor
Appl. Phys. Lett. 72, 3071 (1998)
- 150 M. Meijas, C. Lebreton, C. Vieu, A. Pepin, F. Carcenac, H. Launois, M. Boero
Fabrication of Coulomb blockade devices by combination of high resolution Electron Beam Lithography and deposition of granular films
Microelectronic Engineering 41/42, 563 (1998)
- 151 C. Lebreton, C. Vieu, A. Pepin, M. Meijas, F. Carcenac, Y. Jin, H. Launois
Coulomb Blockade effect through a 2D ordered array of Pd islands obtained by colloidal deposition
Microelectronic Engineering 41/42, 507 (1998)

Danke!

Ich danke allen, die zum Gelingen der Arbeit
in irgendeiner Weise beigetragen haben.

Herrn Prof. Dr. H. Hoffmann danke ich für die Möglichkeit, an seinem Lehrstuhl diese Arbeit durchführen zu können, und vor allem für die kapitalintensive Unterstützung des Aufbaus der UHV-Anlage, ohne die eine Durchführung der Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Dem Mentor dieser Arbeit, Herrn Dr. J. Vancea, danke ich für die freundschaftliche Atmosphäre und die vielen, nicht nur wissenschaftlichen Ratschläge und Diskussionen.

Für die herausfordernde Themenstellung, sowie für die finanzielle Unterstützung geht mein besonderer Dank an die Siemens AG vertreten durch die Herren Dr. L. Risch und Dr. F. Hofmann von der Abteilung ZT ME 1.

Ohne die gekonnte Hilfe meines Kollegen Alexander "Ulf" Olbrich wären viele strukturelle Aspekte dieser Arbeit nicht so brillant in REM- und RKM-Aufnahmen dokumentiert worden. Vielen Dank nicht nur dafür!

Die "mechanische Werkstatt" verbrachte ungezählte Stunden damit, meinen Skizzen und Plänen Leben einzuhauchen. Auch den "Elektronikern" sei an dieser Stelle für die freundschaftliche, unbürokratische und prompte Hilfe gedankt.

Herrn T. Ramcke (Siemens ZT ME 1) und Herrn M. Frey (IFT) danke ich für die Hilfe bei der Herstellung der Kontaktelektroden.

Herr E. Lemp und Herr W. Brozio brachten mir dankenswerterweise das Bonden bei.

Die Fa. Wacker stellte unbürokratisch Wafer zur Durchführung der Experimente bereit.

Allen Kollegen, Mitarbeitern und Mitgliedern des Lehrstuhls sei für so manche heitere Stunde - vor allem zur Mittagszeit - gedankt.

Günter Küppers half mit seiner Firma Rheonik unbürokratisch und unentgeltlich bei einer Vielzahl von technischen und psychischen Problemen. Vielen Dank!

Nicht zuletzt möchte ich mich bei all meinen Freunden für die lange Durststrecke entschuldigen, bei der die Arbeit Priorität vor allem anderen hatte, und so mancher social event darunter zu leiden hatte.

Postscriptum

Nach Fertigstellung dieser Arbeit erschienen weitere Arbeiten in der Literatur, die in diesem Zusammenhang weitere Erkenntnisse zu diesem Thema liefern können und deshalb hier nochmals erwähnt werden:

S. E. Kubatkin, A. V. Danilov, A. L. Bogdanov, H. Olin, and T. Claeson
Coulomb blockade effects at room temperature in thin-film nanoconstrictions fabricated by a novel technique
App. Phys. Lett. 73, 24, 3604-3606 (1998)

E. M. Ford, H. Ahmed
Fabrication of self-aligned metallic Coulomb blockade devices on Si nanowires
J. Vac. Sci. Technol. B(16), 3800-3803 (1998)

C. Vieu, A. Pepin, J. Gierak, C. David, Y. Jin, F. Carcenac, H. Launois
Coulomb blockade devices fabricated by liquid metal ion source droplet deposition
J. Vac. Sci. Technol. B(16), 3789-3794 (1998)

T. Koester, F. Goldschmidtboeing, B. Hadam, J. Stein, S. Altmeyer, B. Spangenberg, H. Kurz
Direct patterning of single electron tunneling transistors by high resolution electron beam lithography on highly doped molecular beam epitaxy grown silicon films
J. Vac. Sci. Technol. B(16), 3804-3807 (1998)