

**Die optischen und elektronischen
Eigenschaften elektronenstrahlinduzierter
metallorganischer Deponate**

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

vorgelegt vom Fachbereich Physik
der Johann Wolfgang Goethe-Universität
in Frankfurt am Main

von

Dipl.-Phys. Alexander Kaya

aus Kirikkale

Frankfurt 2003

(DF1)

vom Fachbereich Physik der
Johann Wolfgang Goethe-Universität als Dissertation angenommen.

Dekan: Prof. Dr. Horst Schmidt-Böcking

Gutachter: Prof. Dr. Hartmut Roskos (1. Gutachter), Prof. Dr. Michael Lang (2. Gutachter)

Datum der Disputation: 04.08.2003

Für Nicole und Isabella-Maus

*Der Redende weiß nicht,
Der Wissende redet nicht.
(Arab. Spruch)*

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Motivation	1
2	Das Verfahren der Elektronenstrahlinduzierten Deposition.....	7
2.1	Theoretische Betrachtungen zum Depositionsprozess	8
2.2	Ausgangsmaterialien für die Deposition und Morphologie der Deponatphase	17
2.3	Leitungsmechanismus metallorganischer Deponate.....	24
2.4	Deposition im Rasterelektronenmikroskop	26
3	Optische Beugung an periodischen Nanostrukturen.....	36
3.1	Photonische Kristalle	37
3.1.1	Allgemeine Betrachtungen.....	38
3.1.2	Strukturierung in zwei Dimensionen mit Hilfe der Elektronenstrahlinduzierten Deposition.....	43
3.2	Beugung an Maxwellischen Stäben	48
3.2.1	Theoretische Grundlagen der rigorosen Streutheorie an dielektrischen Zylindern	48
3.2.2	Meßanordnung und Probenpräparation.....	63
3.2.3	Experimentelle Umsetzung der Materialcharakterisierung.....	67
4	Einzelelektronen-Phänomene bei Raumtemperatur	79
4.1	Einführung und Motivation	80
4.2	Die Orthodoxe Theorie der Coulomb-Blockade in gekoppelten Systemen	84
4.2.1	Grundlagen der Orthodoxen Theorie: Der Quantenpunkt	85
4.2.2	Der einfache Tunnelkontakt.....	88
4.2.3	Der statistische Prozeß des Tunnelns.....	91
4.2.4	Jenseits der Orthodoxen Theorie: Co-Tunnel- und Quantum-Size-Effekte.....	94
4.2.5	Der Einzelelektronentransistor (SET-Transistor)	101

4.2.6	Störeinflüsse auf die Coulomb-Blockade (SET-Transistor)	105
4.2.7	Die Nutzbarmachung der Coulomb-Blockade	108
4.3	Experimentelle Ergebnisse	110
4.3.1	Herstellung elektrischer Anschlußstrukturen	110
4.3.1.1	Proximity-Korrektur	111
4.3.1.2	Der Lithographieprozeß für Anschlußstrukturen auf SiO_2 -Wafer im Lift-Off-Verfahren	112
4.3.2	Probenpräparation	117
4.3.3	Der elektrische Meßaufbau	120
4.3.4	Meßergebnisse	121
4.4	Modellierung des Transportmechanismus	135
4.4.1	Grundlegende physikalische Äquivalente	135
4.4.2	Der Monte-Carlo-Simulationsprozeß	137
4.4.3	Einfang-Zustände und der Mechanismus des negativen differentiellen Widerstandes (NDR)	139
4.4.4	Simulationsergebnisse	143
4.4.5	Der „Über-SET“-Transistor	153
4.4.6	Zusammenfassung und Ausblick	160
5	Zusammenfassung	163
6	Ausblick	165
7	Anhang: Ausbreitung von Ladungs-Solitonen in gekoppelten Systemen	166
	Literaturverzeichnis	171
	Danke!	176

Abbildungsverzeichnis

Abb. 2.1: Der Wachstumsprozeß unter dem Elektronenstrahl (Elektronenmikroskop).....	10
Abb. 2.2: Experimentelle Höhenwachstumsraten von $Me_2Au(tfac)$. Deposition bei 20 kV und 60 pA.....	14
Abb. 2.3: Deponat aus $Me_2Au(tfac)$ bei 20 keV und 60 pA (hochauflösende TEM-Aufnahme).....	20
Abb. 2.4: Fcc-Strukturen von Platin-Einkristallen (hochauflösende TEM-Aufnahme). Deponiert aus $CpPtMe_3$ bei 20 keV und 1300 pA.	20
Abb. 2.5: Anstieg des Goldgehalts mit dem Strahlstrom (EDX, Deponat aus $Me_2Au(tfac)$ bei 25 kV)	21
Abb. 2.6: Spez. Widerstand in Abhängigkeit vom Goldgehalt (Deponat aus $Me_2Au(tfac)$ bei 25 kV)	22
Abb. 2.7: Abnahme des Goldgehalts mit Energie der Primärelektronen (Deponat aus $Me_2Au(tfac)$ bei 60 pA) ..	23
Abb. 2.8: Hopping-Leitwerte v. Bulk-Widerständen in Abhängigkeit der Temperatur.....	25
Abb. 2.9: Hopping-Aktivierungsenergien v. Deponaten in Abhängigkeit der Temperatur	25
Abb. 2.10: Gesamtaufbau der Depositionsanlage im Rasterelektronenmikroskop.	26
Abb. 2.11: Wechselwirkungen auf einem Substrat durch Elektronenbeschuß (PE: Primärelektronen, SE: Sekundärelektronen, BE: Rückstreuielektronen, γ : Röntgenstrahlen, KL: Kathodenlumineszenz) 27	
Abb. 2.12: Depositionsrauten als elektrostatische Linsen oder Hochfrequenz-Antennen.	32
Abb. 2.13: Elektronenstrahlinduzierte Feldemissionsquelle mit Extraktor.....	33
Abb. 2.14: Deponatbogen.	33
Abb. 2.15: Deponiertes Graustufen-TIF-Bild (Athene)	34
Abb. 2.16: Seitenansicht (30°), mehrere aneinandergrenzende großflächige Deponate aus $CpPtMe_3$ (Gesamtfläche $140 \mu\text{m} \times 140 \mu\text{m}$, deponiert bei 30 kV, 30 nA Sollstrom)	34
Abb. 2.17: Ausschnitt von Abb. 2.16: Mehrere Punktmatrizen unter verschiedenen Depositionskonditionen. Die Packungsdichte der „Deponatkügelchen“ nimmt zu.....	35
Abb. 3.1: Brillouin-Zonen der photonischen Bandstruktur für verschiedene Kontraste der Dielektrizitätszahl einer Multischicht der Periode a	38
Abb. 3.2: Ein Defekt, der durch Zusammenlegen zweier Grenzflächen entsteht, erzeugt, als Folge von zwei evaneszenten Feldern, eine lokalisierte Welle um den Ursprung.....	39
Abb. 3.3: Amplituden-Verteilung einer TM-Mode (\mathbf{B} -Vektor schwingt senkrecht zur Zeichenebene) in der Nähe eines Punkt-Defektes im kubischen Gitter	40
Abb. 3.4: Eindimensionaler photonischer Filter mit Punktdefekt als Störstelle in SOI-Wellenleiter (MIT).....	42
Abb. 3.5: MIT's „Photonic-Band-Gap“-Filter mit Lokalisationspeak	42
Abb. 3.6: Photonischer Kristall mit (fehlender) Defektreihe im Zentrum zwischen zwei PMMA-Wellenleitern (hergestellt mit Elektronenstrahlinduzierter Deposition bei 25 kV, 10 nA).....	44
Abb. 3.7: Photonische Bandlücke für TE-Moden (Kubisches 13×11 -Beugungsgitter aus Stäben ohne Defekt, Brechungsindex: $n = 3$, Periode $a = 600 \text{ nm}$, Stabradius $R = 100 \text{ nm}$).....	46
Abb. 3.8: Wie Abb. 3.7, jedoch für TM-Moden. Es bildet sich keine photonische Bandlücke aus.....	46
Abb. 3.9: Wie Abb. 3.7, jedoch nach Einführung eines Liniendefektes (TE-Moden)	47
Abb. 3.10: Koordinatensystem der Streuanordnung von beliebigen Zylindern	50
Abb. 3.11: Darstellung und Kenngrößen des „Gaußschen Strahls“	51
Abb. 3.12: Spaltgitter der Periode a als stark vereinfachtes Modell der Versuchsanordnung von Abb. 3.10.	55

Abb. 3.13: Beugungsbild in Abhängigkeit vom Schirmabstand ($\lambda = 1.55 \mu\text{m}$, $r = 120 \text{ nm}$, $n = 3$, TE).....	58
Abb. 3.14: Beugungsbild in Abhängigkeit vom Schirmabstand ($\lambda = 1.55 \mu\text{m}$, $r = 120 \text{ nm}$, $n = 3$, TM).	58
Abb. 3.15: Beugungsbild in Abhängigkeit von der Wellenlänge ($r = 120 \text{ nm}$, $n = 3$, TE).	59
Abb. 3.16: Beugungsbild in Abhängigkeit von der Wellenlänge ($r = 120 \text{ nm}$, $n = 3$, TM).	59
Abb. 3.17: Beugungsbild in Abhängigkeit von den Stabradien ($\lambda = 1.55 \mu\text{m}$, $n = 3$, TE).....	60
Abb. 3.18: Beugungsbild in Abhängigkeit von den Stabradien ($\lambda = 1.55 \mu\text{m}$, $n = 3$, TM)	60
Abb. 3.19: Beugungsbild in Abhängigkeit vom Brechungsindex ($\lambda = 1.55 \mu\text{m}$, $r = 120 \text{ nm}$, TE).....	61
Abb. 3.20: Beugungsbild in Abhängigkeit vom Brechungsindex ($\lambda = 1.55 \mu\text{m}$, $r = 120 \text{ nm}$, TM).	61
Abb. 3.21: Einfluß veränderter Stabradien auf das Beugungsbild ($\lambda = 1.55 \mu\text{m}$, $n = 3$, $a = 4 \mu\text{m}$, TE).	62
Abb. 3.22: Wie Abb. 3.21, jedoch für TM.	62
Abb. 3.23: Gitterbeugungsfunktion (I_{θ}/I_0) eines Spaltgitters nach dem Fraunhofer-Modell ($N = 11$, $a = 4 \mu\text{m}$, $r = 120 \text{ nm}$, $\lambda = 1.55 \mu\text{m}$), I_0 : Intensität des einfallenden Strahles.....	63
Abb. 3.24: Schematischer Aufbau der Versuchsanordnung im Fernfeldmeßplatz	64
Abb. 3.25: REM-Aufnahme: Beugungsgitter aus $CpPtMe_3$, auf der Kante einer geätzten <i>Si</i> -Membran (Queransicht). Deponiert bei 20 kV, 10 nA.....	66
Abb. 3.26: REM-Aufnahme: Beugungsgitter aus $CpPtMe_3$, auf der Kante einer <i>Si</i> -Membran (Draufsicht). Deponiert bei 20 kV, 10 nA	66
Abb. 3.27: CCD-Aufnahme: Beugungsgitter vor Faser im Fernfeldmeßplatz. Deponiert bei 20 kV, 10 nA.	67
Abb. 3.28: Beugungsgitter-Substrat-Effekt zur Erklärung der Fremdbeugungsordnungen.	71
Abb. 3.29: Quotientenverhältnisse der 1. und 2. Beugungsordnung in Abhängigkeit vom Brechungsindex.....	72
Abb. 3.30: Messungen der reinen Faser im Zentrum (0. Ordnung, ohne Beugungsgitter, TE)	74
Abb. 3.31: Hochaufgelöste Messung der reinen Faser in der linksseitigen Umgebung der 0. Ordnung (ohne Beugungsgitter, TE).	74
Abb. 3.32: Messung der Beugungseffekte an der oberen Membrankante (ohne Beugungsgitter, TE).....	75
Abb. 3.33: Messung der Beugungseffekte weit unterhalb der Membrankante (ohne Beugungsgitter, TE).	75
Abb. 3.34: Messung am Beugungsgitter mit Einfluß der Membrankante. Faser zeigt auf die Mitte des Beugungsgitters (TE). Deponat bei 20 kV, 10 nA.....	76
Abb. 3.35: Nach Subtraktion der Membrankantenbeugung (Abb. 3.32) von der Gitterbeugung (Abb. 3.34).....	76
Abb. 3.36: Messung am Beugungsgitter mit Einfluß der Membrankante. Faser zeigt auf oberes Ende des Beugungsgitters (TE). Deponat bei 20 kV, 10 nA	77
Abb. 3.37: Nach Subtraktion der Membranbeugungs-Komponente von Abb. 3.36	77
Abb. 3.38: Messung am Beugungsgitter (nach Subtraktion der Membrankantenbeugung) (TE). Deponat bei 20 kV, 10 nA.....	78
Abb. 3.39: Messung am selben Beugungsgitter von Abb. 3.38 nach Drehen der Polarisation von TE nach TM. Deponat bei 20 kV, 10 nA	78
Abb. 4.1: I/U -Kennlinie eines Quantenpunktes mit (durchgezogen) und ohne (gestrichelt) Coulomb-Blockade	81
Abb. 4.2: Lateraler Quantenpunkt. Die über dem Quantenpunkt liegenden fünf Metallelektroden liegen auf negativem Potential und schränken die Bewegung der Elektronen in der dritten (vertikalen) Raumrichtung ein	82
Abb. 4.3: Vertikaler Quantenpunkt mit einer Halbleiter-Heterostruktur	83

Abb. 4.4: Energieschema eines Quantenpunktes zwischen metallischen Kontakten.....	85
Abb. 4.5: Der Tunnelkontakt: a) schematischer Aufbau, b) Ersatzschaltbild als Parallelschaltung von Kapazität und Tunnelwiderstand, c) elektronisches Symbol.....	89
Abb. 4.6: Coulomb-Oszillationen eines Tunnelkontaktes im stromstabilisierten Betrieb ($I \ll e/RC$).....	90
Abb. 4.7: Energieschema des inelastischen (a) und elastischen (b) Co-Tunnelns.	95
Abb. 4.8: Confinement-Energien für <i>Pt</i> und <i>Ge</i> (gestrichelt) nach Glg. (4-17) für $n = 1$ und Ladungsenergie für einen kugelförmigen Quantenpunkt ($C = 2\pi\epsilon_0\epsilon_r a$) im Vakuum ($\epsilon_r = 1$) (durchgezogen) sowie die Raumtemperatur-Energie (horizontale Linie).....	100
Abb. 4.9: Ersatzschaltbild des SET-Transistors	101
Abb. 4.10: Energieparabeln des SET-Transistors in Abhängigkeit von der induzierten Inselladung $\delta q'$ und der Anzahl der Überschußelektronen N als Scharparameter	102
Abb. 4.11: Schaltwirkung im SET-Transistor bei ganzzahligen Vielfachen der halben Elementarladung. Die Vorspannung ist konstant gehalten ($V = const.$).....	103
Abb. 4.12: Monte-Carlo-Simulation (I/V -Kennlinie, SET-Transistor): Einfluß von Störladungen $\delta q'$ im System auf die Coulomb-Blockade.	106
Abb. 4.13: Monte-Carlo-Simulation: Ausbildung von Stufenfunktionen in der I/U -Kennlinie eines asymmetrischen SET-Transistors ($T=0$ K).....	107
Abb. 4.14: Monte-Carlo-Simulation: Einfluß der Temperatur auf die Coulomb-Blockade	108
Abb. 4.15: Proximity-Effekt im PMMA-Lack (α : Vorwärtsstreuung, β : Rückwärtsstreuung).....	111
Abb. 4.16: Simulation der Elektronenbelichtung a) mit und b) ohne Proximity-Korrektur (PMMA-Doppellack).....	112
Abb. 4.17: Die Entwicklungsstadien bei der Herstellung der Anschlußstrukturen im Lift-Off-Verfahren	114
Abb. 4.18: Übersichtbild eines Netzwerks aus Anschlußkontakten auf einem <i>Si-SiO₂</i> -Substrat.....	116
Abb. 4.19: Ausschnittvergrößerung eines Anschlußkontaktes im Zentrum. Mit Hilfe der Doppellacktechnik lassen sich die abgeschrägten Ränder erzeugen, zwischen denen die Deponate später aufgebracht werden	116
Abb. 4.20: Deposition von Elektronenstrahlinduzierten Quantenpunkt-Perlenketten	117
Abb. 4.21: Quantenpunkt-Perlenketten aus <i>CpPtMe₃</i> zwischen elektrischen Kontakten (Deponat bei 15 kV, 170 pA am LEICA LION/Jena)	119
Abb. 4.22: Dosistest für laterale Auflösung von <i>CpPtMe₃</i> auf einem <i>Si/SiO₂</i> (3 μ m)-Substrat in Abhängigkeit von der Precursortemperatur (Deponat bei 15 kV, 150 pA)	119
Abb. 4.23: Quasikontinuierliche Deponatwiderstände aus <i>CpPtMe₃</i> (Deposition bei 15 kV, 170 pA).....	120
Abb. 4.24: I/U -Kennlinien von quasikontinuierlichen Deponaten aus <i>CpPtMe₃</i> (25 kV, 150 pA).	122
Abb. 4.25: Resultat der Transformation der Daten von Abb. 4.27 in die <i>spannungsstabilisierte</i> Darstellung....	125
Abb. 4.26: Differentieller Leitwert dI/dU aus Abb. 4.25	125
Abb. 4.27: I/U -Kennlinie von Serien-Quantenpunkten (stromstabilisiert, Deponat aus <i>CpPtMe₃</i> bei 20 kV, 200 pA).....	128
Abb. 4.28: Einige Minuten zeitlich versetzte Folgemessung für das Deponat in Abb. 4.27.....	128
Abb. 4.29: Einige Minuten zeitlich versetzte und wiederholte Folgemessung für das Deponat in Abb. 4.27 (stromstabilisiert).	129

Abb. 4.30: Stufenbildung in der I/U -Kennlinie von Serien-Quantenpunkten (stromstabilisiert, Deponat aus $CpPtMe_3$ bei 15 kV, 150 pA).	129
Abb. 4.31: Stufenbildung in der I/U -Kennlinie von Serien-Quantenpunkten (stromstabilisiert, Deponat aus $CpPtMe_3$ bei 20 kV, 100 pA).	130
Abb. 4.32: I/U -Kennlinie von Serien-Quantenpunkten (spannungsstabilisiert, Deponat aus $CpPtMe_3$ bei 15 kV, 170 pA).	130
Abb. 4.33: I/U -Kennlinie mit „Schwellspannung“ von Serien-Quantenpunkten (spannungsstabilisiert, Deponat aus $CpPtMe_3$ bei 15 kV, 170 pA).	131
Abb. 4.34: Einige Minuten zeitlich versetzte Folgemessung für das Deponat in Abb. 4.33.	131
Abb. 4.35: I/U -Kennlinie von Serien-Quantenpunkten (spannungsstabilisiert, Deponat aus $CpPtMe_3$ bei 15 kV, 170 pA).	132
Abb. 4.36: Einige Minuten zeitlich versetzte Folgemessung für das Deponat in Abb. 4.35.	132
Abb. 4.37: Einige Minuten zeitlich versetzte und wiederholte Folgemessung für das Deponat in Abb. 4.35.	133
Abb. 4.38: I/U -Kennlinie von Serien-Quantenpunkten (spannungsstabilisiert, Deponat aus $CpPtMe_3$ bei 15 kV, 170 pA).	133
Abb. 4.39: Einige Minuten zeitlich versetzte Folgemessung in beide Spannungsrichtungen für das Deponat in Abb. 4.38.	134
Abb. 4.40: I/U -Kennlinie in beide Spannungsrichtungen (spannungsstabilisiert, Deponat aus $CpPtMe_3$ bei 15 kV, 170 pA).	134
Abb. 4.41: Modellierung des nanokristallinen Verbundmaterials durch Kugel-Kondensatoren und Widerstände.	136
Abb. 4.42: Gekoppelte Inseln und Tunnелеlemente für die Berechnung in den Monte-Carlo-Simulationen.	138
Abb. 4.43: a) Nanokristalline Quantenpunkte in Serie, b) die darin möglichen Tunnel- und Strompfade.	140
Abb. 4.44: Entstehung von Einfangstellen („Traps“) durch unterbrochene Tunnelketten (Memory Cell).	141
Abb. 4.45: Monte-Carlo-Simulation: Akkumulierte Ladungen einer „SET-Trap-Kette“ in Abhängigkeit von der Spannung ($C_0/C=0.1$, $R = 100 \text{ M}\Omega$, $C = C_{Trap} = 10^{-18} \text{ F}$).	141
Abb. 4.46: Schaltkreis für die Entstehung des negativen differentiellen Widerstandes (NDR).	142
Abb. 4.47: Monte-Carlo-Simulation der Entstehung von „Ausbuchtungen“ in der I/U -Kennlinie durch den NDR-Effekt ($R = 100 \text{ M}\Omega$, $R_{NDR} = 200 \text{ M}\Omega$, $C = 10^{-19} \text{ F}$, $C_{NDR} = 5 \cdot 10^{-19} \text{ F}$, $T = 0 \text{ K}$).	143
Abb. 4.48: Kombination von Elektronen-Einfangstelle („Elektronen-Trap“) und NDR als Ersatzschaltbild für die Wechselwirkungen unterbrochener Tunnelketten mit durchgängigen Ketten.	144
Abb. 4.49: Monte-Carlo-Simulation: Variation der Kopplungskapazität $C_K = 5 \text{ E-20 F}$.	145
Abb. 4.50: Monte-Carlo-Simulation: Variation der Kopplungskapazität $C_K = 9 \text{ E-20 F}$.	145
Abb. 4.51: Monte-Carlo-Simulation: Variation der Kopplungskapazität $C_K = 1.3 \text{ E-19 F}$.	146
Abb. 4.52: Monte-Carlo-Simulation: Variation der Kopplungskapazität $C_K = 8 \text{ E-19 F}$.	146
Abb. 4.53: Monte-Carlo-Simulation: Variation des Einfang-Widerstandes $R_{Trap} = 1 \text{ E11 } \Omega$.	147
Abb. 4.54: Monte-Carlo-Simulation: Variation des Einfang-Widerstandes $R_{Trap} = 8 \text{ E9 } \Omega$.	148
Abb. 4.55: Monte-Carlo-Simulation: Variation des Einfang-Widerstandes $R_{Trap} = 1 \text{ E9 } \Omega$.	148
Abb. 4.56: Monte-Carlo-Simulation: Variation des Einfang-Widerstandes $R_{Trap} = 5 \text{ E8 } \Omega$.	149
Abb. 4.57: Monte-Carlo-Simulation für Raumtemperatur ($T = 290 \text{ K}$).	150

Abb. 4.58: Monte-Carlo-Simulation für Raumtemperatur ($T = 290$ K, Ausschnitt des unteren Bereiches von Abb. 4.57).....	150
Abb. 4.59: Monte-Carlo-Simulation für Raumtemperatur ($T = 290$ K, Ausschnitt des oberen Bereiches von Abb. 4.57).....	151
Abb. 4.60: Berücksichtigung der Coulomb-Wechselwirkung zwischen allen Knotenpunkten durch kapazitive Kopplung.	152
Abb. 4.61: Monte-Carlo-Simulation bei $T = 290$ K für kapazitiv gekoppelte Einfang-Ketten nach Schaltung ..	152
Abb. 4.62: Monte-Carlo-Simulation: Abhängigkeit der Coulomb-Blockade von der Anzahl der Tunnelemente in einer linearen Reihenschaltung	154
Abb. 4.63: Monte-Carlo-Simulation: Abhängigkeit der Coulomb-Blockade von der Anzahl der parallelen Tunnelzweige in einem rechtwinkligen 2-D-Netzwerk	156
Abb. 4.64: Ersatzschaltbild des Über-SETs aus Tunnelkontakten (2-D-hexagonales Netzwerk, zur Übersichtlichkeit sind nur die untersten Streukapazitäten C_0 eingezeichnet).....	157
Abb. 4.65: Monte-Carlo-Simulation: Transistorverhalten des Über-SETs bei $T = 0$ K und $T = 290$ K	158
Abb. 4.66: Monte-Carlo-Simulation: Transistorverhalten des Über-SETs bei $T = 290$ K, Hintergrundladung zufällig: $q' = -e\dots e$, Unordnung (C und R): 10 %.....	158
Abb. 4.67: Umsetzung des Über-SET-Transistors auf einem SiO_2 - Si -Substrat, das gleichzeitig als „Gate-Vorrichtung“ verwendet wird.	159
Abb. 7.1: 1-D-Netzwerk von Tunnelkontakten mit Streukapazitäten auf einem Substrat.	166
Abb. 7.2: 2-D-Netzwerk von quadratisch angeordneten Tunnelkontakten mit Streukapazitäten C_0	168
Abb. 7.3: Ladungs-Soliton (a) und -Antisoliton (b) im quadratischen 49×47 -Netzwerk ($C/C_0 = 400$)	169

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Ausgangsmaterialien aus Komplexverbindungen für die Elektronenstrahlinduzierte Deposition.....	18
Tabelle 2: Verfügbare universelle Einzel-Elektronen-Simulatoren.	139

Abkürzungsverzeichnis

<i>0-DEG:</i>	0-dimensionales Elektronengas
<i>at%:</i>	Atomprozent
<i>BE:</i>	Backscattered Electrons
<i>EBID:</i>	Electron Beam Induced Deposition
<i>EDX:</i>	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
<i>FTIR:</i>	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
<i>LCVD:</i>	Laser Chemical Vapor Deposition
<i>NDR:</i>	Negative Differential Resistance
<i>PMMA:</i>	Polymethylmethacrylat
<i>REM:</i>	Rasterelektronenmikroskop
<i>SE:</i>	Secondary Electrons
<i>SET:</i>	Single Electron Tunneling
<i>TE:</i>	Transversal elektrisch
<i>TM:</i>	Transversal magnetisch
<i>wt%:</i>	Gewichtsprozent

1 Einleitung und Motivation

Nanotechnologie gilt heute als eines der Schlüsselthemen im Zusammenhang mit der Erkundung von neuen technischen und wissenschaftlichen Disziplinen für eine neue Industrialisierung der Welt des Allerkleinsten. Die Fülle der potentiellen Anwendungen reicht hierbei von der Optik über die Telekommunikation bis hin zur gesamten Halbleiter- und Elektronikindustrie. Entsprechend rasant ist auch die Entwicklung von Werkzeugen fortgeschritten, die die Strukturierung der Materie im *Sub- μm -Bereich* ermöglichen sollen. Elektronenstrahlolithographie und die Photomaskentechnik dürften wohl derzeit die wichtigsten industriellen Verfahren sein, die mit *Nanotechnik* in alle Bereiche der heute nicht mehr wegzudenkenden Elektronik eingreifen.

Dabei ist die Nanotechnologie, wie sie mit dem folgenden speziellen Verfahren auch in dieser Arbeit verfolgt wird, gar nicht so neu. Schon 1969 gelang es Schier [1], das starre Schwarzweiß-Fernsehbild miniaturisiert mit Linienbreiten von unterhalb 20 nm und einer Kantenrauigkeit von weniger als 2 nm unter einem Elektronenstrahl aufzuzeichnen, indem er den Effekt der „Kontamination“ ausnutzte. Dies ist ursprünglich eine unerwünschte Erscheinung in Elektronenmikroskopen, die bereits seit 1953 bekannt ist und durch verunreinigende Kohlenstoffmoleküle aus der Gasphase verursacht wird, die sich unter dem Elektronenstrahl als Spalt- und Polymerisationsprodukte absetzen [2]. Das Phänomen wird heute in der sogenannten *Elektronenstrahlinduzierten Additiven Nanolithographie* oder *Elektronenstrahlinduzierten Deposition*, die auch Gegenstand dieser Arbeit ist, gezielt eingesetzt, um als computerunterstützte Materialabscheidung mit Hilfe von fokussierten Elektronenstrahlen und ausgefeilten Depositionstechniken prinzipiell jedes beliebige zwei- und dreidimensionale Objekt in einem einzigen Arbeitsschritt herzustellen. Die Materialeigenschaften dieser Deponate bestimmen dabei den technischen Anwendungsfall. So werden z. B. Anforderungen an ein dielektrisches Verhalten gestellt, wenn Bereiche der Optik von Interesse sind, während elektrisch leitfähige Deponate für Anwendungen aus der Elektronik im Vordergrund stehen. Die physikalische *Ausprägung* dieser „makroskopischen“ Eigenschaften ist in der inneren (mikroskopischen) Zusammensetzung oder Morphologie der Deponate begründet. Diese bildet nach dem gegenwärtigen Verständnis ein regelloses Agglomerat aus metallischen Nanokristalliten, die in eine organische oder anorganische Molekülmatrix eingebettet sind. Durch die Wahl der Depositionsbedingungen (z. B. der Depositionsenergie) läßt sich gezielt Einfluß auf diese „inneren Eigenschaften“ nehmen,

indem z. B. mit der Erzeugung von größeren und dichter gepackten Nanokristalliten die elektrische Leitfähigkeit erhöht wird. Obwohl nun eine Reihe von theoretischen und experimentellen Untersuchungen zu dem Verfahren der Elektronenstrahlinduzierten Deposition und dem morphologischen Aufbau der dabei entstehenden Objekte durchgeführt wurden (z. B. [3], [4], [5]), weiß man bislang wenig über deren wichtigste Eigenschaften: über das optische und elektronische Verhalten der Deponate und die Gesetzmäßigkeiten, denen sie beim Herstellungsprozeß unterliegen. An diese Punkte will die Arbeit anknüpfen. Das Neuartige liegt dabei, mit einem besonderen Augenmerk auf zukünftige Produktentwicklungen gerichtet, in der Bereitstellung von Methoden zur Manipulation und physikalischen Charakterisierung von winzigen Objektgrößen und -mengen auf Mikrostrukturebene. Das Verfahren der Elektronenstrahlinduzierten Deposition ist dabei das *Werkzeug*, mit dem alle Experimente der Feinstrukturierung durchgeführt wurden, die Identifikation des Verfahrens als eigenständige Disziplin mit reproduzierbaren und kontrollierbaren Ergebnissen (den Deponaten) das *Ziel* dieser Arbeit. Das Vorhaben richtet sich damit auf mehrere Themen der Erkenntnisgewinnung: zum einen das Verständnis der physikalischen Zusammenhänge, die die Eigenschaften der Materialien bestimmen; zum anderen die Evaluierung von potentiellen Anwendungen, wie sie die hier fokussierten Photonischen Kristalle für die Nutzung von optischen Bandlücken und die Quantenpunkte für den Raumtemperaturbetrieb darstellen. Beide dieser praktischen Anwendungsgebiete stellen, sowohl in der Herstellung als auch Charakterisierung, zentrale Themen der Arbeit dar. Sie ist daher in drei Teile gegliedert: in einen einführenden Teil, der das Herstellungsverfahren beschreibt, einen optischen Teil, in dem empirisch das Beugungsverhalten der Deponate mit Hilfe einer theoretischen Modellierung untersucht wird, sowie einen elektronischen Teil, der sich mit der Untersuchung von Einzelelektronenphänomenen und den Bedingungen für eine Ausprägung unter Raumtemperatur beschäftigt. Sowohl die optischen als auch elektronischen Eigenschaften besitzen in dem hier fokussierten kleinen Fenster der Festkörperphysik einen gemeinsamen Nenner in der nanokristallinen Mikrostruktur, die hier zentral für alle Betrachtungen und durchgeführten Experimente ist und deren spezielle mikroskopische Ausprägung für die unterschiedlichen physikalischen Erscheinungsformen der Materialeigenschaften in der Deponatphase als *bestimmend* angesehen wird. Auf diese Themen wird in den nachfolgenden Kapiteln ausführlicher eingegangen. Experiment und theoretisches Modell bilden dabei als „Zweiergespann“ eine wichtige Voraussetzung zum einheitlichen Verständnis der physikalischen Vorgänge und Gesetzmäßigkeiten. In Kapitel 2 (Das Verfahren der Elektronenstrahlinduzierten Deposition) wird zunächst einleitend der

Herstellungsprozeß, wie er in den vergangenen Jahren am Forschungsinstitut der Deutschen Telekom AG¹ weiterentwickelt wurde, detaillierter beschrieben. Dabei stützt sich das Kapitel zum einen auf die bis dato verfügbaren theoretischen Modelle der Deposition, die teilweise bis in die 60er Jahre zurückgehen und damals unter ganz anderen Aspekten als heute untersucht wurden. Zum anderen werden jedoch auch die technische Umsetzung des Depositionsprozesses in einem konventionellen Elektronenmikroskop und mögliche Anwendungsfelder, die sich durch das Verfahren unmittelbar ergeben können, beschrieben. Das Kapitel enthält ferner weiterführende Betrachtungen zur Morphologie der Deponate, wie sie in den vergangenen Jahren aus anderen Arbeiten hervorgegangen sind, und eignet sich daher auch zur allgemeinen Einführung in den gegenwärtigen technischen Stand der Elektronenstrahlinduzierten Deposition.

Von besonderem Interesse für den optischen Teil (Kapitel 3, Optische Beugung an periodischen Nanostrukturen) ist die Kenntnis der optischen Materialkonstanten, wie z. B. des Brechungsindex, da mit diesem Wissen umgekehrt wieder Rückschlüsse auf die Realisierbarkeit von möglichen Anwendungen gezogen werden können. Beispielsweise sei die Suche nach geeigneten Ausgangsmaterialien, die in der Deponatphase eine möglichst kontrastreiche Brechungsindexmodulation zu ihrer Umgebung ermöglichen, erwähnt, wie es für die Ausprägung optischer Bandlücken in Photonischen Kristallen erforderlich ist und ebenfalls Gegenstand der hier verfolgten Untersuchungen ist. Bei der meßtechnischen Erfassung dieser wichtigen Konstanten stellte sich bislang vor allem ein Problem in den Vordergrund: „Naturbedingt“ lassen sich mit dem Verfahren der Elektronenstrahlinduzierten Deposition nicht die idealen Strukturen (wie z. B. großflächige Proben) herstellen, die für eine optimale Meßumgebung in den konventionellen optischen Charakterisierungsverfahren benötigt würden, so daß diese, mit Hinblick auf zuverlässige Ergebnisse, spätestens dann an ihre Grenzen stoßen, wenn die Objektstrukturen in die Größenordnung der zur Untersuchung verwendeten Lichtwellenlängen kommen. Ein besonderer Aspekt ist dabei die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse, anhand derer die Güte des Charakterisierungs-, aber auch des Herstellungsverfahrens gemessen wird. Hier sind neue Verfahren für eine mesoskopische Physik notwendig, die sich den Anforderungen winziger Strukturabmessungen und kleinster Materialmengen anpassen, wie sie in den folgenden Kapiteln mit der Beugungsmethode an sogenannten „Maxwellschen Stäben“ demonstriert wird. Diese stellen zugleich die elementaren Bausteine der Photonischen Kristalle dar. Kapitel 3 behandelt die Durchführung

¹ Der Bereich der Mikrostrukturierung wurde im Zuge der Privatisierung der Deutschen Telekom heute in ein eigenständiges Unternehmen ausgelagert.

der optischen Untersuchungen mit zwei konsequenten Strategien: Zum einen mit der theoretischen Modellierung der Beugungsexperimente im Rahmen einer rigorosen Streutheorie. Zum anderen mit der experimentellen Umsetzung der Modelldaten im Fernfeld. Der anwendungsorientierte Hintergrund hierzu wird zunächst in Kap. 3.1 vorgestellt, nämlich die Photonischen Kristalle als eine der derzeit wohl interessantesten Anwendungen, die sich aus der modernen Optik für das Verfahren der Elektronenstrahlinduzierten Deposition ableiten lassen. Eine wichtige Kenngröße für das korrekte Funktionieren dieser neuartigen optischen Bauteile, die extreme Anforderungen an kleine Abmessungen stellen und hohe Präzisionen der räumlichen Periodizitäten verlangen, ist der Brechungsindex, der, um die Gittergeometrie der Kristalle anpassen zu können, bekannt sein muß. Die in Kap. 3.2.1 vorgestellte Beugungsmethode der rigorosen Streutheorie an zylindrischen dielektrischen Stäben wurde als eine der besonderen Probengeometrie von Photonischen Kristallen angepaßte Alternativmöglichkeit zur Brechungsindexbestimmung in einem Fernfeldversuchsaufbau experimentell umgesetzt (Kap. 3.2.3). Ebenso findet diese Methode aber auch Anwendung bei der Bestimmung optischer Bandlücken realer Photonischer Kristalle in Abhängigkeit von der Lichtwellenlänge und zusätzlich vom Winkel der Streuung, was die Voraussagbarkeit des Funktionsbereichs sowie die Dimensionierung der Gitterstruktur verbessert. Ein wichtiges Hilfsmittel für die Planung der gesamten Versuchsaufbauten waren die im Vorfeld der Experimente einbezogenen Computersimulationen, die durch Lösung der Helmholtz-Gleichung an periodisch modulierten Strukturen (den Maxwellschen Beugungsstäben) durchgeführt wurden. Als wesentliche Neuerung wird hierbei in der Modellierung die Betrachtung eines Lichtstrahls mit Gaußprofil (Gaußstrahl) mit seinen typischen Kenngrößen statt einer ebenen Welle hervorgehoben, wodurch für die Parametrisierung der Experimente eine bessere Angleichung an realere Verhältnisse und Voraussagbarkeit ermöglicht wird. Dementsprechend kommt bei den durchgeführten Experimenten vor allem die hier relevante Tatsache zum Ausdruck, daß sowohl die Planungsdaten als auch die daraus abgeleiteten Ergebnisse zur Materialuntersuchung berechenbare Größen darstellen. Denn die deutlich ausgeprägten Beugungserscheinungen im Fernfeld zeigen, daß es sich um reproduzierbare Substanzen mit kontrollierbaren Eigenschaften handelt, so daß es durchaus gerechtfertigt erscheint, bei den eingesetzten Deponaten von „optischen Materialien“ zu sprechen.

Im dritten Teil der Arbeit (Kapitel 4, Einzelelektronen-Phänomene bei Raumtemperatur) wird die Nutzbarmachung der elektronenstrahlinduzierten Verbundmaterialien als Quantenpunkt-Systeme für Einzelelektronen-Tunnel-Anwendungen (SETs) bei Raumtemperatur untersucht.

Der Leitgedanke hierbei liegt in der Tatsache, daß die mit dem beschriebenen Verfahren entstehenden Kristallite, die in der Größenordnung der Elektronenwellenlänge in Festkörpern liegen, in der Vorstellung der „Orthodoxen Theorie“ ideale Quantenpunkte für die Aufbewahrung einzelner (und abzählbarer) Elektronen darstellen (Kap. 4.2). Die elektronenstrahlinduzierten Deponate erfüllen die beiden wichtigsten Voraussetzungen für eine makroskopische Beobachtbarkeit dieser Elektronenlokalisierung gleichzeitig: kleine Kapazitäten (was nahezu gleichbedeutend mit niedrigen Abmessungen ist) und hohe Tunnelwiderstände. Dadurch werden die nanokristallinen Verbundmaterialien zu höchst attraktiven Kandidaten für Raumtemperatur-SETs, da sie gegenüber den mittels konventioneller Lithographie- und Maskierungstechniken hergestellten Quantenpunkten neben einem Betrieb bei hohen Temperaturen weitere entscheidende Vorteile aufweisen: Sie sind weitgehend unempfindlich gegenüber statischen oder fluktuierenden Störstellen-Hintergrundladungen und dem sogenannten Co-Tunneln (Kap. 4.2.4). Ursache für das Co-Tunneln sind Quantenfluktuationen, die durch die Heisenbergsche Unschärferelation hervorgerufen werden: Das Elektron hat auch in einem lokalisierten Zustand niemals einen scharf definierten Ort, so daß es für eine kurze Zeit mit einer nichtverschwindenden Wahrscheinlichkeit über Barrieren hinweg in Zwischenbereiche gelangen kann, die klassisch nicht erlaubt sind. Dieser von einem elektrischen Strom begleitete Effekt muß dem Einzelelektronen-Tunnelstrom aufaddiert werden und weicht somit die sogenannte „Coulomb-Blockade“, die eines der zentralen Instrumente der Orthodoxen Theorie darstellt, auf. Beide Phänomene, Hintergrundladungen und Co-Tunneln, gelten heute (neben temperaturbedingten Fluktuationsphänomenen) als die hauptsächlichen „Killereffekte“ für die Kontrollierbarkeit von Einzelelektronen-Tunnel-Ereignissen. Der Leitungsmechanismus kann durch kohärentes Tunneln zwischen den Kristalliten, die ein Netzwerk bilden, erklärt werden. Betrachtet man solche Systeme als „kohärentes Kollektiv“, so kann, wie aus der Arbeit hervorgeht, die Orthodoxe Theorie in zweidimensionalen Netzwerken gekoppelter Quantenpunkte in einer ersten Näherung zu ihrer physikalischen Beschreibung herangezogen werden. Wesentlich für das Gelingen der Experimente unter Raumtemperaturbedingungen war zum einen die elektronenstrahlithographische Herstellung von geeigneten proximitykorrigierten elektrischen Anschlußstrukturen, die für die Kontaktierung der Quantenpunkte an die Meßvorrichtung dienen (Kap. 4.3.1). Durch das Herstellungsverfahren der Elektronenstrahlinduzierten Deposition selbst, aber auch durch die Auswahl der Ausgangssubstanzen läßt sich zum anderen das Kennlinienverhalten in den elektrischen Messungen in zahlreichen Facetten von nahezu glatten Kurven bis zu stark diskretisierten Verläufen in der Strom-Spannungs-Charakteristik gezielt beeinflussen (Kap. 4.3.4). Dieses tolerante Verhalten ist in der Morphologie der Deponate begründet, die ein Verbundmaterial aus dielektrischer, isolierender Polymermatrix mit darin eingebetteten metallischen

Kristalliten von 1 nm bis 2.5 nm Durchmesser bilden. Je nach Ausprägung dieser Kristallite in Größe, gegenseitiger Orientierung und Abstand zueinander lassen sich sowohl die für einen stabilen Betrieb erforderlichen hohen Tunnelwiderstände als auch die für den Raumtemperaturbetrieb notwendigen kleinen Abmessungen der Kristallite beeinflussen. Die elektrischen Messungen, die an platin- und goldhaltigen Deponaten durchgeführt wurden, zeigen hierzu in den I/U -Kennlinien unterschiedliche Diskretisierungseigenschaften verbunden mit einem negativen differentiellen Widerstand (NDR, Negative Differential Resistance), der entgegen dem Ohmschen Gesetz einen Abfall des elektrischen Stromes bei gleichzeitiger Erhöhung der Spannung bewirkt (Kap. 4.4.3). Die hier beobachtbare Bandbreite an Erscheinungen beinhaltet periodische Spannungsausschläge bei konstanter Stromversorgung, Stufenausbildung und das Auftreten einer sogenannten Schwellspannung oder Blockadespannung, unter der die untersuchten Proben den Stromtransport sperren. Den Darstellungen der Messungen und allgemeinen Betrachtungen schließen sich weitere Kapitel zur Modellierung des elektronischen Transportmechanismus (Kap. 4.4.1 bis Kap. 4.4.3) und seiner Überprüfung durch Monte-Carlo-Simulationen (Kap. 4.4.4) an, aus denen als Schlußfolgerung für den Ladungstransport im wesentlichen zwei dominierende Mechanismen hervorgehen: die Ausbildung von Einfang-Zuständen (Traps) an geometrischen Fehlstellen und das Einwirken des NDR, der für den Tunnelstrompfad wie ein Schalter für das gesamte System fungiert. Die Erkenntnisse lassen sich auch in der Idee zur Entwicklung eines „Übersets“ (Kap. 4.4.5) zusammenfassen: als Ensemble von perfekten metallischen Quantenpunkten, die aus verketteten, Ohmsch gut voneinander isolierten Nanokristallen aufgebaut sind und Einzelelektronen-Phänomene bei Raumtemperatur selbst in makroskopischen Dimensionen ermöglichen. Zum einen wird darin der einfache Effekt bei der Addition von Serienkapazitäten zunutze gemacht, daß die Gesamtkapazität immer kleiner als die kleinste Einzelkapazität ist. Zum anderen findet in solchen Systemen naturgemäß eine starke Unterdrückung des Co-Tunnelns statt. Aspekte der strukturellen Unordnung im nanokristallinen Verbundmaterial können dabei in der Modellierung ebenso berücksichtigt werden wie das Einwirken von Hintergrundladungen auf das System und führen insgesamt zu deutlich verbesserten Eigenschaften gegenüber konventionellen einzelnen Quantenpunkten.

2 Das Verfahren der Elektronenstrahlinduzierten Deposition

Das Interesse an Werkzeugen, die den Vorstoß in die Welt des Allerkleinsten in greifbare Nähe rücken, ist sicherlich so alt wie die ersten Ideen und Mutmaßungen über die Existenz von Atomen selbst. Das sukzessive Vordringen zu immer kleineren Skalen prägt die heutige Entwicklung in der Mikroelektronik. Kaum Faßbares wurde jenseits des menschlichen Vorstellungsvermögens erreicht, wenn in einem Chip Tausende und Abertausende Prozesse in Bruchteilen von weniger als einem Milliardstel einer Sekunde ablaufen. Diese Entwicklung ging ständig Hand in Hand mit immer ausgefeilteren Erfindungen und Verfahren der Mikrostrukturierung von Materie.

Materialabscheidung mit fokussierten Elektronenstrahlen stellt eine zukunftsweisende Technik zur Erzeugung von Strukturen im Nanometer-Maßstab dar (heute in den populären und weitgedehnten Begriff „Nanotechnologie“ mit eingeschlossen). Von besonderem Vorteil gegenüber den konventionellen naßchemischen Lithographie-Techniken und Lackbelichtungsverfahren und sogar den meisten trockenchemischen Ätzverfahren ist dabei, daß die hochauflösende Strukturierung in einem einzigen Schritt durch Materialaufbringung erfolgen kann. Zum besseren Verständnis der Elektronenstrahlinduzierten Deposition wurden im Laufe der vergangenen Jahre (und Jahrzehnte) eine Reihe von Untersuchungen über den Depositionsprozeß und die dabei entstehenden Materialien gemacht. Die Anregungsmechanismen, die zur Deposition führen, sind dabei bislang noch nicht genau geklärt. Prinzipiell sind außer über den Elektronenprimärstrahl zusätzliche Arten der Energiezufuhr denkbar, wobei als Energieträger u. a. Sekundärelektronen, Rückstreuielektronen, Phononen (Pyrolyse), Plasmonen und Röntgenstrahlen in Frage kommen. Die jeweils dominierende Form der Anregung entscheidet über die Eigenschaften des Deponates. So wird z. B. durch die Deposition bei erhöhten Substrattemperaturen, wo Phononen wichtiger sind, ein deutlich höherer Metallanteil im Deponat beobachtet. Sicher ist, daß die Bestrahlung mit dem Elektronenstrahl derzeit eines der Verfahren ist, die die feinstmögliche Materialstrukturierung erlauben. Die universelle Möglichkeit, dreidimensionale Gebilde mit lateralen Strukturlinienbreiten unterhalb 20 nm und Kantenrauigkeiten von weniger als 2 nm herzustellen, könnte damit die computergesteuerte

dreidimensionale Additive Nanolithographie mit Elektronenstrahlinduzierter Deposition zu einem vielversprechenden Verfahren der Mikrostrukturierung machen.

Ein Nachteil soll trotzdem nicht unerwähnt bleiben: Das Verfahren ist ein serielles und damit langsames Verfahren und wird es auf absehbare Zeit auch bleiben. Aus industrieller Sicht eignet es sich für die Massenproduktion deshalb derzeit nur bedingt bzw. bleibt zunächst Nischenanwendungen, wie z. B. der Herstellung feiner Spitzen für die Rasterkraftmikroskopie oder der Reparatur von photolithographischen Masken, vorbehalten. Allerdings ist das Interesse an der Entwicklung von leitfähigen Strukturen aus metallhaltigen Ausgangssubstanzen für Semimassenprodukte, wie z. B. hochsensible Elektrometer auf Basis von Quantenpunkt-Effekten, besonders hoch. Mit der Entwicklung von parallelisierten Verfahren unter Verwendung von Vielstrahl-Elektronenquellen könnte für die Elektronenstrahlinduzierte Deposition langfristig ein breites Anwendungsfeld entstehen

Diese Themen werden im folgenden, mit einem Abriß über den gegenwärtigen Stand der Technik, ausführlicher behandelt. Die physikalischen und theoretischen Grundlagen des Wachstumsprozesses (Kap. 2.1) als eine stetige Bilanz von kontinuierlichem Wachstum und Zerfall stellen dabei eine der Hauptvoraussetzungen für das Verständnis der Deposition dar. Ihre Realisierung in einem konventionellen Rasterelektronenmikroskop sowie das gegenwärtige Wissen über die Morphologie und die Eigenschaften der Materialien, mit ihrer Fülle von denkbaren Anwendungsfeldern, sind außerdem Gegenstand der nachfolgenden Abschnitte.

2.1 Theoretische Betrachtungen zum Depositionsprozess

Seit den Anfängen der Elektronenmikroskopie in den 50er Jahren war bereits der Vorgang der Deposition als kontrastverschlechternde Kontamination bekannt, die durch die Wechselwirkung des Elektronenstrahls mit auf der Substratoberfläche aus der Gasphase adsorbierten organischen Molekülen (z. B. Pumpenölen) hervorgerufen wurde [2]. Ein Interesse an der kontrollierten Abscheidung entstand jedoch vereinzelt erst gegen Ende der 60er Jahre durch eine sensationelle Abbildung des Schwarzweiß-Fernsehbildes auf Mikrometerdimensionen [1]. Mit einer damals erreichten Auflösung von Linienbreiten unterhalb 20 nm läßt sich wohl die dabei verwendete Technik als der Anfang der kontrollierten Elektronenstrahlinduzierten Deposition bezeichnen, was heute gemeinhin als „Additive Nanolithographie“ bezeichnet wird. Erste theoretische Modelle zur Beschreibung des Wachstumsprozesses gehen auf Christy [13], Kunze [14] und Müller [15] zurück. Später

betrachteten Fourie [3] und Reimer et al. [4] zusätzlich die Auswirkung von Oberflächendiffusionsprozessen auf die Deposition. Mitte der 80er Jahre wurden auch metallhaltige Ausgangssubstanzen für die Deposition verwendet und eröffneten damit ein interessantes Feld für die Abscheidung von elektrisch leitfähigen Strukturen [5]. Große Fortschritte bei dem Verfahren gab es aber erst in den 90er Jahren durch eine Reihe von Studienarbeiten, Diplomarbeiten und Doktorarbeiten ([6], [7], [8], [9], [16], [26], [27], [28]) in der Arbeitsgruppe von Pagnia¹, die das Verfahren heute auf eine wissenschaftlich gesicherte Seite gebracht und interessanter denn je gemacht haben.

Das Phänomen der Deposition ist aber nicht auf die Elektronen beschränkt, vielmehr führt im Prinzip jede geeignete Quelle, die eine ausreichende lokale (i. a. auch flächige) Energie für die Zersetzung der Moleküle bereitstellt, zur Materialabscheidung. Neben der Laser-CVD (Laser Chemical Vapor Deposition) oder der Deposition im STM (Scanning Tunneling Microscope) existiert beispielsweise die „Ionenstrahlinduzierte Deposition“, die unter den gleichen Bedingungen stattfindet wie die Elektronenstrahlinduzierte Deposition und daher auch dieselben Ausgangsstoffe verwendet. Aufgrund des deutlich höheren Wirkungsquerschnittes für inelastische Stöße mit den Elektronen und Atomkernen können mit Ionen drastisch höhere Wachstumsraten erzielt werden, womit aber auch lateral gröbere Strukturen ($\approx 0.1 \mu\text{m}$) sowie eine stärkere Belastung des Substrates verbunden sind. Bei höheren Energien findet die Ionenbestrahlung Anwendung in der Reparatur von Photomasken, bei der, neben der additiven Reparatur durch Deposition, überflüssige Chromreste auf den Masken, chemisch unterstützt, durch den Ionenstrahl lokal weggeätzt werden [10], [11], was mit Elektronen bislang nicht gelungen ist. Hierbei wird allerdings hauptsächlich die große Masse der Ionen ausgenutzt, um durch den im Vergleich zu Elektronen wesentlich höheren Impulsübertrag an die Chrom-Targetatome eine Sputterwirkung zu erzielen. Die hohe Wucht der Ionen führt jedoch als unerwünschten Nebeneffekt gleichzeitig zu einer Dotierung des Quarzsubstrates, so daß durch die „Reparatur“ die Maske gleichzeitig wieder geschädigt wird. Mit Hilfe von Elektronenstrahlen wurden vergleichbare Ergebnisse für das Ätzen bislang nur für leichte Festkörper mit geringem Atomgewicht, wie z. B. GaAs, erreicht [12].

In Abb. 2.1 ist zur Verdeutlichung der Depositionsprozeß im Probenraum eines Rasterelektronenmikroskops dargestellt. Über eine dünne Kanüle wird das Depositionsgas (Precursor) in die Nähe der Substratoberfläche geleitet, wo die Moleküle (a) auf dem Substrat adsorbiert und (b) anschließend von dem Elektronenstrahl zersetzt werden. Die

¹ Prof. Dr. H. Pagnia, Technische Universität Darmstadt (1997 emeritiert).

leichtflüchtigen Bruchstücke des Moleküls werden durch das Vakuumsystem entfernt, während die schwerflüchtigen Fragmente auf der Unterlage verbleiben, dort polymerisieren und so dauerhaft deponiert werden (c). Weiteres Reaktionsgas wird durch den Molekularstrom aus der Kanüle, aber auch durch Oberflächendiffusion der auf der Substratoberfläche adsorbierten Moleküle in den Wirkungsbereich des Elektronenstrahls nachgeliefert. Der Prozeß wiederholt sich in einem Wechselspiel aus Adsorption, Diffusion und Zersetzung, bis schließlich die in Abb. 2.1. d) dargestellte Säule aufwächst.

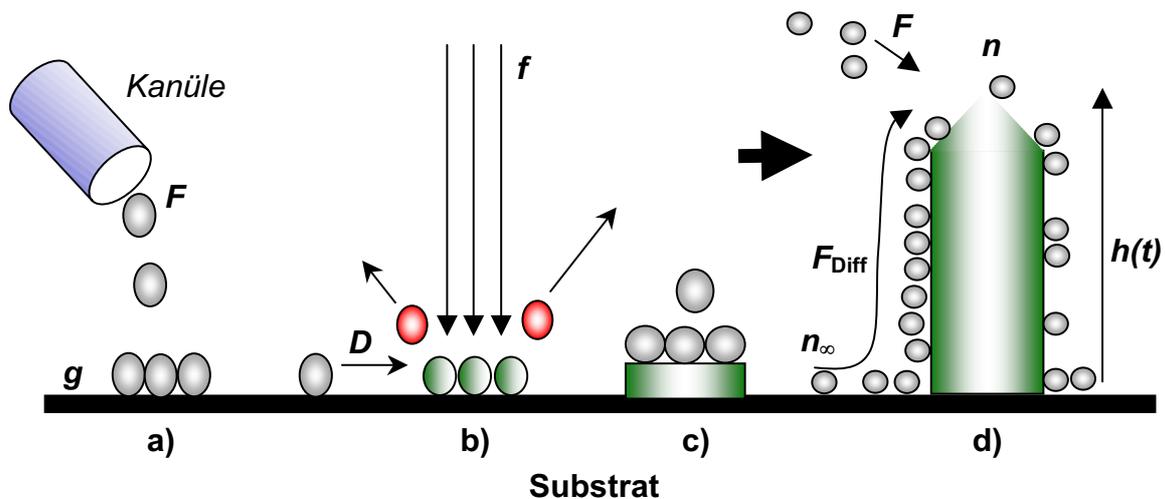


Abb. 2.1: Der Wachstumsprozeß unter dem Elektronenstrahl (Elektronenmikroskop). Abkürzungen vgl. Text.

Die mikroskopischen Vorgänge bei der Deposition sind auch heute als komplexe physikalische und chemische Prozesse noch nicht vollständig geklärt, da eine Vielzahl von Einzelmechanismen in noch unbekannter Weise zum Schichtbildungsprozeß beitragen. Von Bedeutung sind hierbei sowohl die Form der Energiezufuhr (Strahlstromdichte und Beschleunigungsspannung des Elektronenstrahls, Sekundärelektronen (SE) und die Substraterwärmung durch den Elektronenstrahl) als auch die Eigenschaften des Precursors (Dampfdruck und innere molekulare Stabilität). Aber auch alle Umgebungsparameter, wie Temperatur, Oberflächenbeschaffenheit des Substratmaterials (beispielsweise erhält man erfahrungsgemäß auf Glas deutlich geringere Wachstumsraten als auf einkristallinem Silizium), Nachlieferungsraten und Belichtungszeiten sind „Drehregler“ für die Deposition. Eine *Theorie der Deposition* muß sich daher aufgrund der Fülle von verschiedenen Einflüssen zunächst auf die makroskopisch erfaßbaren Größen beschränken, indem sie das Wachstumsverhalten *beobachtend* beschreibt. Erste theoretische Modelle sind bereits in den 60er Jahren des vergangenen Jahrhunderts von Christy [13], Kunze [14] und Müller [15] in mathematisch geschlossener Form entwickelt worden und erlauben bei ausreichender

Kenntnis der notwendigen Parameter eine Vorhersage über die zu erwartenden Wachstumsraten. Im folgenden wird das Modell von Müller betrachtet, das die (z. T. gegenläufigen) Vorgänge der Adsorption, Desorption, Oberflächendiffusion und Materialnachlieferung durch eine einfache Bilanzgleichung im wesentlichen in vier Teilprozesse zerlegt. Die zeitliche Änderung der Flächenbelegungsichte n (Zahl der Moleküle pro Fläche einer Monolage) ist dabei die Hauptgröße und folgenden Schwankungen unterworfen:

1. Adsorption

Durch Adhäsionskräfte zwischen Substrat und Molekül gelangen die Moleküle mit einem Molekularfluß F (in Anzahl Moleküle $s^{-1} nm^{-2}$) pro Zeit und Fläche auf das Substrat und werden dort mit einem Haftkoeffizienten g festgehalten:

$$\left(\frac{\partial n}{\partial t}\right)_{Ads} = g\left(1 - \frac{n}{n_0}\right)F \quad (2-1)$$

n_0 : Zahl der freien Adsorptionsplätze pro Fläche in einer Monolage (max. Flächenbelegungsichte, typischerweise $n_0 \approx 10^{14} cm^{-2}$)

2. Desorption

Da ein adsorbiertes Molekül nach einer Verweildauer τ (typischerweise im ms-Bereich) wieder desorbiert, führt dies wieder zu einer Abnahme der Flächenbelegungsichte:

$$\left(\frac{\partial n}{\partial t}\right)_{Des} = -\frac{n}{\tau} \quad (2-2)$$

Wenn nur Adsorption und Desorption wirksam sind, stellt sich nach ausreichender Zeit ein Ausgleich ein, so daß, bei nicht zu starkem Fluß, eine Gleichgewichtsbedeckung $n_\infty = gF\tau$ resultiert.

3. Oberflächendiffusion

Die Zerschlagung der Moleküle im Strahlbereich und der Einbau ins Deponat führen an dieser Stelle zu einer Reduktion der Flächenbelegungsichte und damit zu einer Konzentrationssenke für adsorbierte Moleküle. Die Oberflächendiffusion (charakterisiert durch die Diffusionskonstante D , i. a. abhängig von der Deponathöhe, s. weiter unten) in

Richtung Elektronenstrahl wird daher begünstigt, so daß eine zusätzliche Nachlieferung von Depositionsgas an den Reaktionsort erfolgt (Zweites Ficksches Gesetz):

$$\left(\frac{\partial n}{\partial t}\right)_{Diff} = D\Delta n \quad (2-3)$$

4. Zersetzung (Deposition):

Die Zersetzung führt wie die Desorption ebenfalls zu einer Abnahme der Flächenbelegungsdichte, da sie das Angebot an frei beweglichen Molekülen verringert. Beschrieben wird der Zersetzungsprozeß durch den Wirkungsquerschnitt für die Dissoziation σ (in nm^2) sowie durch die Elektronenflußdichte $f = j/e$ (j : Stromdichte in Acm^{-2} , e : Elementarladung) des Elektronenstrahles:

$$\left(\frac{\partial n}{\partial t}\right)_{Dep} = -f\sigma n \quad (2-4)$$

Unter Berücksichtigung dieser vier Prozesse ergibt sich für die Flächenbelegungsdichte als Bilanz-Gleichung die *Master-Gleichung*:

$$\left(\frac{\partial n}{\partial t}\right) = g\left(1 - \frac{n}{n_0}\right)F - \frac{n}{\tau} + D\Delta n - f\sigma n \quad (2-5)$$

Mit Kenntnis der Flächenbelegungsdichte n läßt sich die Wachstumsrate W der Deponatschicht (in nm/s) in z -Richtung (Höhenrichtung) angeben, wenn man das deponierte Volumen V kennt, das i. a. vom Volumen des eingebauten (aus der Dissoziation entstehenden) Moleküls abhängt:

$$W = \partial h / \partial t = V \cdot n \cdot \sigma \cdot f \quad (2-6)$$

Eine Lösung für den stationären Fall der Master-Gleichung ($\partial n / dt = 0$) in Zylinderkoordinaten und unter der Annahme eines kreisförmigen Elektronenstrahles mit konstanter Stromdichte und Radius R wurde von Müller für zwei Grenzfälle bestimmt [15]:

1. Hohe Strahlströme ($f \cdot \sigma \cdot \tau \gg 1$):

$$W \approx \frac{2 \cdot D \cdot n_{\infty} \cdot V}{\ln\left(\frac{2\sqrt{\tau \cdot D}}{1.78 \cdot R}\right) \cdot R^2} \quad \text{wobei} \quad n_{\infty} = gF\tau \quad (2-7)$$

2. Kleine Strahlströme ($f \cdot \sigma \cdot \tau \ll 1$):

$$W \approx n_{\infty} \cdot \sigma \cdot V \cdot \frac{j}{e} \quad (2-8)$$

Im Falle hoher Strahlströme existiert eine Sättigungsstromdichte, ab der die Wachstumsrate auch durch eine weitere Erhöhung der Elektronenflußdichte $f = j/e$ nicht mehr gesteigert werden kann, da die Stromdichte hier groß genug ist, um alle adsorbierten Moleküle im Strahlbereich in das Deponat einzubauen. Es entsteht so eine ständige Armut an dissoziationsfähigen Adsorbaten. Die Stromdichte geht daher auch nicht mehr in die Berechnung der Wachstumsrate mit ein. Die Wachstumsraten lassen sich hier im wesentlichen nur noch durch einen kleineren Strahlradius oder durch Erhöhung der maximalen Flächenbelegungsichte n_{∞} steigern, indem man z. B. den Molekularfluß F vergrößert. Der Depositionsprozeß wird dessenungeachtet im wesentlichen nur noch durch Oberflächendiffusion und Adsorption bestimmt.

Im Falle kleiner Strahlströme existiert ein Überangebot an adsorbierten und dissoziationsfähigen Molekülen, da nicht alle Moleküle zerschlagen werden können. Die Wachstumsrate hängt daher noch linear von der Elektronenstromdichte, vom Wirkungsquerschnitt der Dissoziation sowie vom Molekularfluß ab. Beispielsweise erhält man für das Depositionsgas $W(CO)_6$, das bei $T = 23 \text{ }^{\circ}\text{C}$ einen Dampfdruck von 17 mtorr besitzt, bei einem Wirkungsquerschnitt von $\sigma = 2 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^2$ eine Wachstumsrate von $W \approx 500 \text{ nm/s}$ ($g = 1$), wenn man eine Elektronenflußdichte von $f = 10^6 \text{ Elektronen}/(\text{nm}^2\text{s}) = 16 \text{ A}/(\text{cm}^2\text{e})$ und einen Molekularfluß von $F/n_0 = 2000 \text{ Monolagen/s}$ annimmt. Typisch sind allerdings wesentlich geringere Werte in Höhe von 10 bis 100 nm/s. In Abb. 2.2 sind experimentell bestimmte Wachstumsraten für das goldhaltige Deponat $Me_2Au(tfac)$ dargestellt [16].

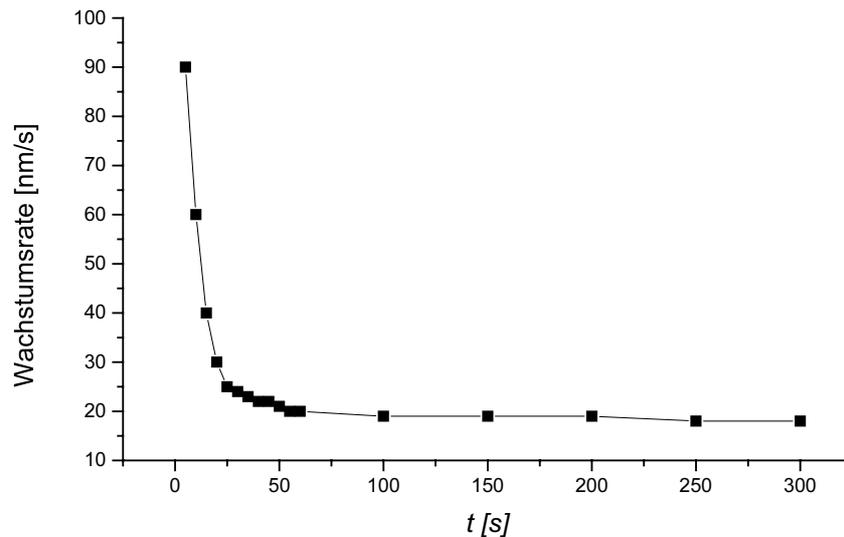


Abb. 2.2: Experimentelle Höhenwachstumsraten von $Me_2Au(tfac)$. Deposition bei 20 kV und 60 pA [16].

Die Grafik zeigt, daß die Wachstumsraten nicht konstant sind, sondern mit zunehmender Depositionszeit drastisch abnehmen und sich erst nach einer Zeit von etwa 100 s einem konstanten Wert annähern. Diese Abnahme kann in einem einfachen Diffusionsmodell wie folgt erklärt werden (vgl. hierzu Bezeichnungen von Abb. 2.1 d): Am Fußpunkt der Deponatsäule ($h = 0$) herrscht die Gleichgewichtsflächenbelegungsdichte n_∞ . Am vorderen Spitzenende liegen die Moleküle mit der Konzentration n vor, wo sie durch den Elektronenstrahl in die Säule eingebaut werden und so zum Wachstum der Säule mit einer Geschwindigkeit dh/dt beitragen. Da i. a. $n \leq n_\infty$ gilt, verursacht der Konzentrationsgradient zwischen Fußpunkt und Spitzenende nach dem 1. Fickschen Gesetz eine Diffusion der Moleküle längs der Säulenachse, vom Fuß hoch zur Spitze. Die Teilchenflußdichte F_{Diff} , die durch Oberflächendiffusion an das obere Ende der Säule gelangt und dort für die Deposition verwendet wird, ist gegeben durch:

$$F_{Diff} = -D \frac{\partial n}{\partial h} \approx D \frac{n_\infty - n}{h} \quad (2-9)$$

Unter der Annahme, daß alle Moleküle, die mit einem Volumen V an die Spitze gelangen, deponiert werden, erhält man für die Wachstumsgeschwindigkeit (Depositionsrate) die zeitabhängige Differentialgleichung:

$$\frac{\partial h(t)}{\partial t} = VF_{\text{Diff}} = VD \frac{n_{\infty} - n}{h(t)} \quad (2-10)$$

Die Lösung ergibt die Zeitabhängigkeit der Deponathöhe:

$$h(t) \sim \sqrt{VD(n_{\infty} - n)t} \quad (2-11)$$

Tatsächlich findet man bei Rudolph [16], Kohlmann [17] und Ichihashi [18] eine experimentelle Bestätigung dieses Gesetzes in der um einen Term erweiterten Form

$$h(t) = \sqrt{At} + Bt \quad (2-12)$$

bzw. für die Wachstumsgeschwindigkeit etwas umformuliert:

$$\frac{\partial h(t)}{\partial t} = \sqrt{A}t^{-1/2} + B \quad (2-13)$$

Die Abnahme der Wachstumsgeschwindigkeit ist eine unmittelbare Folge des Transportes von Molekülen durch Diffusion, da wegen $dh/dt \propto 1/h$ die Nachlieferungsraten mit zunehmender Höhe abnehmen. Zu Beginn des Säulenaufbaus ($t = 0$) werden die Moleküle noch schnell auf die Säulenspitze transportiert, so daß das Wachstumsverhalten noch von der Oberflächendiffusion bestimmt ist (es dominiert der 1. Term in Glg. (2-13)). Mit zunehmender Schichthöhe reduziert sich der Beitrag der Diffusion zunehmend, bis die Nachlieferung von Molekülen nicht mehr durch den Diffusionsprozeß, sondern durch die Nachlieferung von Molekülen, die aus der Gasphase auf die Spitze adsorbieren, bestimmt wird. Da die Adsorption den oberen Säulenbereich immer mit einer konstanten Anzahl von Molekülen versorgt, stellt sich eine konstante Wachstumsgeschwindigkeit ein, die durch den (konstanten) 2. Term in Glg. (2-13) beschrieben wird. Es gilt hierbei festzuhalten, daß das Wachstum, zumindest in der Frühphase der Deposition, als ein durch Diffusion begrenzter Prozeß verstanden werden muß und sich bei langen Depositionszeiten einem asymptotisch linearen Verhalten nähert.

Das Modell von Müller ist ein *beschreibendes* Modell, das nicht den physikalischen Ursprung der Deposition erklärt. Insbesondere werden Depositionseinflüsse wie die Strahlenergie

(Beschleunigungsspannung der Elektronen), der Einfluß von Sekundärelektronen (SE) auf die Deposition, Dampfdruck und die Chemie des Depositionsgases sowie die Substrattemperatur nicht direkt erfaßt und sind lediglich implizit in der Bilanzgleichung enthalten. Bei kleineren Beschleunigungsspannungen resultiert für langsamere Elektronen ein erhöhter Wirkungsquerschnitt für die Dissoziation, was sich in einem stärkeren Wachstum bemerkbar macht. Dies ist auch der Grund dafür, warum insbesondere die energiearmen Sekundärelektronen, die im Substrat erzeugt werden und das Substrat mit Energien von weniger als 50 eV verlassen, neben den Primärelektronen (PE, Energie zwischen 1 keV und 40 keV) erheblich zum Wachstumsprozeß beitragen. Da SE eine geringe Reichweite besitzen, ist ihr Beitrag zur Deposition im wesentlichen auf die Nähe ihres Entstehungsortes (des Primärstrahls) beschränkt, was zu einer kreisförmigen, um die PE verteilten Hofkontamination führt und die laterale Auflösung verschlechtert (vgl. Kap. 2.4).

Einen wesentlichen Einfluß auf die Depositionsrate hat die Substrattemperatur während des Depositionsprozesses. Unabhängig von der Wärmequelle (die z. B. eine künstliche Substratbeheizung/-kühlung oder eine lokale Substraterwärmung durch den Elektronenstrahl sein kann) findet man, ähnlich wie im Wechselspiel von Adsorption und Desorption, wenigstens vier zum Teil gegenläufige temperaturabhängige Entwicklungen im Depositionsprozesse:

- 1) Verweildauer τ und Haftkoeffizient g nehmen mit steigender Temperatur ab, was zu einer reduzierten Adsorption (bzw. verstärkten Desorption) und damit zu geringerem Wachstum führt.
- 2) Die Oberflächendiffusion (D) wird mit steigender Temperatur erhöht, was durch eine bessere Nachlieferung von Molekülen ein schnelleres Wachstum bewirkt.
- 3) Der dissoziative Wirkungsquerschnitt von Molekülen in vibronischen Schwingungszuständen kann bei flächiger, künstlich erhöhter Substratbeheizung um bis zu mehrere Größenordnungen anwachsen, wodurch eine wesentlich effektivere Anregung erfolgt [19].
- 4) Eine lokale Substraterwärmung, z. B. durch den Elektronenstrahl, kann zur thermischen Anregung und Zersetzung der adsorbierten Moleküle beitragen (Pyrolyse).

Ähnlich wie im Fall der Adsorption und Desorption wird sich auch hier im Wechselspiel der rivalisierenden Entwicklungen ein Gleichgewicht aus temperaturbegünstigtem und temperaturverzögertem Wachstum einstellen.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß der Depositionsprozeß im wesentlichen durch zwei zum Teil konkurrierende Vorgänge bestimmt wird: zum einen durch Materialnachlieferung eines dampfförmigen Precursors durch Adsorption und Oberflächendiffusion; zum anderen durch die physikalisch-chemische Zersetzung durch den Elektronenstrahl bzw. durch eine lokale Erwärmung am Reaktionsort. Die Bilanzgleichung (2-5) erfaßt die Wachstumsraten unabhängig von den mikroskopischen Vorgängen der Materialabscheidung durch makroskopisch zugängliche Größen wie Haftkoeffizient (g), Verweildauer (τ), Molekularfluß (F), Diffusionskonstante (D), Elektronenflußdichte (f) sowie den dissoziativen Wirkungsquerschnitt (σ). Im nächsten Abschnitt werden die für die Deposition üblicherweise verwendeten Ausgangssubstanzen sowie einige ihrer physikalischen Eigenschaften in der Deponatphase etwas genauer betrachtet.

2.2 Ausgangsmaterialien für die Deposition und Morphologie der Deponatphase

Zu den wichtigsten Aspekten im Prozeß der elektronenstrahlinduzierten Materialabscheidung gehören die für die Deposition zweckmäßige Auswahl von geeigneten Materialien und deren Eigenschaften vor und nach der Umwandlung in die Deponatphase. So führen Ausgangssubstanzen mit nativem hohem Dampfdruck zu großen Nachlieferungsraten und damit zu einem schnellen Wachstum der Deponate, aber auch zu größeren Strukturen. Metallhaltige Ausgangssubstanzen führen zu leitfähigen Formationen mit unterschiedlichen Eigenschaften. Durch geeignete Wahl der Depositionsparameter, wie Strahlenergie und Strahlstrom, lassen sich Substanzen vom Isolator bis nahe hin zum metallischen Leiter in unterschiedlichsten Graduationen herstellen. Verantwortlich hierfür ist die innere Morphologie der Deponate, deren nanokristalline Struktur die elektrischen Eigenschaften bestimmt. Vielversprechende Materialien für die metallische Schichtabscheidung finden sich z. B. bei den in der Laser-CVD verwendeten Metallorganika, die nach photolytischer oder pyrolytischer Zersetzung metallische Niederschläge bilden. Die häufigsten in der LCVD eingesetzten metallorganischen Materialien sind verschiedene Carbonyle, wie das *Wolframhexacarbonyl* ($W(CO)_6$) [20], [21], das *Eisenpentacarbonyl* ($Fe(CO)_5$) [22] und einige der in Tabelle 1 aufgeführten Acetylacetonate [23]. Aber auch rein anorganische Verbindungen, wie das *Wolframhexafluorid* (WF_6) [24], finden Verwendung, da hierbei – im Gegensatz zu den Metallorganika – der oft störende Kohlenstoffanteil fehlt. Gemeinsam ist allen Substanzen, daß sie sich mit einem für die Deposition ausreichenden Dampfdruck in die

Gasphase überführen lassen. Tabelle 1 gibt einige der für die Elektronenstrahlinduzierte Deposition typischerweise verwendeten Materialien mit ihren Dampfdrücken bei Raumtemperatur an. In dieser Arbeit wurden hauptsächlich die metallorganischen Substanzen *Dimethyl-Gold-Trifluoro-Acetylacetonat* ($Me_2Au(tfac)$) sowie *Cyclopentadienyl-Platin-Trimethyl* ($CpPtMe_3$) (beide in kristalliner Form) für die Abscheidung von leitfähigen Nanostrukturen verwendet (Kap. 4.3.2). Aber auch die Si-haltige Substanz *Pentamethylcyclopentadienyl-Disilan*, die in flüssiger Form vorliegt, wurde oft für die Herstellung von Proben für Photonische Kristalle eingesetzt, da man sich von ihr einen mit Si vergleichbaren hohen Brechungsindex erhoffte.

Verbindung	Summenformel	Dampfdruck	WQ Dissoziation σ
<i>Dimethyl-Gold-Trifluoro-Acetylacetonat</i> ($Me_2Au(tfac)$)	$(CH_3)_2AuC_5H_4F_3O_2$	40 mtorr (25 °C)	–
<i>Dimethyl-Gold-Hexafluoro-Acetylacetonat</i> ($Me_2Au(hfac)$)	$(CH_3)_2AuC_5HF_6O_2$	700 mtorr (25 °C)	$1.2 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ [26]
<i>Cyclopentadienyl-Platin-Trimethyl</i> ($CpPtMe_3$)	$C_5H_5Pt(CH_3)_3$	54 mtorr (25 °C)	$1 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ [26]
<i>Wolframhexacarbonyl</i>	$W(CO)_6$	17 mtorr (23 °C)	–
<i>Molybdänhexacarbonyl</i>	$Mo(CO)_6$	78 mtorr (23 °C)	–
<i>Pentamethylcyclopentadienyl Disilan</i>	Si-Liganden = Si_2H_5	–	–

Tabelle 1: Ausgangsmaterialien aus Komplexverbindungen für die Elektronenstrahlinduzierte Deposition.

Die Morphologie der Deponate ist schließlich die Erscheinungsform oder das „Ergebnis“ der Phasenumwandlung. Man erhält in Abhängigkeit von den verwendeten Precursoren und unter den vorherrschenden Depositionsbedingungen Verbundmaterialien aus einer zumeist amorphen, kohlenstoffhaltigen, dielektrischen Matrix mit isolierten metallischen Kristalliten variierender Größe und variierenden Abstands. Diese Verteilung hat durch die Ausprägung und Form des polykristallinen Aufbaus einen entscheidenden Einfluß auf den elektrischen Leitungsmechanismus in den Deponaten oder ihre optischen Eigenschaften. Zunächst gilt es festzuhalten, daß die in die Deponate eingebauten Bestandteile tatsächlich aus der Ausgangssubstanz stammen (EDX-Analysen [16], [25]). Zum anderen führten Untersuchungen früherer Arbeiten durch Feinbereichselektronenbeugung (Braggsche Reflexionen an den Netzebenen der Kristallite) sowie hochauflösende TEM-Abbildungen (Transmissions-Elektronen-Mikroskopie) zu einer genauen Identifikation der Metallkristallite

als perfekte Einkristallite. Diese besitzen in der Deponatphase die richtigen Gitterkonstanten der vergleichbaren zugehörigen Bulkmetalle [16]. Schließlich spielt die geeignete Variation der Depositionsparameter wie Strahlstrom und Beschleunigungsspannung eine wichtige Rolle für die genaue Konstellation von Kristallitgröße und -abstand sowie die Zusammensetzung der dielektrischen Matrix. Abb. 2.3 und Abb. 2.4 zeigen jeweils für $Me_2Au(tfac)$ und $CpPtMe_3$ Deponatspitzen mit polykristallem Aufbau. In Abb. 2.4 kann man die Netzebenen der Platinkristallite erkennen, die auch direkt vermessen werden können. Bei Weber findet man hier für die (111)- und (200)-Netzebenen mit Werten von $d_{111} = 2.31 \text{ \AA}$ bzw. $d_{200} = 1.96 \text{ \AA}$ eine gute Übereinstimmung mit den theoretischen Werten von reinem Platin ($d_{111} = 2.27 \text{ \AA}$ bzw. $d_{200} = 1.96 \text{ \AA}$) [26, S. 61].

Die Packungsdichte der Kristallite ist über das gesamte Deponat nicht homogen und steht, ebenso wie die Größe der Kristallite, in einem engen Zusammenhang mit dem Strahlstrom: Deponate, die bei höheren Strömen hergestellt wurden, besitzen in der Regel höhere Packungsdichten, verfügen aber über kleinere Kristallite, nämlich zwischen 1 nm und 3 nm. Niedrige Strahlströme können dagegen zu Kristalliten mit bis zu 5 nm Durchmesser, aber mit geringeren Packungsdichten und einer deutlichen Separation der einzelnen Kristallite durch das umgebende Matrixmaterial führen (vgl. Abb. 2.3, wo die dunklen, durch das TEM schwer zu durchstrahlenden Bereiche die Kristallite darstellen). Bei sehr kleinen Strahlströmen kann die Packungsdichte sogar so weit abnehmen, daß die Metallkonzentration unterhalb der Nachweisgrenze liegt, so daß das Material praktisch zum elektrischen Isolator wird. Deponate mit extrem kleinen Kristalliten unter 1 nm und hohen Packungsdichten lassen sich mit *Molybdänhexacarbonyl* ($Mo(CO)_6$) herstellen und weisen trotz des hohen Metallanteils eine stark amorphe Struktur auf.

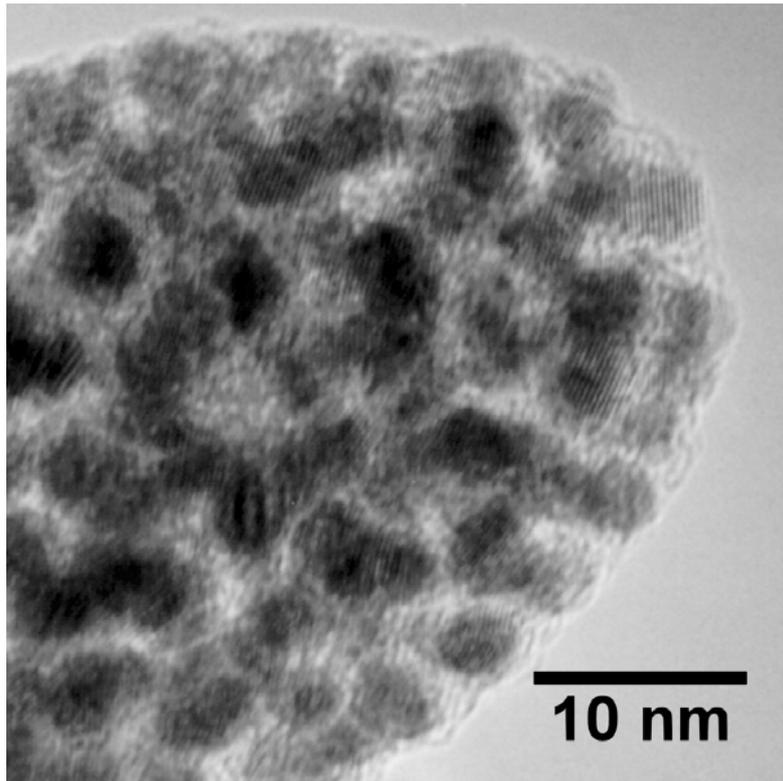


Abb. 2.3: Deponat aus $Me_2Au(tfac)$ bei 20 keV und 60 pA (hochauflösende TEM-Aufnahme). Photo: Deutsche Telekom AG.

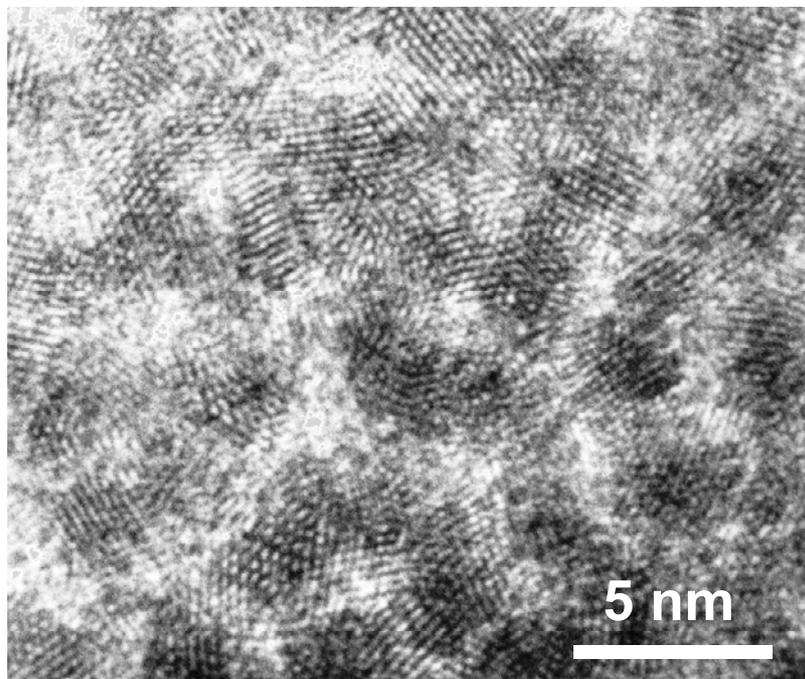


Abb. 2.4: Fcc-Strukturen von Platin-Einkristallen (hochauflösende TEM-Aufnahme). Deponiert aus $CpPtMe_3$ bei 20 keV und 1300 pA. Photo: Deutsche Telekom AG.

Die metallorganischen Ausgangsstoffe zeigen bei unterschiedlichen Depositionstechniken zum Teil erhebliche Unterschiede in ihren morphologischen Erscheinungsformen und dem elektrischen Verhalten. So findet man beispielsweise für $Me_2Au(acac)$ (*Dimethyl-Gold-Acetylacetonat*) bei den niedrigsten einstellbaren Strahlströmen von einigen wenigen pA zumeist amorph ausgeprägte Deponate. Die Ausgangssubstanz wird bei sehr niedrigen Strahlströmen offenbar nur unvollständig zersetzt, die Goldatome bleiben weiterhin als Komplexverbindungen gebunden und tragen zur Kristallitbildung nicht bei. Umgekehrt können hohe Strahlströme dazu führen, daß das gesamte Angebot an Goldatomen in der Verbindung dissoziiert und in das Deponat eingebaut wird. Abb. 2.5 zeigt in einer EDX-Messung (Energiedispersive Röntgenspektroskopie) den im unteren Bereich linearen Anstieg des Goldgehaltes einer Probe aus $Me_2Au(tfac)$ mit dem Strahlstrom [16]. Dieser geht bei Strahlströmen oberhalb 800 pA drastisch gegen einen Sättigungswert von etwa 66 wt% Goldanteil, wenn alle Goldatome der Ausgangssubstanz eingebaut werden.

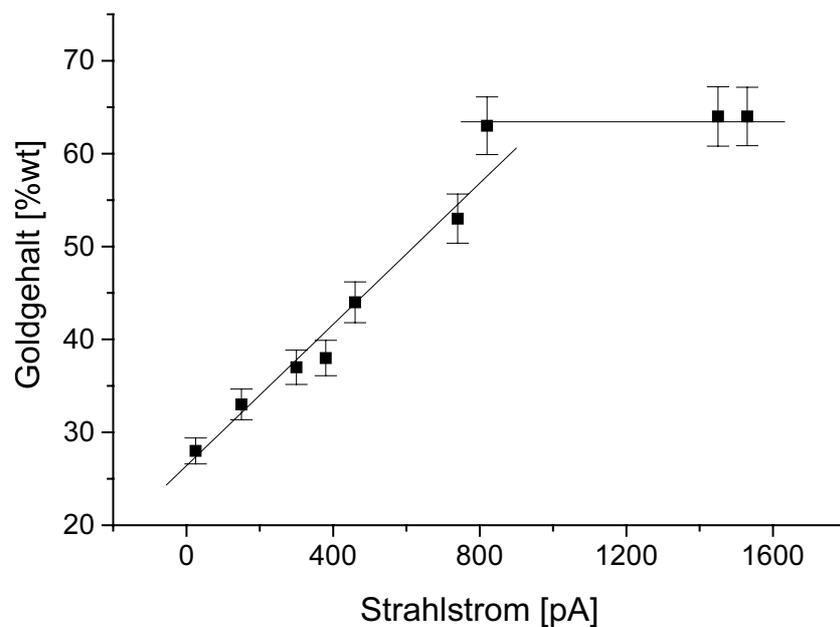


Abb. 2.5: Anstieg des Goldgehalts mit dem Strahlstrom (EDX, Deponat aus $Me_2Au(tfac)$ bei 25 kV) [16].

Eine detaillierte Analyse der wichtigsten im Deponat zu findenden Bestandteile zeigt (im Bereich der Sättigung von Abb. 2.5) ein Atomprozentverhältnis von $Au : O : C$ von etwa 10 : 20 : 70. Das in der ursprünglichen Ausgangssubstanz $Me_2Au(tfac)$ vorhandene Verhältnis von $Au : O : C \approx 10.8 : 16.4 : 71.0$ weicht nicht allzu stark davon ab. Dies legt den Schluß nahe, daß fast die gesamten anfänglichen Gold- und Kohlenstoffanteile sowie etwa 82 % des Sauerstoffes in das Deponat eingebaut werden.

Der Sättigungseffekt wird, dazu korreliert, auch im spezifischen Widerstand der Deponate beobachtet (Abb. 2.6). Hier korrespondiert die Leitfähigkeit direkt mit dem Goldgehalt der Deponate, so daß der spezifische Widerstand oberhalb von etwa 50 wt% ebenfalls in eine Sättigung übergeht, was ebenfalls ein Zeichen dafür ist, daß der in der Ausgangssubstanz enthaltene maximale Metallgehalt in das Deponat eingebaut wurde. Die anfänglich starke Abhängigkeit des spezifischen Widerstandes von der Goldkonzentration, die mit einem sprunghaften Abfall des Widerstandes verbunden ist, ist vermutlich eine unmittelbare Folge von einsetzender Perkolation im granularen Aufbau der Deponate, da bei einem Goldgehalt zwischen 35 wt% und 40 wt% der spezifische Widerstand um mehrere Zehnerpotenzen ($10^3 - 10^{-2} \Omega\text{cm}$) sinkt.

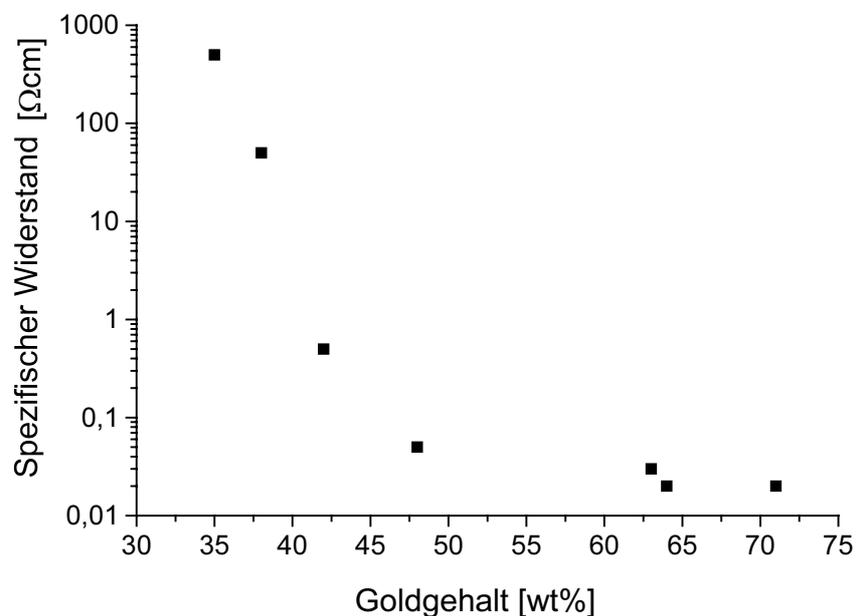


Abb. 2.6: Spez. Widerstand in Abhängigkeit vom Goldgehalt (Deponat aus $\text{Me}_2\text{Au}(\text{tfac})$ bei 25 kV) [16].

Der in Abb. 2.5 gezeigte lineare Anstieg des Goldgehaltes mit dem Strahlstrom könnte durch thermische Einflüsse erklärt werden. Durch die Erhöhung des Strahlstromes wird die Temperatur im Depositionsbereich erhöht, was die pyrolytische Zersetzung der Moleküle begünstigt. Gleichzeitig wird die Desorption der organischen Molekülbruchstücke beschleunigt, so daß der prozentuale Goldanteil im Deponat steigt. Rudolph [16] vermutet außerdem eine nicht-selektive Mehrfachanregung der Moleküle. Danach sind für die vollständige Zersetzung der Moleküle mehrere Kollisionsereignisse mit den Primärelektronen notwendig, so daß bei geringen Strahlströmen die Moleküle zwar angeregt werden, diese nach einer gewissen Relaxationszeit aber wieder in den Grundzustand zurückfallen. Findet jedoch

innerhalb der Lebensdauer eines angeregten Zustandes eine erneute Anregung statt, kann dies zum vollständigen Zerfall des Moleküls führen. Die Wahrscheinlichkeit für diese Mehrfachanregung erhöht sich mit der Anzahl der Primärelektronen, also dem Strahlstrom. Entgegengesetzt dazu vermindert sich der Goldgehalt der Deponate bei Erhöhung der Beschleunigungsspannung (Abb. 2.7), was bei einem Wert von etwa 30 keV zu einem Rückgang des Goldgehaltes bis unterhalb 25 Gewichtsprozent führt. Dieser Vorgang kann mit der Abnahme des Wirkungsquerschnittes für inelastische Streuung durch eine zunehmende Beschleunigungsspannung erklärt werden ($\sigma \sim 1/E$). Die Anregung der Moleküle wird bei kleinen Energien wahrscheinlicher, so daß mehr Moleküle zersetzt und polymerisiert werden können.

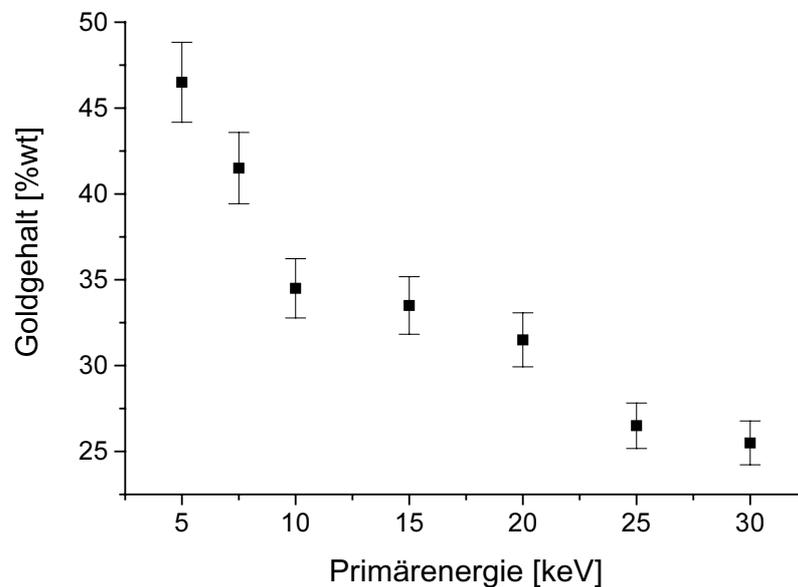


Abb. 2.7: Abnahme des Goldgehalts mit Energie der Primärelektronen (Deponat aus $Me_2Au(tfac)$ bei 60 pA) [16].

Die Zusammensetzung der Deponate ist von großer Bedeutung für die physikalischen Eigenschaften der Materialien. So findet man im Atomprozentverhältnis der $Me_2Au(tfac)$ -Deponate noch hohe Anteile an Kohlenstoff, was u. a. die Leitfähigkeit der Deponate verschlechtert. Wünschenswert ist daher die Möglichkeit der direkten Einflußnahme auf die Zusammensetzung der entstehenden Strukturen. Ein sensibler Parameter ist hierbei die Temperatur, die in mannigfacher Form auf die Deposition einwirkt und somit ein weiterer Freiheitsgrad zur Beeinflussung der Materialbeschaffenheit ist. Hierbei hat sich nach Weber [26] die natürliche Wärmeentwicklung bei der Deposition in Monte-Carlo-Simulationen für feine Strukturen und kleine Ströme als unwesentlich herausgestellt. Bei ausreichend hohen Strömen kann jedoch die elektronenstrahlinduzierte pyrolytische Zersetzung und Deposition beginnen, was früher von Rüb [27] für die großflächige Strukturierung verschiedener

Metallorganika verwendet wurde. Bei Weber [26] findet man experimentell im Falle von $Me_2Au(tfac)$ schon bei geringen Temperaturerhöhungen mit Substratbeheizung einen Anstieg des Goldgehaltes auf über 70 at%, während der Kohlenstoff bei über 40 °C fast verschwindet. Man beobachtet aber auch den umgekehrten Effekt, z. B. bei *Molybdänhexacarbonyl* ($Mo(CO)_6$): Hier ist ein Anstieg des Kohlenstoffgehaltes zu verzeichnen, während der Metallanteil abnimmt. Entscheidend für die Resultate sind bei allen Ausgangssubstanzen letztendlich die Aktivierungsenergien für die verschiedenen physikalischen und chemischen Prozesse während der Deposition.

2.3 Leitungsmechanismus metallorganischer Deponate

Frühere Untersuchungen im Leitungsmechanismus von metallorganischen Deponaten zeigen ein Transportverhalten der Elektronen durch *Variable Range Hopping* [28]. Der Konstellation von ungeordneten Einkristallen in einer regellosen Matrix entspricht hier am besten ein Modell, das die Deponate als eine Mischung aus diskontinuierlichen Metall-Isolator-Metall-Phasen beschreibt. Diese granularen metallischen Systeme sind mit den sogenannten „Cermets“ (ein Kunstwort aus „Ceramics“ und „Metals“) vergleichbar und werden üblicherweise durch das Bild einer Potentialunordnung (im Sinne des Anderson-Modells) beschrieben (z. B. [29], [30]). Abweichend von dem berühmten Mottschen $T^{1/4}$ -Gesetz für solche Systeme erhält man hier nach Efros und Shklovski [31] eine Abhängigkeit der Leitfähigkeit σ in der Form

$$\ln \sigma \sim T^{-1/2} \quad (2-14)$$

was ein klares Indiz für ein Coulomb-korreliertes Elektronengas mit nicht mehr vernachlässigbaren Elektronen-Wechselwirkungen ist und für eine Reihe von metallorganischen Deponaten experimentell bestätigt werden konnte [28], [32] (vgl. Abb. 2.8, platinhaltige und goldhaltige Deponate). Demnach findet der Transport durch den „Hüpfmechanismus“ von einer räumlich lokalisierten Stelle auf die andere statt, wofür Hopping-Aktivierungsenergien zwischen 60 meV und 160 meV nötig sind (Abb. 2.9). Die Transportmechanismen werden in dieser Arbeit in Kap. 4 noch ausführlich diskutiert.

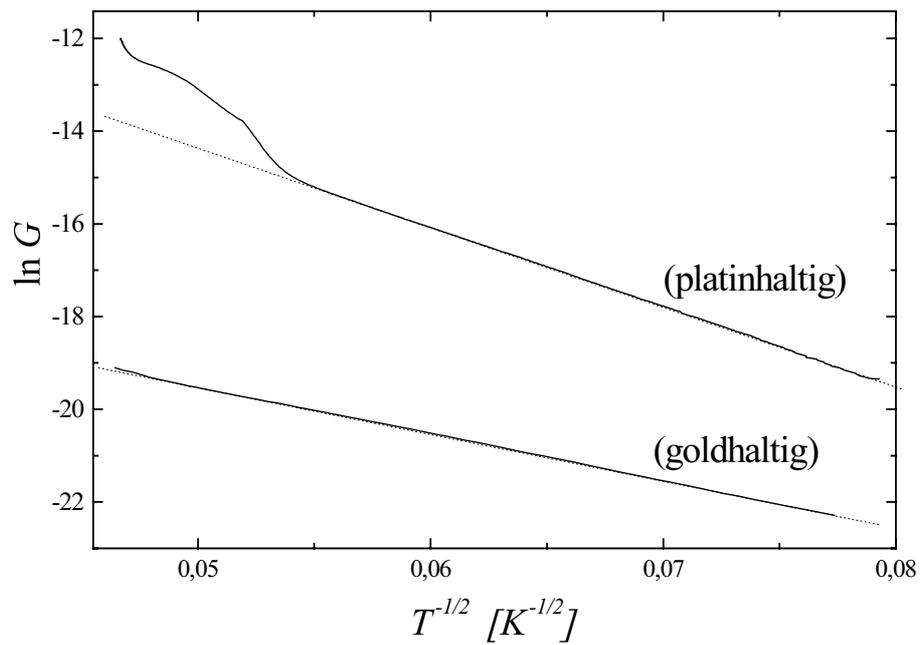


Abb. 2.8: Hopping-Leitwerte v. Bulk-Widerständen in Abhängigkeit der Temperatur [32].

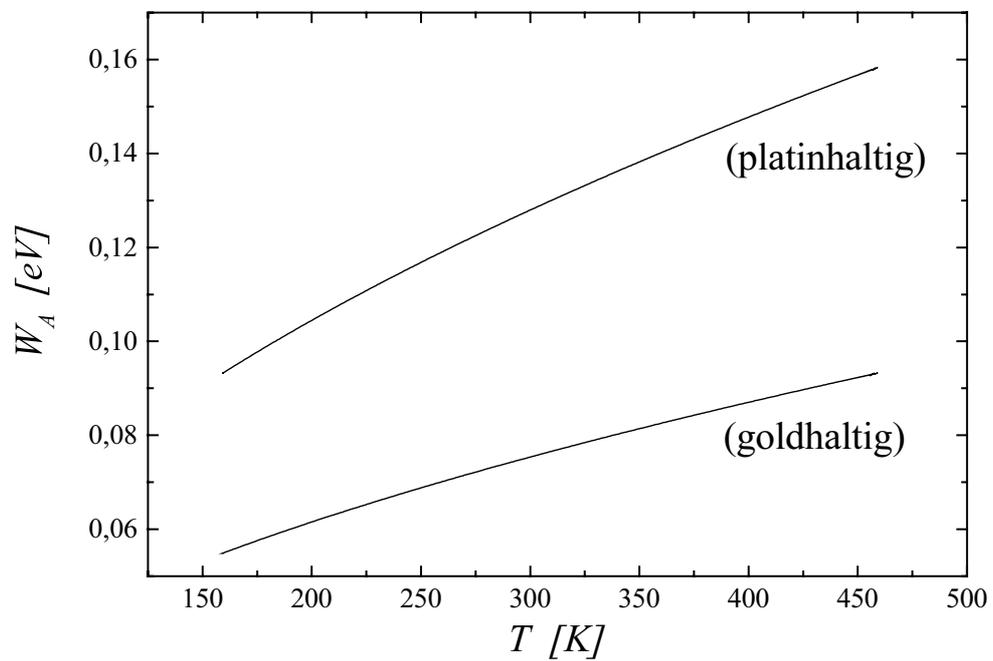


Abb. 2.9: Hopping-Aktivierungsenergien v. Deponaten in Abhängigkeit der Temperatur [32].

2.4 Deposition im Rasterelektronenmikroskop

Für die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente wurden mehrere Rasterelektronenmikroskope aus den Forschungseinrichtungen der Deutschen Telekom AG¹ und von LEICA² verwendet (darunter von JEOL: JSM 840F, 6300F, von LEICA: LION8). Abb. 2.10 zeigt den Gesamtaufbau einer Depositionsanlage, bestehend aus der Elektronensäule des Mikroskops, dem Probenraum mit einem optionalen Laserinterferometer-Probentisch sowie einer Mehrkanalgasversorgung für die Materialzuführung. Mit Hilfe einer sogenannten SEM-Box (Scanning Electron Module) kann die Strahlpositionierung unabhängig von der Strahlsteuerung des Mikroskops für den Schichtaufbau eingesetzt werden. Zum Zeitpunkt der Experimente war nur das LEICA-Mikroskop mit dem Mehrkanalgasystem ausgestattet und nur die JEOL-Geräte mit einer EDX-Meßvorrichtung.

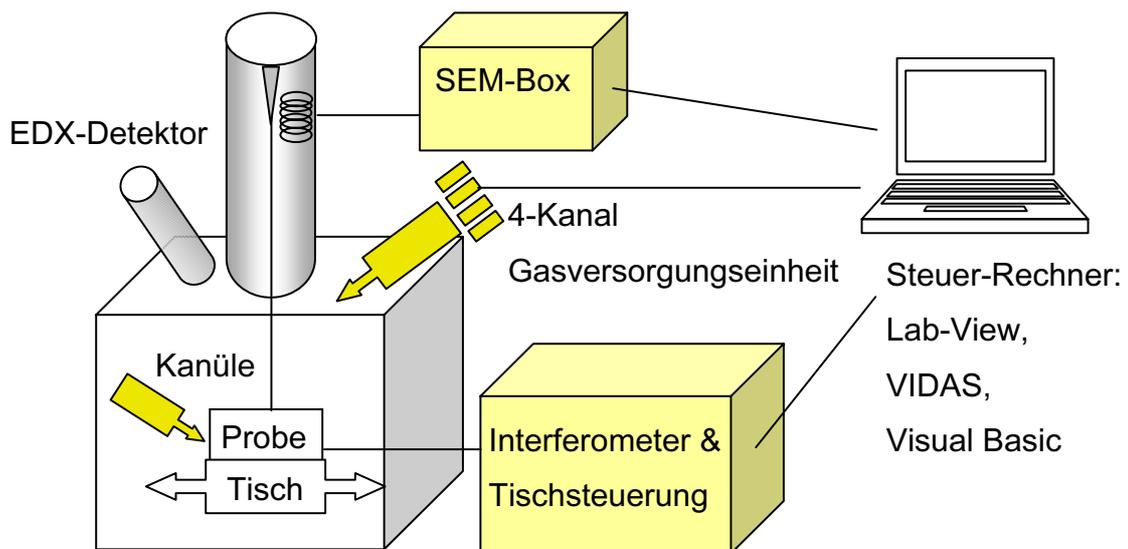


Abb. 2.10: Gesamtaufbau der Depositionsanlage im Rasterelektronenmikroskop.

Man verwendet in der Elektronenmikroskopie verschiedene Elektronenquellen: Feldemissionsquellen ermöglichen aufgrund des geringen Strahldurchmessers den Betrieb mit sehr feinen Auflösungen. Meistens fällt der Emissionsstrom jedoch schon nach wenigen Stunden stark ab, da die im Betrieb anwachsende Kontamination der Kathode die Austrittsarbeit der Elektronen erhöht. Das System muß in regelmäßigen Abständen durch

¹ FTZ-Deutsche Telekom AG (Forschungszentrum), Darmstadt. Heute T-Systems

² LEICA Lithography Systems, Jena

schnelles Heizen („Flashen“) der Kathode wieder in seinen Anfangszustand versetzt werden. Thermische Emissionsquellen zeigen daher naturgemäß eine bessere Langzeitstabilität im Strahlstrom, so daß sie in Elektronenstrahlolithographie-Systemen bevorzugt eingesetzt werden. Ein Nachteil ist die gegenüber den Feldemissionsquellen schlechtere Auflösung. Thermisch unterstützte Feldemissionsquellen versuchen schließlich die Vorzüge beider Arten zu vereinen.

Es werden für die Deposition üblicherweise Beschleunigungsspannungen zwischen 10 kV und 30 kV bei Strahlströmen von 10 pA bis 600 pA eingesetzt. Der Strahldurchmesser beträgt in Abhängigkeit vom gewählten Strahlstrom zwischen 1 nm und 3 nm, in den jüngsten Geräten liegt er sogar im Subnanometerbereich. Jedoch ist er für die laterale Auflösung der Deponate nur zweitrangig, da (neben der pyrolytischen Zersetzung) in erster Linie die unterschiedlichen Wechselwirkungsprozesse auf dem Substrat und dem Deponat für das Wachstum verantwortlich sind, die sich auf einen weit größeren Bereich als den Fokus des Elektronenstrahls auswirken können (vgl. Abb. 2.11). Einige dieser Wechselwirkungen, wie sie durch die SE (Secondary Electrons) oder BE (Backscattered Electrons) vermittelt werden, können für die Bildgewinnung im Rasterelektronenmikroskop verwendet werden. Zusätzlich kann die aus der Bestrahlungsfläche des Elektronenstrahls austretende elektromagnetische Strahlung für die Analyse der Materialzusammensetzung einer Probe durch Auswertung der charakteristischen Röntgenstrahlen der Atome in der EDX-Spektroskopie genutzt werden.

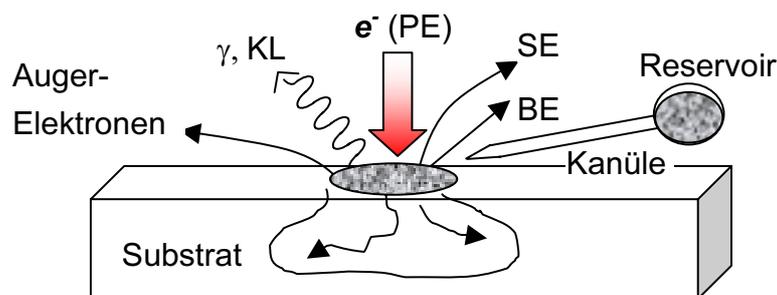


Abb. 2.11: Wechselwirkungen auf einem Substrat durch Elektronenbeschuss (PE: Primärelektronen, SE: Sekundärelektronen, BE: Rückstreuungselektronen, γ : Röntgenstrahlen, KL: Kathodenlumineszenz).

Die Materialnachlieferung für die Deposition geschieht z. B. über eine Versorgungseinrichtung, bestehend aus einem Reservoir für den Precursor und einer engen Edelstahlkanüle (Innendurchmesser zwischen 0.2 mm und 1.5 mm), deren Kanülenende unmittelbar auf den Reaktionsort am Elektronenstrahl gerichtet wird (Abb. 2.11). Alternativ dazu lassen sich auch geschlossene Kammern (Umweltkammern) mit einem kompakten integrierten Reservoir und einer kleinen Öffnung für den Elektronenstrahl einsetzen. In dieser

Anordnung werden höhere Dampfdrucke und damit größere Wachstumsraten erreicht, da der Precursordampf nicht unmittelbar dem Vakuumsystem des Mikroskops ausgesetzt ist. In jüngster Zeit wurde in Zusammenarbeit mit LEICA¹, der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt (PTB) sowie der Deutschen Telekom AG in einem BMBF-Verbundprojekt ein temperaturkontrolliertes Mehrkanal-Gassystem für die Herstellung von Einzelelektronen-Transistoren entwickelt [33]. Durch den computergesteuerten gleichzeitigen Einsatz von vier Precursoren ermöglicht das System ein hohes Maß an reproduzierbaren Ergebnissen sowohl in der Bereitstellung von gleichbleibenden Depositionsbedingungen als auch in der Materialbeschaffenheit der Deponate. Man erreicht mit allen drei Materialnachlieferungssystemen (Kanüle, Umweltkammer, Mehrkanal-Gassystem) für die Deposition geräteabhängige typische Druckbereiche in der Probenkammer von 10^{-4} mbar bis 10^{-6} mbar.

Entscheidend für die vielfältigen Strukturierungsmöglichkeiten im Nanometerbereich mit Hilfe der Elektronenstrahlinduzierten Deposition ist aber eine effiziente und gezielte Positionierung des Elektronenstrahls. Standardmäßig sind die konventionellen Elektronenmikroskope für die Strahlpositionierung nur mit den Grundmodi (z. B. dem Spotmodus) oder mit einem einfachen Makroübersetzer ausgestattet, so daß sie sich für die Deposition nur eingeschränkt eignen. Die in dieser Arbeit verwendeten Elektronenmikroskope sind z. T. mit dem Positionier- und Bildverarbeitungssystem VIDAS² ausgestattet (JSM 840F, 6300F). Durch das VIDAS-System ist eine pixelweise Positionierung des Elektronenstrahls in einer C-ähnlichen Programmierumgebung unter MS-DOS möglich, in der man ein Feld von insgesamt 512 x 512 Bildpunkten, mit einer Positioniergenauigkeit unterhalb 5 nm, in einem einzigen Ausschnitt verarbeiten kann. Von Kontron wird eine kleinste Strahldwelltime³ (das ist die Zeit, die der Strahl auf einer Position verweilt) von 25 μ s angegeben, was durch Mehrfachbelichtungen auf beliebig lange Depositionszeiten ausgedehnt werden kann. Durch eine zusätzliche Neigung der Substratoberfläche während der Deposition lassen sich auf diese Weise beliebige zwei- und dreidimensionale geometrische Objekte erzeugen oder pixelorientierte Grafiken (BMP-Bilder) lithographisch auf dem Substrat abbilden, wie weiter unten in einem Beispiel gezeigt wird.

Eine wichtige Voraussetzung für die elektronenstrahlolithographische Herstellung von Masken und die Strukturierung im Nanometerbereich durch Deposition ist, neben einer von

¹ LEICA Lithography Systems, Jena

² VIDAS Kontron Bildverarbeitung, Eching bei München

³ Diese wird im wesentlichen begrenzt durch die magn. Trägheit der Ablenkspulen des Elektronenmikroskops.

Fremdgasen möglichst sauberen Reinraum-Umgebung, die Stabilität des Probenstisches gegenüber mechanischen Schwingungen und Drifteinflüssen, z. B. durch Gebäudeschwingungen oder Temperaturschwankungen. Am Forschungsinstitut der Deutschen Telekom lagen z. T. Experimentierbedingungen der Reinraumklasse 100 (max. 100 Teilchen größer als $0.5 \mu\text{m}$ innerhalb eines Volumens von 1 ft^3) vor. Die Stabilität des Elektronenmikroskops (JSM 840F) wurde durch eine Entkopplung der Anlage von der Umgebung mit Hilfe eines 5 t schweren Betonfundaments auf drei Luftfedern erreicht. Bessere Lösungen bieten aber Laserstrahlinterferometer, die die Tischdrift mittels Laserstrahlinterferenz messen und den Elektronenstrahl entsprechend den Abweichungen korrigieren. Die Fa. Raith¹ stellt z. B. solche Zusätze her und verspricht so eine nanometergenaue Stabilität über mehrere Stunden.

In Abb. 2.12 bis Abb. 2.15 sind einige der Strukturierungs- und Anwendungsmöglichkeiten im Nanometermaßstab gezeigt. Aufgrund der Tatsache, daß die dabei verwendeten metallorganischen Precursoren in der Deponatphase elektrisch leitfähig sind, ergibt sich eine Fülle von denkbaren praktischen Produkten für vielfältige technologische Disziplinen. Beispielsweise könnten sich die „kleiderbügelartigen“ Rauten (Abb. 2.12) sowohl zu miniaturisierten elektrostatischen Linsen für elektronenoptische Systeme als auch zu sensitiven Hochfrequenzantennen weiterentwickeln lassen. Die Strukturen in Abb. 2.12 entstanden dadurch, daß der Elektronenstrahl zunächst in einer Position festgehalten wurde (bis die Trägersäule aufgewachsen war) und anschließend eine Zeitlang in Sprungbewegungen zwischen zwei sich zunächst entfernenden, dann sich wieder nähernden Positionen bewegt wurde, bis die Raute entstand. Durch zusätzliche Neigung der Substratunterlage während der Deposition läßt sich in den Wachstumsprozeß ein weiterer Freiheitsgrad einbringen und beispielsweise das in Abb. 2.13 dargestellte Gerüst aufbauen, das bei gegebener elektrischer Leitfähigkeit zu einer extrem kompakten Feldemissionsquelle entwickelt werden könnte. Weitere neuartige Einsatzmöglichkeiten sind in der Thermometrie durch die Nutzbarmachung der Hopping-Leitfähigkeit denkbar. Die Temperaturabhängigkeit nach Glg. (2-14) könnte genutzt werden, um z. B. den Deponatbogen von Abb. 2.14 als Temperatursensor einzusetzen. Schließlich ergeben sich weitere Lithographiemöglichkeiten durch die Deposition von pixelorientierten Bilddaten, indem einzelnen Pixelgrauwerten individuelle Dwellzeiten zugeordnet werden, wie dies in Abb. 2.15 dargestellt ist (was z. B. als Bildspeicher eingesetzt werden kann). Damit ist generell auch die Abscheidung von flächigen Deponaten möglich, wie sie z. B. für die Materialcharakterisierung mit

¹ Raith GmbH, Dortmund

konventionellen optischen Meßverfahren in zweierlei Hinsicht benötigt werden: Zum einen besteht aus anwendungstechnischer Sicht eine Notwendigkeit für die Kenntnis der optischen Materialkonstanten (des komplexen Brechungsindex). Zum anderen existiert ein wissenschaftliches Interesse an dem genaueren morphologischen Aufbau der inneren Deponatstruktur, die nach dem gegenwärtigen Wissen eine Zwei-Phasen-Mixtur aus dielektrischer Matrix und metallischer Kristallitanhäufung bildet. Erstere zieht für eine experimentelle Umsetzung in den konventionellen optischen Meßmethoden die Erzeugung großer Deponatflächen nach sich (die Probengeometrie muß deutlich größer als die verwendete Wellenlänge sein), letzteres aber optische Charakterisierungsverfahren, die eine selektive Anregung und Messung der einzelnen Komponenten aus Dielektrikum und Metallanteil getrennt ermöglichen, was aber Volumenkörper (Bulk) erfordert. Zwei aussichtsreiche Kandidaten der optischen Meßtechnik, die diesen Zielen sehr nahe kommen dürften, sind die Mikroellipsometrie und die Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FT-IR) mit Hilfe eines Michelson-Interferometers¹. Die Mikroellipsometrie ermöglicht Messungen im UV-Bereich, wodurch der metallische Charakter der Deponate (in der Hauptsache durch Plasmonenanregung) stärker hervorgehoben werden könnte. Die Michelson-Interferometrie bietet, mit besonderen Vorteilen gegenüber den konventionellen, dispersiv arbeitenden Spektrometern, die Möglichkeit, Messungen im nahen und mittleren IR durchzuführen, womit der molekulare Aufbau (durch Erzeugung von Schwingungsbanden) der dielektrischen Matrix besonders betont wird. Beide Verfahren erlauben es zudem, Proben mit einem geometrischen Aufbau von unter $100 \mu\text{m}^2$ zu untersuchen. In der Elektronenstrahlinduzierten Deposition treten bei der Erzeugung lateral geeigneter großflächiger und volumenbehalteter Deponate aus herstellungstechnischer Sicht gleich mehrere Probleme in Erscheinung: Das Verfahren ist kein flächiges Verfahren und erfordert einen punkweisen Aufbau der Schichten, was i. d. R. mit Herstellungszeiten von mehreren Stunden verbunden ist. Große Depositionszeiten verschlechtern i. a. die Bedingungen für eine konstant bleibende Experimentierumgebung. Langzeitstabilitäten über mehrere Stunden (oder gar Tage) bei der Materialnachführung und Elektronenstrahlcharakteristik sowie eine zuverlässige Tischstabilität gegen Drifteinflüsse erfordern ausgereifte und aufeinander gut abgestimmte Vorrichtungen. Abb. 2.16 zeigt einige Versuchsreihen großflächiger Deponate aus der metallorganischen Verbindung CpPtMe_3 , die aus einzelnen Punkt-Matrizen in mehreren Durchläufen (vgl. Bezeichnungen 1 bis 6) auf einen *Si*-Wafer (mit ca. $3 \mu\text{m}$ dicker

¹ Ursprünglich von seinem Erfinder (1891, Nobelpreis 1907) ausgedacht, um den „Ätherwind“ nachzuweisen (das negative Ergebnis führte später Albert Einstein zur Formulierung seiner speziellen Relativitätstheorie).

SiO_2 -Schicht) deponiert wurden und zusammen ein Feld von ca. $140 \times 140 \mu\text{m}^2$ bilden. Man erkennt in der Ausschnittvergrößerung von Abb. 2.17 gut den Aufbau der Flächen aus einzelnen Pixeln mit Durchmessern zwischen 300 nm und 800 nm und variierenden Höhen zwischen 200 nm und 600 nm. Ferner entnimmt man den drei Versuchsreihen (vgl. Bezeichnungen a bis c) die Möglichkeit, die Dichte der Punktflächen zu beeinflussen, indem, wie es hier geschehen ist, verschiedene Strahlströme und Punktabstände eingestellt werden. Im Zentrum (Bezeichnung b) sind deutlich die Auswirkungen einer unzureichenden Materialnachlieferung¹ sichtbar, die hier, bei sonst gleichbleibenden Strahlcharakteristiken, zu einer Abnahme der Deponat-Punkt Durchmesser führt. Bessere Resultate für eine homogenere Schichterzeugung lassen sich erzielen, wenn das Mikroskop einen kontrollierten Linienscan zuläßt, so daß der Strahl nicht mehr von Pixel zu Pixel springt, sondern die zu deponierende Fläche in mehrfachen Schleifen (Loops) vom Strahl überstrichen wird. Nachteilig damit verbunden sind sehr dünne, filmartige Flächen, die für die optische Charakterisierung nur bedingt geeignet sind. Durch Verwendung von stabileren, thermisch unterstützten Feldemissionsquellen, einem verbesserten Materialzuführungssystem mit einer größeren Stabilität gegenüber Druck- und Temperaturschwankungen sowie durch eine aktive Tischdriftkompensation (Laserinterferometer) lassen sich die Bedingungen für die Langzeitdepositionen noch erheblich verbessern. Diese Aufgaben gehören derzeit zu den wichtigsten Anstrengungen in der Weiterentwicklung der Elektronenstrahlinduzierten Deposition zu einer eigenständigen Disziplin der Mikrostrukturierung mit reproduzierbaren Ergebnissen.

Abschließend und mit Hinblick auf die nachfolgenden Kapitel sei bemerkt, daß wegen des i. a. hohen Feinstrukturierungsgrades und der Möglichkeit, die Materialeigenschaften gezielt zu beeinflussen, eine der vielversprechendsten Anwendungen für die Deposition wohl in den Photonischen Kristallen (Kap. 3.1) und Quantenpunkt-Strukturen (Kap. 4.3.2) liegen dürfte, denen in dieser Arbeit eine große Aufmerksamkeit eingeräumt wird. Weitere hier nicht näher beschriebene Strukturen, die mit Hilfe der Elektronenstrahlinduzierten Deposition realisiert wurden, könnten im Bereich der Herstellung von Sonden für die Rastersondenmikroskopie, in mikroelektronischen Komponenten (niederkapazitive Widerstände), Schaltern, Miniröhren und in den Möglichkeiten der „sauberen“ Photomaskenreparatur Interesse finden. Alle Anwendungen benötigen vor ihrer Realisierung zu einem industriellen Produkt derzeit noch eine solide wissenschaftliche Basis durch die Materialcharakterisierung, um insbesondere die Reproduzierbarkeit und Langzeitstabilität der mechanischen, thermischen, optischen sowie

¹ In diesem Experiment durch eine Kanüle mit Reservoir für den Precursor auf den Probenstisch montiert.

magnetischen und elektrischen Eigenschaften sicherstellen zu können. Dies kann nur durch weitere Experimente und die Entwicklung neuartiger Verfahren für die Untersuchung kleinster Materialmengen geschehen, einem wichtigen Thema dieser Arbeit. In den nachfolgenden Kapiteln werden Verfahren und Techniken für die Herstellung von geeigneten Proben für die optische Charakterisierung gezeigt, die durch Beugungsexperimente im Fernfeld am Beispiel der Photonischen Kristalle diesem Ziel etwas näher kommen wollen. Eines der wohl interessantesten Themengebiete der Festkörperelektronik in unserer Zeit ist die Einzelelektronen-Physik unter Raumtemperaturbedingungen, die, wie in Kap. 4 ausführlicher gezeigt, im nanokristallinen Aufbau der elektronenstrahlinduzierten Deponate eine exzellente Realisierung findet.

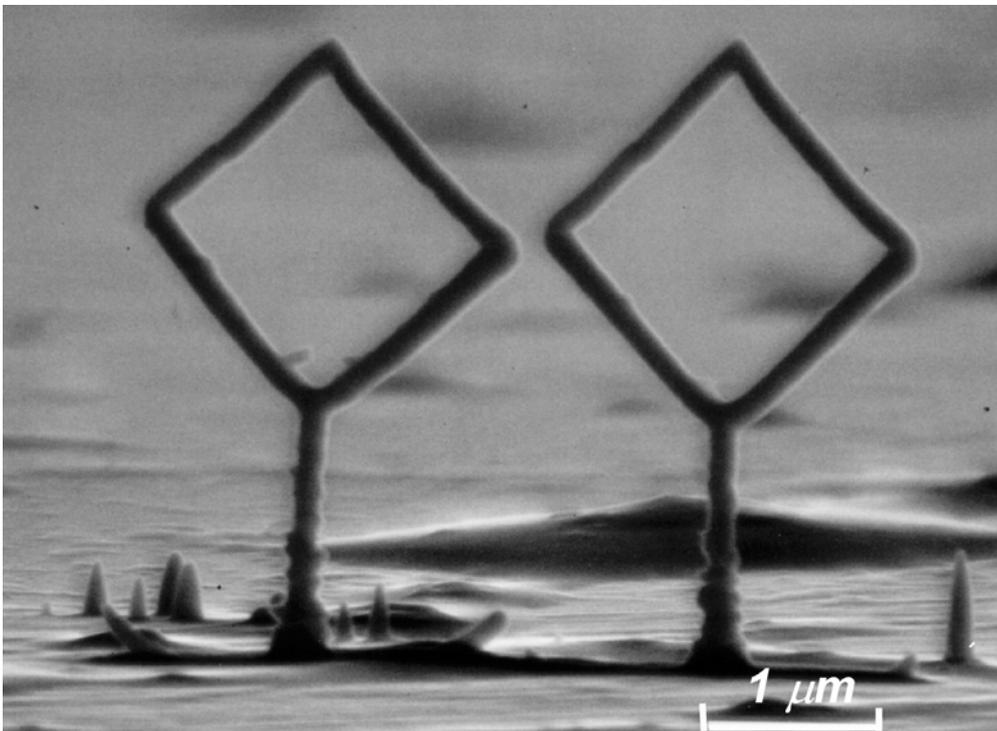


Abb. 2.12: Depositionsrauten als elektrostatische Linsen oder Hochfrequenz-Antennen. Photo: Deutsche Telekom AG.

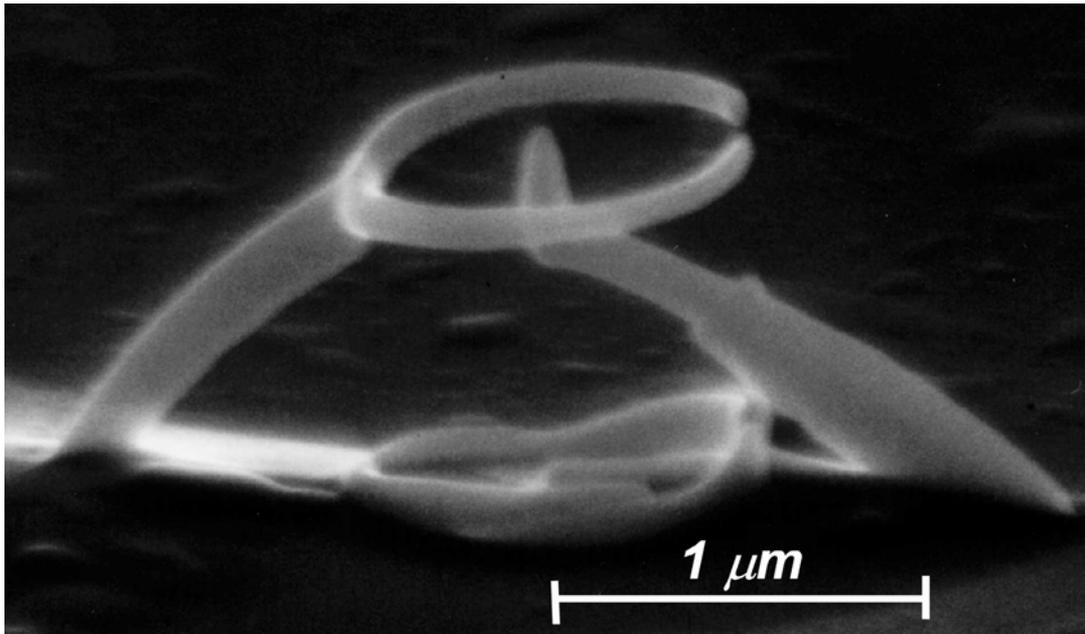


Abb. 2.13: Elektronenstrahlinduzierte Feldemissionsquelle mit Extraktor. Photo: Deutsche Telekom AG.

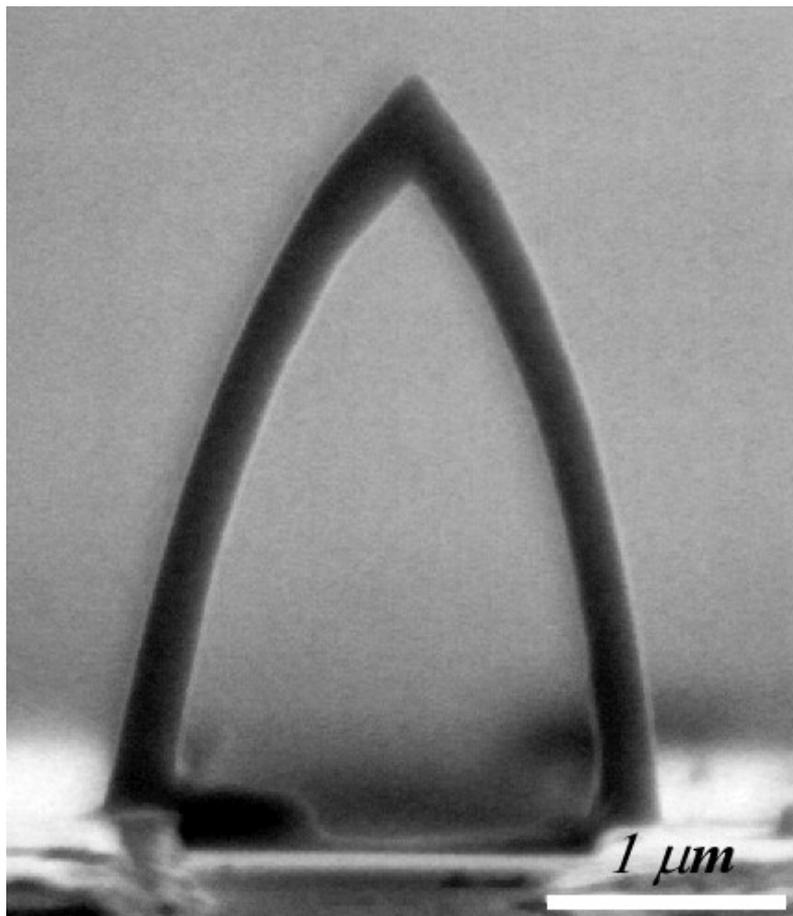


Abb. 2.14: Deponatbogen. Photo: Deutsche Telekom AG.

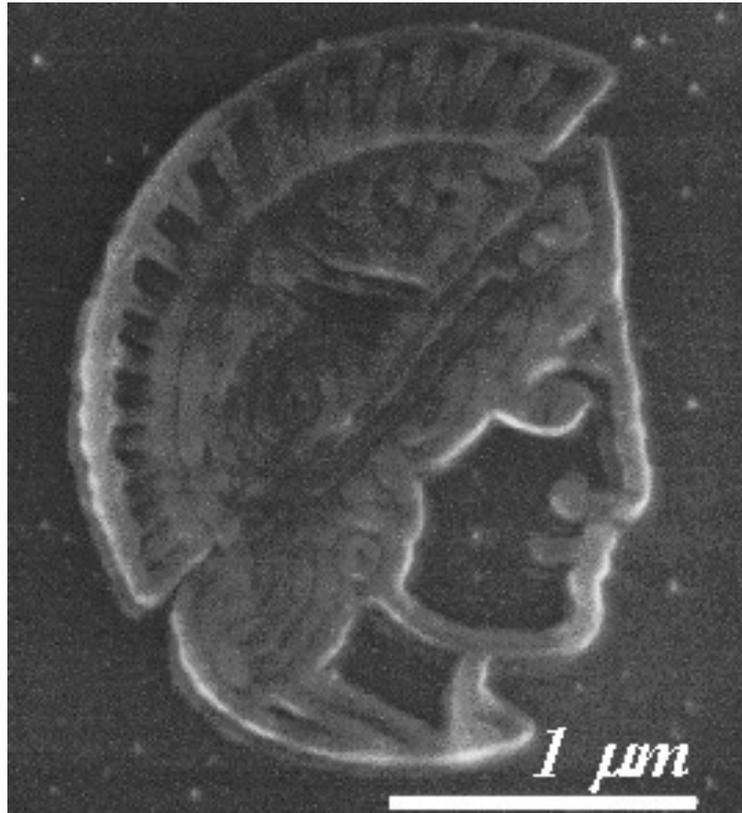


Abb. 2.15: Deponiertes Graustufen-TIF-Bild (Athene). Photo: Deutsche Telekom AG.

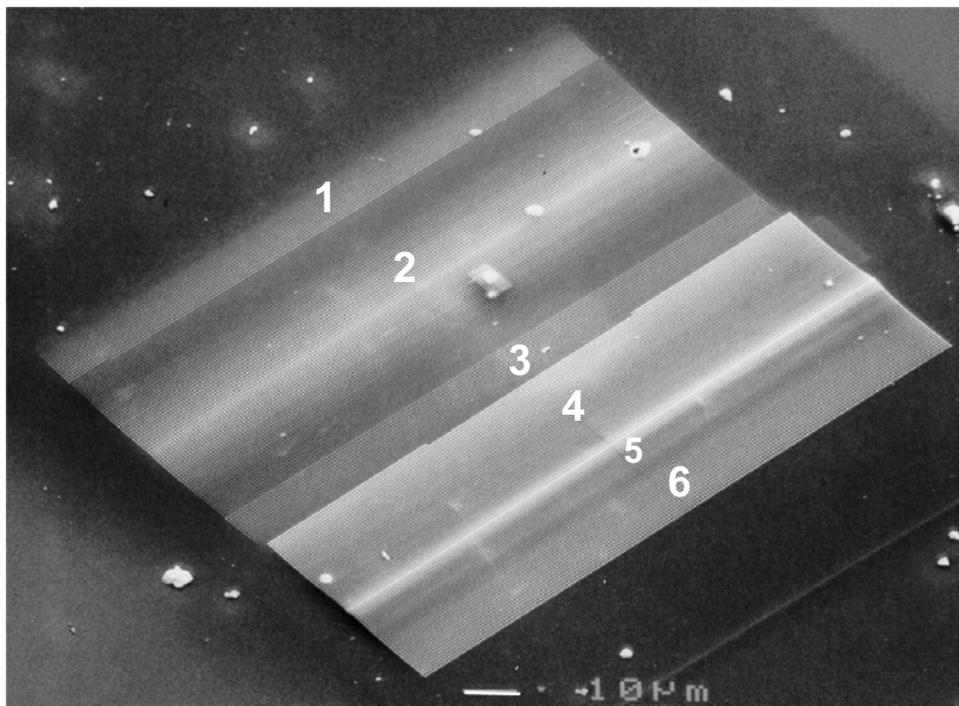


Abb. 2.16: Seitenansicht (30°), mehrere aneinandergrenzende großflächige Deponate aus $CpPtMe_3$ (Gesamtfläche $140 \mu\text{m} \times 140 \mu\text{m}$, deponiert bei 30 kV, 30 nA Sollstrom).

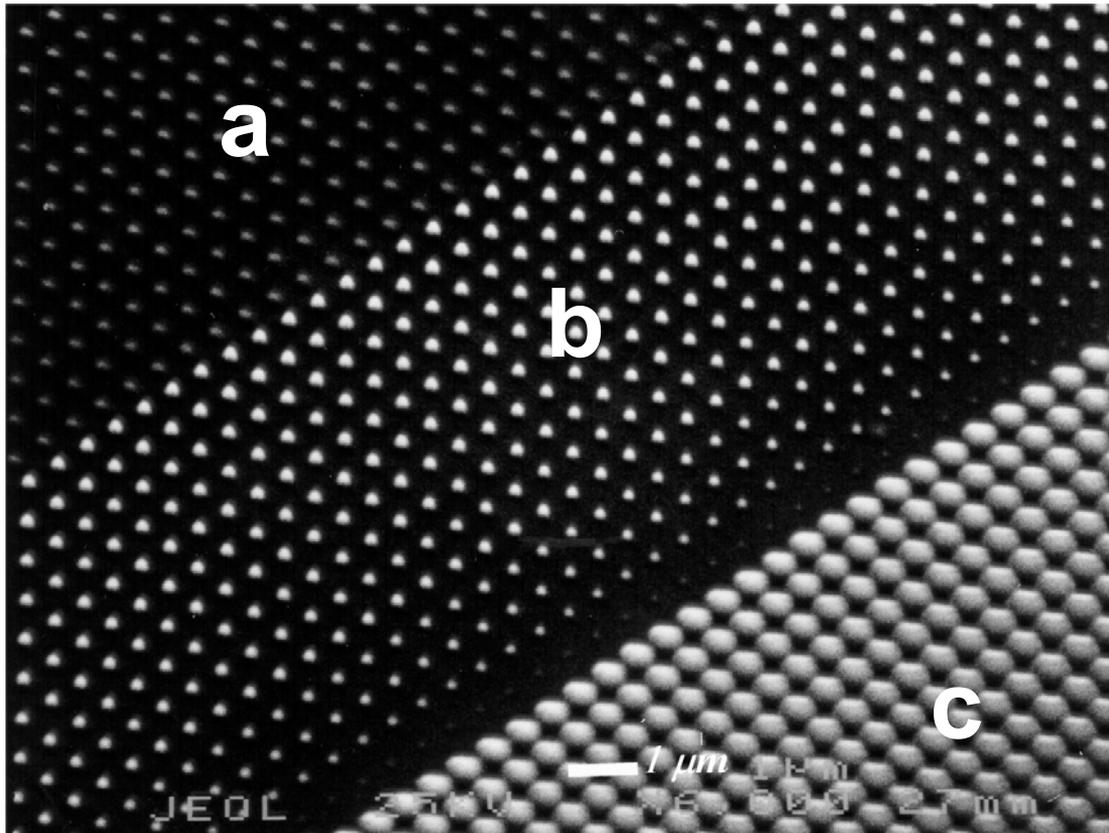


Abb. 2.17: Ausschnitt von Abb. 2.16: Mehrere Punktmatrizen unter verschiedenen Depositionskonditionen. Die Packungsdichte der „Deponatkügelchen“ nimmt zu.

3 Optische Beugung an periodischen Nanostrukturen

Eines der interessantesten Gebiete der Optik unserer Zeit ist sicherlich das der „Photonischen Kristalle“ (Photonic Crystals). Ihre fast zeitgleich von Yablonovitch [34] und John [35] im Jahr 1987 erfolgte theoretische Voraussage löste damals weltweit intensive, anfangs ausschließlich grundlagenorientierte Forschungsaktivitäten aus. Wegen den auffällig starken physikalischen Analogien zu den herkömmlichen Festkörperkristallen und ihrer Bandstruktur werden in die Anwendungsmöglichkeiten der Photonischen Kristalle große Hoffnungen und Visionen gesteckt. Man glaubt, mit Hinblick auf die Kontrolle ihrer Eigenschaften, daß eine daraus erwachsende *Photonik* eine gleichermaßen stürmische Entwicklung durchmachen könnte, wie es die Elektronik in den vergangenen Jahrzehnten erfahren hat, nämlich in der Miniaturisierung und Geschwindigkeitssteigerung optischer Bauteile. Dabei müssen diese Gebilde drei Hauptmerkmale erfüllen: Sie müssen klein, periodisch sehr präzise und mit einem möglichst hohen Brechungsindexkontrast zu ihrer Umgebung versehen sein. Während die letzten beiden Bedingungen relativ gut kontrolliert werden können, scheiterte der Durchbruch der Photonischen Kristalle bislang an der Kleinheit der Strukturen, die für die meisten industriellen optischen Anwendungen (z. B. in der Nachrichtentechnik, bei 1.55 μm Wellenlänge) geometrisch störungsfreie Abmessungen im *Sub-200-nm-Bereich* und darunter erfordern.

Die Elektronenstrahlinduzierte Deposition ist als ein Kandidat für die Herstellung solcher Strukturen natürlich nicht unbeachtet geblieben. Während die Kleinheit der Proben sowie ihre regelmäßige Anordnung computergestützt ohne große Mühe erzielt werden kann, stellt sich hier ein anderes Problem in den Mittelpunkt: geeignete Materialien zu finden, die in ihrer periodischen Anordnung optisch möglichst hochbrechend sind. Die optischen Eigenschaften elektronenstrahlinduzierter Deponate sind aber noch relativ unerforscht. Grund dafür ist hierbei wieder die Kleinheit der Strukturen, deren Abmessungen meist unterhalb der Größenordnung der zur Untersuchung eingesetzten Wellenlängen liegen und sich damit für reproduzierbare Analysen den konventionellen optischen Charakterisierungsverfahren – die i. a. „flächig ausgedehnte“ Proben erfordern – entziehen. Zur optischen Charakterisierung von kleinsten Materialmengen, die zudem noch periodischen Randbedingungen genügen, wird in dieser Arbeit ein anderer Weg gegangen: Die Mikrowelt wird mit Hilfe der beugenden

Eigenschaften der Materie in die Makrowelt abgebildet, indem klassische Interferenzeffekte des Beugungsbildes im Fernfeld registriert und ausgewertet werden. Zur Umsetzung wurden hierzu die erforderlichen Beugungsstäbe mit Hilfe der Elektronenstrahlinduzierten Deposition im *Sub- μm -Bereich* hergestellt und deren beugende Eigenschaften im Fernfeld innerhalb der Maxwellschen Wellentheorie einer „rigorosen Streutheorie“ unterzogen. Die nachfolgenden Abschnitte beschreiben das Vorgehen ausführlich. Nach einer kurzen Einführung in die Grundlagen der Photonischen Kristalle (Kap. 3.1.1) wird anschließend in Kap. 3.1.2 die Technik der Elektronenstrahlinduzierten Deposition zur Herstellung von „zweidimensionalen Photonischen Kristallen“ erläutert. Hierbei kommt bereits die (erst später in Kap. 3.2.1 eingeführte) allgemeine Streutheorie an periodischen dielektrischen Stäben zur Berechnung von „photonischen Bandlücken“ in Abhängigkeit der Beugungswinkel, mit Hilfe von Computersimulationen, zum Einsatz.

In Kap. 3.2 finden sich sowohl die theoretischen Grundlagen (Kap. 3.2.1) als auch der experimentelle Teil (Kap. 3.2.2 und Kap. 3.2.3) der Arbeit. Im Vordergrund aller Untersuchungen steht dabei, eine physikalisch sinnvolle Dimensionierung der Beugungsexperimente, die zu möglichst ausgeprägten Beugungserscheinungen führen, bereits vor ihrer Durchführung mit Hilfe von Computer-Simulationen abzuleiten. Das experimentelle Ziel ist es hierbei, eindeutige und relevante Aussagen für das Vorhandensein von Materialeigenschaften zu gewinnen, die bei elektronenstrahlinduzierten Deponaten zu optisch brechendem Verhalten führen, was eine der Hauptvoraussetzungen für den Einsatz der Deponate als Photonische Kristalle darstellt. Das Kapitel schließt mit einem Abschnitt ab, bei dem, auf den Experimenten basierend, eine neue Methode zur Bestimmung des Brechungsindex mit Hilfe höherer Beugungsordnungen vorgeschlagen wird.

3.1 Photonische Kristalle

Die physikalisch-mathematische Theorie der Photonischen Kristalle ist dem später in Kap. 3.2.1 behandelten Formalismus der rigorosen Streutheorie sehr ähnlich, nur erfolgt hierbei eine stärkere Anlehnung an die theoretische Festkörperkristallphysik. Das im Festkörper periodisch modulierte Feld der Atomrumpfpotentiale (Streupotentiale) $V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{a})$ wird für einen Photonischen Kristall in völliger Analogie durch ein periodisch moduliertes Dielektrikum $\varepsilon(\vec{r}) = \varepsilon(\vec{r} + \vec{a})$ beschrieben. Da in $\varepsilon(\vec{r})$ die gesamte Information über die räumlich-periodische Struktur der Photonischen Kristalle enthalten ist, sind damit auch alle Randbedingungen für eine saubere Beschreibung durch die Maxwellsche

Wellentheorie gegeben. Entsprechend den in der Festkörperelektronik gängigen elektronischen Bandstrukturen, die jeweils die Informationen über erlaubte oder verbotene Zustände der Elektronen enthalten, kann, analog zum Bändermodell, mit Hilfe von photonischen Bandstrukturen (Photonic Band Structures) auf verwandte Weise etwas über die Ausbreitungsrestriktionen des elektromagnetischen Feldes gesagt werden.

3.1.1 Allgemeine Betrachtungen

In Abb. 3.1 sind die „Brillouin-Zonen“ von drei verschiedenen eindimensionalen Photonischen Kristallen (Multilayern mit der Periode a) für verschiedene Kontraste in den Dielektrizitätszahlen ε dargestellt:

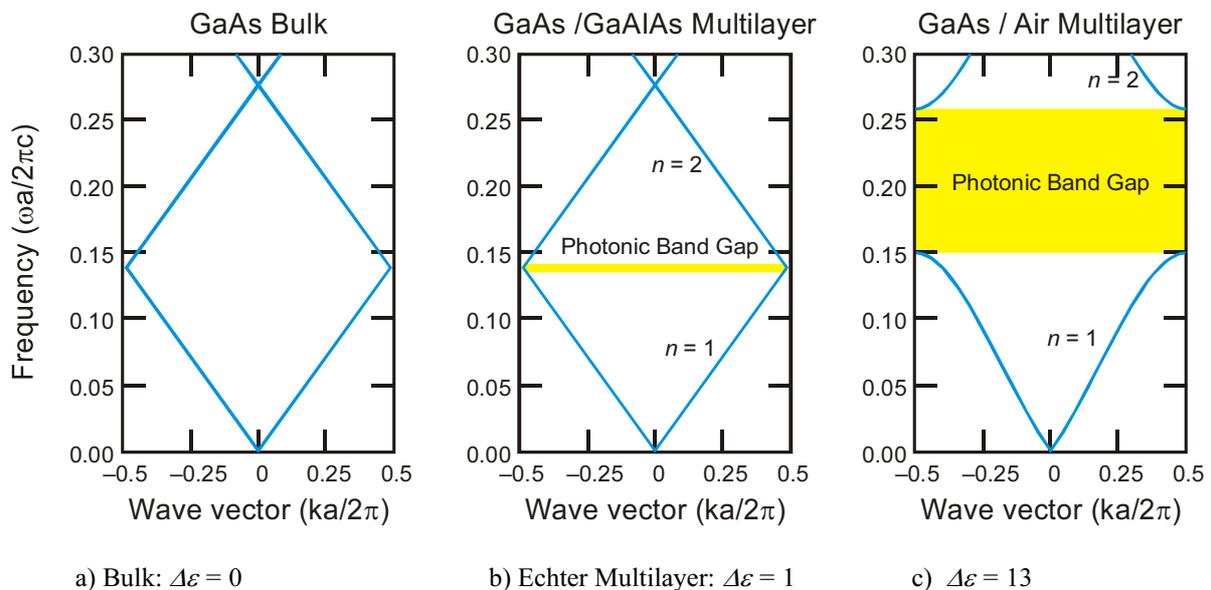


Abb. 3.1: Brillouin-Zonen der photonischen Bandstruktur für verschiedene Kontraste der Dielektrizitätszahl einer Multischicht der Periode a [36, S. 41].

a) es existiert kein Kontrast im Dielektrikum ($\Delta\varepsilon = 0$), so daß es sich hierbei um ein optisch homogenes Material handelt, b) echte Multischicht ($\Delta\varepsilon = 1$) und c) Multischicht mit einem hohen Dielektrizitätskontrast von $\Delta\varepsilon = 13$. Es fällt hierbei auf, daß der Photonic-Band-Gap-Bereich, innerhalb dessen für das Licht keine Ausbreitungsmoden existieren können, mit wachsendem Dielektrizitätskontrast größer wird¹. Dies ist wohl eines der markantesten

¹ Dies ist klassisch eine Folge von $\lambda / 4$ – Bragg-Totalreflexionen mit charakteristischen Transmissions- oder Reflexionsbanden bei $k = \pm \pi / a$.

Zeichen Photonischer Kristalle und zugleich das fundamentale Funktionsprinzip für alle darauf basierenden Anwendungen, wie z. B. dielektrische Spiegel, WDM-Filter (Wavelength Division Multiplexing), neuartige verlustarme Wellenleiter für die optische Nachrichtentechnik, Einmodenlaser mit verschwindendem Schwellenstrom oder die Möglichkeit, Licht in speziellen Wellenleitern aus Photonischen Kristallen nahezu verlustfrei „um die Ecke zu führen“. Auf konsequente Weise können in diesem Umfeld viele weitere Anleihen aus der theoretischen Festkörperphysik gemacht werden und zu einer „Vereinheitlichung“ elektronischer und elektromagnetischer Erscheinungen beitragen. Eine dieser Ideen beruht z. B. auf dem Lokalisierungseffekt in Photonischen Kristallen, wenn in diese bewußt Störstellen eingebaut werden. Abb. 3.2 illustriert das Entstehen einer „Photonen-Lokalisierung“ anhand eines Beispiels mit zwei Multischichten, die nicht „exakt“ aneinander angrenzen. Im gestörten Zentrum der Doppel-Multischicht breiten sich links- und rechtsseitig zwei evaneszente Felder aus und bilden somit eine lokalisierte Welle. In Abb. 3.3 sind die Amplituden des um eine Störstelle im zweidimensionalen kubischen Kristall (vgl. Inset) konzentrierten elektromagnetischen Feldes dargestellt [36, S. 70]. Durch Ausnutzung des Lokalisierungseffektes lassen sich mit dem gezielten Einbringen von Defekten Photonische Kristalle konstruieren, die zwar eine Bandlücke für gewisse Wellenlängenbereiche aufweisen, jedoch entsprechend der Natur des Defektes selektive Wellenlängen „durchlassen“.

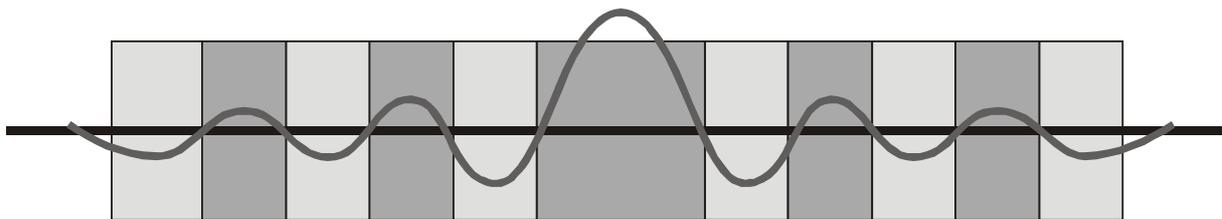


Abb. 3.2: Ein Defekt, der durch Zusammenlegen zweier Grenzflächen entsteht, erzeugt, als Folge von zwei evaneszenten Feldern, eine lokalisierte Welle um den Ursprung.

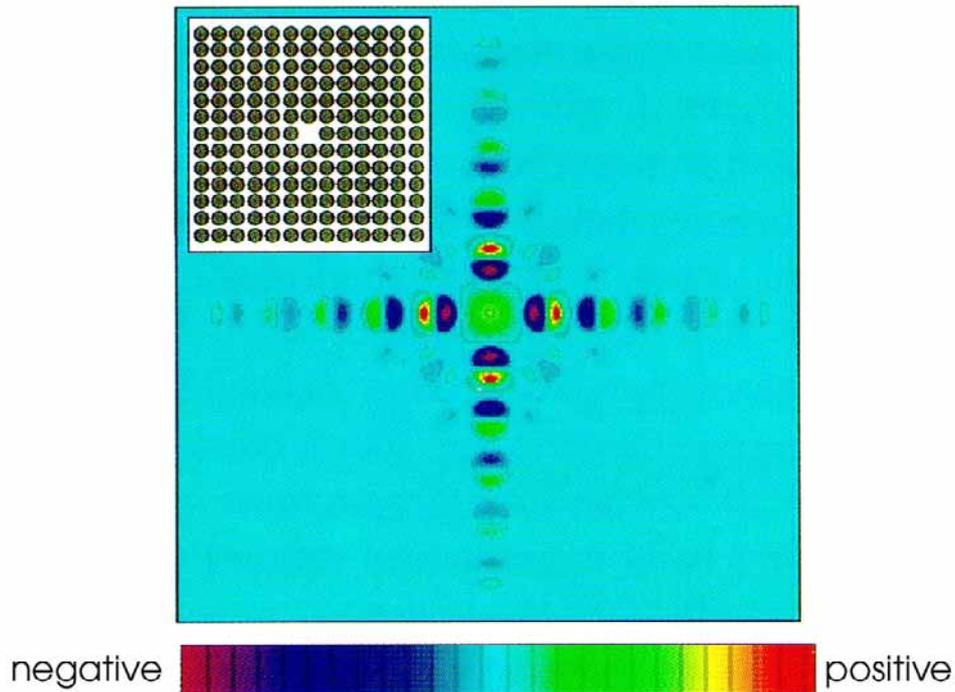


Abb. 3.3: Amplituden-Verteilung einer TM-Mode (\mathbf{B} -Vektor schwingt senkrecht zur Zeichenebene) in der Nähe eines Punkt-Defektes im kubischen Gitter [36].

Es ist indessen gar nicht so abwegig, die Sichtweisen noch weiter auszudehnen und, wie es in der Arbeit von John geschehen ist [35], den allgemeinen Fall ungeordneter optischer Medien zu betrachten, der in der Festkörpertheorie zu der wohlbekannten „Anderson-Lokalisierung“ führt. Nicht anders als im Falle der dielektrischen Spiegel erfolgt hier lediglich eine Folge von konstruktiven Interferenzen sich ausbreitender Wellen in Rückstreurichtung. Die in elektronischen Festkörpern dadurch entstehende „Schwache Lokalisierung“ führt mit zunehmender Unordnung der Materiebausteine im Leitwertverhalten schließlich zu einem klassischen Metall-Isolator-Übergang. Im optischen Fall kann man ähnliches erwarten. Photonische Kristalle, in deren periodische Struktur eine Störung (Unordnung) eingebaut wird, enthalten in ihrer Bandstruktur vielfältige lokalisierte Photonenmoden. Ab einem gewissen Grad der Unordnung entsteht auch hier eine Transmissionssperre für das elektromagnetische Feld, das Material kann als photonischer Isolator bezeichnet werden. Weitere Ansätze zum Ausbau dieser Theorie finden sich z. B. in einer Arbeit von Bayindir et al. [37], wonach eine Bewegung der Photonen zwischen lokalisierten Zuständen (in Form von Mikrokavitäten) durch einen „Hüpfmechanismus“ (Hopping) beschrieben wird. So erstaunlich treffend manche Analogien zur Festkörperphysik hier auch erscheinen, existieren doch einige fundamentale Unterschiede zwischen den Festkörperkristallen und Photonischen Kristallen:

Festkörperelektronen werden durch skalare Größen beschrieben (Wellenfunktion Ψ), während Photonen in der Maxwellschen Theorie durch elektromagnetische Feldvektoren dargestellt werden. Beide Formen können daher nicht so ohne weiteres ineinander überführt werden, so daß einer völligen „Gleichberechtigung“ prinzipielle Barrieren entgegenstehen. Auch sei in diesem Zusammenhang in Erinnerung gerufen, daß Elektronen als Fermionen (mit Spin $\pm 1/2$) dem Pauli-Prinzip unterliegen, während dies Photonen (Bosonen mit Spin 0,1) nicht tun.

Die aktuellen weltweiten Entwicklungen in der Herstellung und Charakterisierung von Photonischen Kristallen für die industrielle Anwendung (z. B. in der Telekommunikation, bei 1.55 μm Wellenlänge) setzen unterdessen extreme Anforderungen an zwei Disziplinen:

1. Die dreidimensionale Strukturierung von Materialien in mesoskopischen Skalen, die mit der Umgebung über einen ausreichend hohen Kontrast im Brechungsindex verfügen müssen ($\Delta n > 3$).
2. Die Entwicklung von neuartigen Charakterisierungsmethoden für den Nachweis der photonischen Bandstrukturen, wobei ein Hauptproblem derzeit in der Einkoppelung des Lichtes in den Kristall sowie seiner anschließenden störungsfreien Auskoppelung und Messung am Ausgang liegen dürfte.

Ferner führt jede Ungenauigkeit in der Periode oder Reproduzierbarkeit der Gitterstäbe als Störstelle zu zusätzlichen lokalisierten Moden, so daß die Bandlücken der Kristalle schnell zerstört werden. Das wohl bislang berühmteste Ergebnis dürfte der vom MIT¹ mittels Röntgenlithographie in einem SOI-Wellenleiter (Silicon on Insulator) entwickelte eindimensionale photonische Filter sein (Abb. 3.4). Eine periodische Anordnung von acht in Reihe geätzten Löchern mit einem Durchmesser von etwa 0.5 μm und einer isolierten Defektstelle im Zentrum führte hier zu einer breiten Bandlücke mit einer Transmissionsintensität von ca. 80 % relativ zur Transmission im unstrukturierten Wellenleiter sowie zu einem durch die beabsichtigte Defektstelle initiierten feinen Resonanzpeak bei 1.56 μm (Abb. 3.5, [38]). Ein solches Verhalten findet eine ausgezeichnete Verwendung als integrierter Interferenzfilter oder dielektrischer Spiegel (bragg stacks).

¹ Massachusetts Institute of Technology, Cambridge

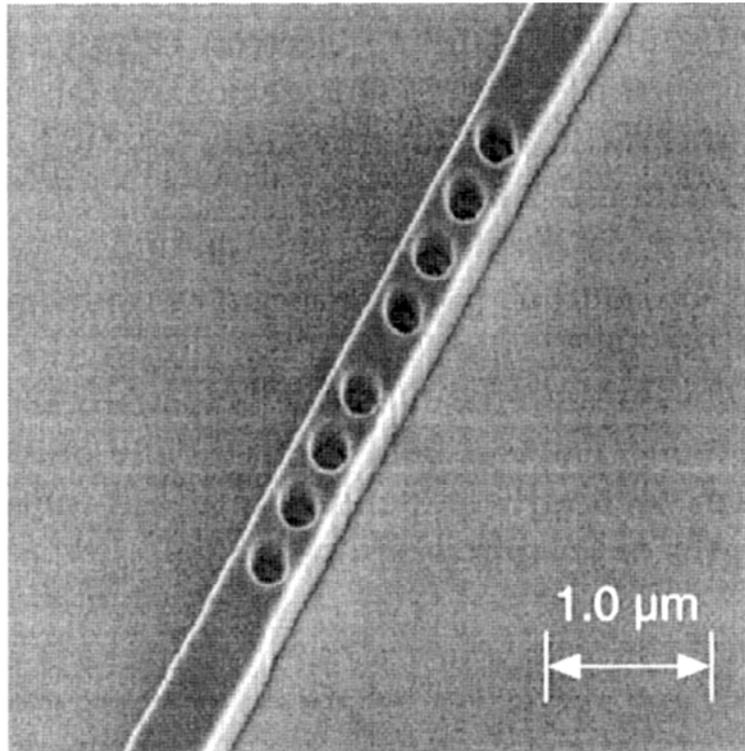


Abb. 3.4: Eindimensionaler photonischer Filter mit Punktdefekt als Störstelle in SOI-Wellenleiter (MIT, [38]).

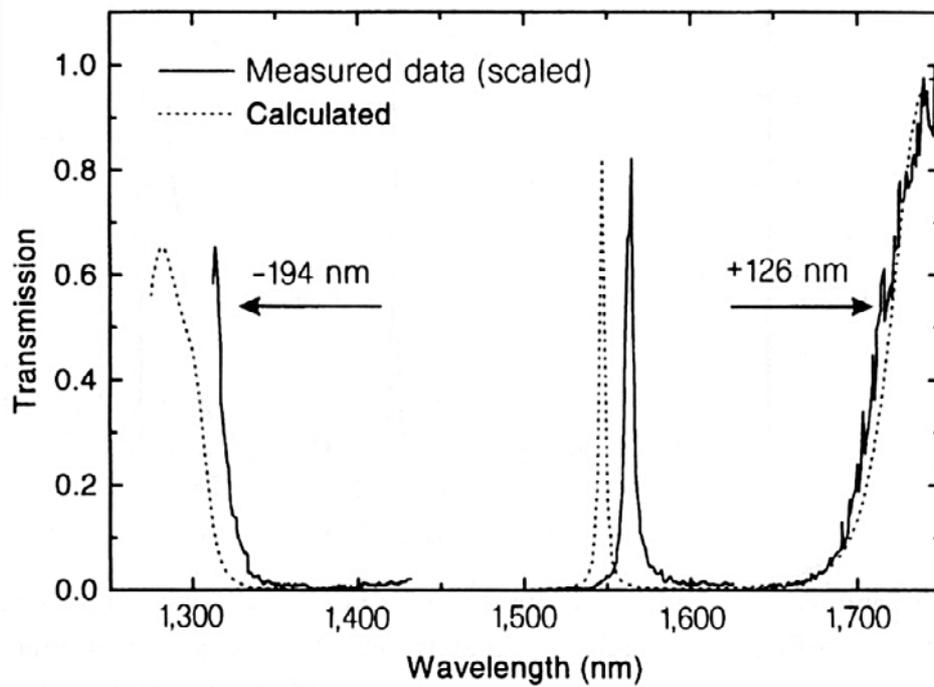


Abb. 3.5: MIT's „Photonic-Band-Gap“-Filter mit Lokalisationspeak [38].

3.1.2 Strukturierung in zwei Dimensionen mit Hilfe der Elektronenstrahlinduzierten Deposition

Einen weitaus breiteren und vielfältigeren Einsatzbereich verspricht man sich, gegenüber dem im letzten Abschnitt beschriebenen eindimensionalen Fall, allerdings erst bei den zwei- oder dreidimensionalen Photonischen Kristallen. Hierzu wurde im Rahmen dieser Arbeit in Kooperationen mit der Deutschen Telekom AG sowie dem amerikanischen Glasfaserhersteller Corning¹ in einem zweijährigen Universitäts-Industrie-Verbundprojekt die Einsatzmöglichkeit der Elektronenstrahlinduzierten Deposition für die Herstellung und Materialcharakterisierung von Photonischen Kristallen untersucht. Im Vordergrund stand hierbei die Entwicklung und Anwendung von Methoden für die Bestimmung der optischen Materialeigenschaften von *Sub- μm -Strukturen*. Die Methode der „rigorosen Streutheorie“ an Maxwell'schen Stäben, wie sie später in den Kap. 3.2.1 bis 3.2.3 ausführlicher beschrieben wird, wurde dabei als ein der Probengeometrie angepaßtes Charakterisierungsverfahren entwickelt, um kleinste Materialmengen auf ihr optisches Verhalten zu untersuchen (z. B. auf den Brechungsindex, vgl. hierzu später Kap. 3.2.3). In Abb. 3.6 ist ein als Filter gedachter Photonischer Kristall mit kubischer Einheitszelle² und einer Defektreihe im Zentrum dargestellt, der zur Erzielung des Filtereffektes ein Band von lokalisierten Moden erzeugen soll. Nach der Theorie sollte sich bei Wahl einer ganzen Defektreihe statt einem einfachen Punktdefekt der Transmissions-Peak in der photonischen Bandlücke (vgl. z. B. Abb. 3.5 bei 1.56 μm) verbreitern und so dem Experiment bei der Identifizierung leichter zugänglich sein. Der Kristall in Abb. 3.6 wurde außerdem in die Lücke eines (elektronenstrahlolithographisch belichteten) PMMA-Wellenleiters deponiert, der auf ein *Si/SiO₂*-Substrat aufgebracht wurde. Die links- u. rechtsseitigen Endfacetten des PMMA-Wellenleiters (die hier nicht sichtbar sind) sind bis zu den Kanten der Substrates geradlinig weitergeführt und dienen dem Ein- bzw. Auskoppeln des Lichtes in den bzw. aus dem Kristall zum Detektor.

Das für die Herstellung dieser Kristalle entwickelte VIDAS-Makro (Kap. 2.4) erlaubt hierbei in ca. 45 min bis 60 min die Deposition von Kristallen mit unterschiedlichen Typen der Einheitszelle (kubische, hexagonale oder „honeycomb“-Strukturen) sowie die gezielte Platzierung von Punkt- und Liniendefekten innerhalb des Kristalls. Die Stäbe, die Durchmesser zwischen 100 nm und 200 nm aufweisen, verfügen über ein hohes „Aspekt-

¹ Corning Inc., NY

² In Analogie zu Festkörperkristallen spricht man von „kubischer Einheitszelle oder Kristall“, wenn der gesamte Kristall aus einer quadratischen Elementarzelle aufgebaut werden kann.

Verhältnis“ (Breiten-Höhen-Verhältnis) von mindestens 1:10, sind jedoch mit zunehmender Höhe leicht geneigt, was in dem vorliegenden Fall (Abb. 3.6) vermutlich eine Folge von langsam schwingender Tischdrift war. Diese Störungen in der Periodizität können (als geometrische Fehlstellen) lokalisierte Photonenmoden erzeugen und die photonische Bandlücke völlig auslöschen.

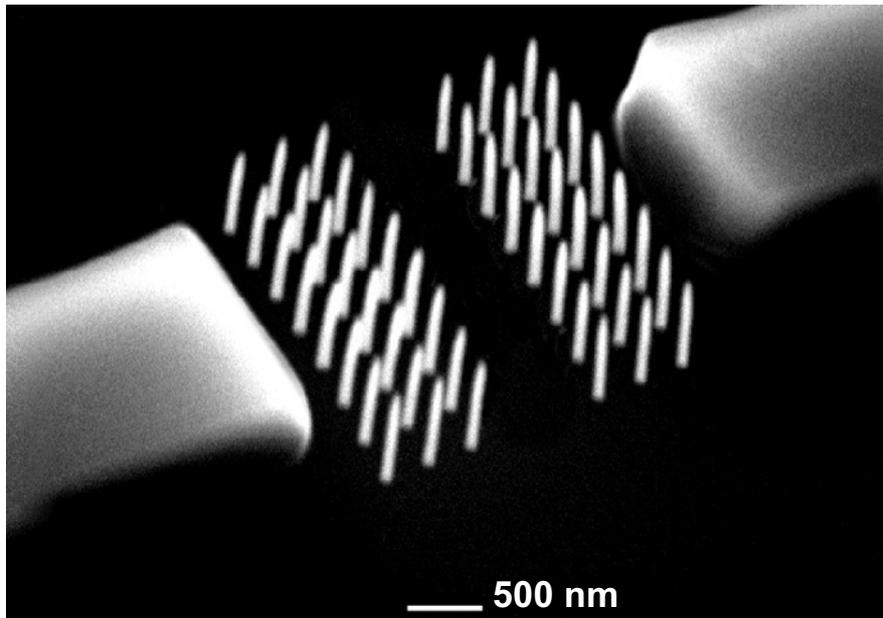


Abb. 3.6: Photonischer Kristall mit (fehlender) Defektreihe im Zentrum zwischen zwei PMMA-Wellenleitern (hergestellt mit Elektronenstrahlinduzierter Deposition bei 25 kV, 10 nA).

Die optische Charakterisierung der zweidimensionalen Kristalle stößt indessen auf ähnliche Probleme wie im eindimensionalen Fall: Das Einkoppeln des Lichtes in den Kristall und seine Detektion nach Passieren der Stäbe erwies sich experimentell als schwieriges Unterfangen, da die Lichtführung, wie sie hier mit Hilfe des PMMA-Wellenleiters beabsichtigt wurde, nicht zu den nötigen Intensitäten am Ort des Kristalls und der Detektionseinheit führte. Als mögliche Ursache ist hierfür zu nennen, daß aufgrund der ähnlichen Brechungsindizes von PMMA und des Si/SiO_2 -Substrats das Licht unmittelbar nach seiner Einkopplung im Substrat zerlaufen sein muß, statt den Berandungen der PMMA-Schicht zu folgen. Gegenläufige Probleme bereitet indessen der Übergang des Lichtes vom Kristall zurück in den Wellenleiter; hier müßte der Brechungsindexunterschied zwischen Luft und PMMA möglichst gering sein, um Einkopplungsverluste zu vermeiden.

Eine bereits im Vorfeld der Experimente vorhandene Analysemöglichkeit über den zu erwartenden Verlauf der Intensitätsverteilung mit ihrer räumlichen Distribution bei der Lichtführung ist daher wünschenswert und an die direkte Lösung der Maxwellschen

Gleichungen gekoppelt. Der in Kap. 3.2.1 entwickelte Formalismus kann hierbei auf ähnliche Weise wie in den Beugungsexperimenten der nachfolgenden Kapitel dazu verwendet werden, eine beugungswinkelabhängige Darstellung der photonischen Bandlücken zu gewinnen. Dies ist in Abb. 3.7 bis Abb. 3.9 für verschiedene Photonische Kristalle mit vergleichbarem Aufbau wie in Abb. 3.6 dargestellt. In Abb. 3.7 ist die Simulation der TE-Moden bei einem Wellenlängenbereich zwischen $\lambda = 1 \mu\text{m}$ und $\lambda = 1.6 \mu\text{m}$ in Abhängigkeit des Beugungswinkels für einen kubischen Kristall (Periode $a = 600 \text{ nm}$, Stabradien $r = 100 \text{ nm}$) ohne Defekte zu sehen und in Abb. 3.8 die zugehörigen TM-Moden. Alle Simulationen wurden unter der Annahme durchgeführt, daß ein Gaußscher Strahl (Tailenradius: $w_0 = 5.4 \mu\text{m}$) mit $\lambda = 1.55 \mu\text{m}$ in einem Abstand von $1 \mu\text{m}$ senkrecht und zentral auf das Gitter einfällt ($\alpha = 0^\circ$, vgl. auch Versuchsaufbau nach Abb. 3.24, Kap. 3.2.2). Als Ergebnis erhält man das Beugungsbild (Poynting-Vektor in Abhängigkeit des Beugungswinkels und der Wellenlänge), das sich in ca. $1 \mu\text{m}$ Abstand vom auskoppelnden Ende des Kristalls auf einem Schirm bildet. Man entnimmt den TE-Moden eine ausgeprägte kraterförmige Bandlücke zwischen $\lambda = 1 \mu\text{m}$ und $\lambda = 1.21 \mu\text{m}$, während diese für die TM-Moden fehlt (Abb. 3.8). In den nachfolgenden Berechnungen (Abb. 3.9) wurde ein zur Ausbreitungsrichtung des Lichtes orthogonaler Liniendefekt im Zentrum des Kristalls eingeführt, indem eine ganze Reihe von Stäben weggelassen wurde (ähnlich wie das Fehlen der Stabreihe aus Abb. 3.6). Das Ergebnis zeigt im Vergleich zu den Simulationen ohne den Defekt (Abb. 3.7) eine stärkere transmittierende Filterwirkung des Kristalls um $\lambda \approx 1.16 \mu\text{m}$. Diese war zwar, wie man der Abb. 3.7 unmittelbar entnehmen kann, schon bereits vor Einführung des Defektes im Ansatz (durch die Ausprägung des schmalen Kraters bei ca. $1.3 \mu\text{m}$) vorhanden, doch geht dies auf die Güte und Sensibilität des Analyseverfahrens gegenüber jeglichen geometrischen Störgrößen zurück. Denn genaugenommen bietet schon die Stirnfläche des Photonischen Kristalls, also der Ort des Lichteinfalls in den Kristall (oder der Austrittsort), eine Störung, die zu lokalisierten Moden führt, was hier in den Rechnungen zum Ausdruck kommt.

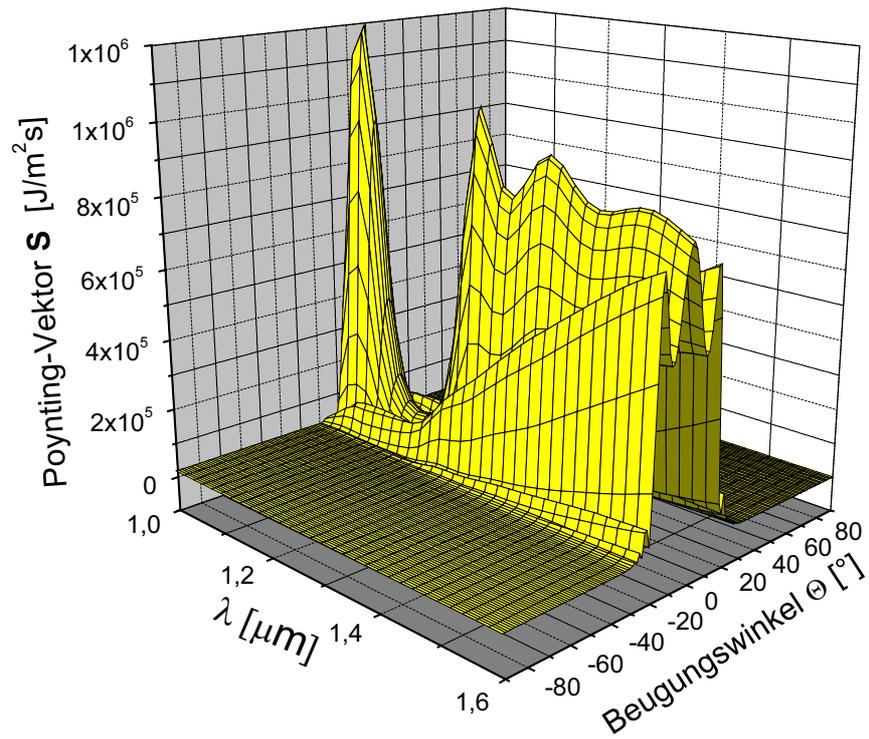


Abb. 3.7: Photonische Bandlücke für TE-Moden (Kubisches 13×11 -Beugungsgitter aus Stäben ohne Defekt, Brechungsindex: $n = 3$, Periode $a = 600$ nm, Stabradius $R = 100$ nm).

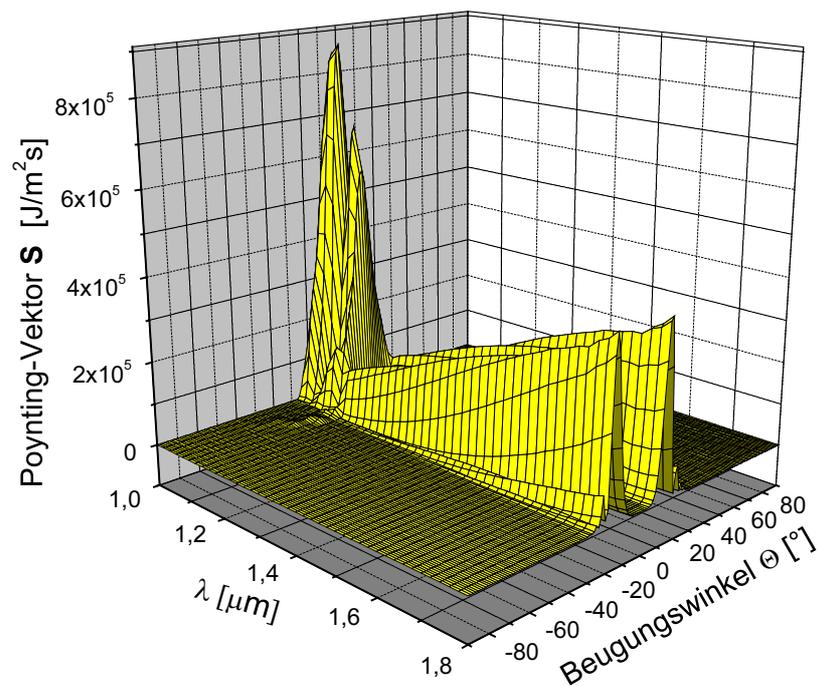


Abb. 3.8: Wie Abb. 3.7, jedoch für TM-Moden. Es bildet sich keine photonische Bandlücke aus.

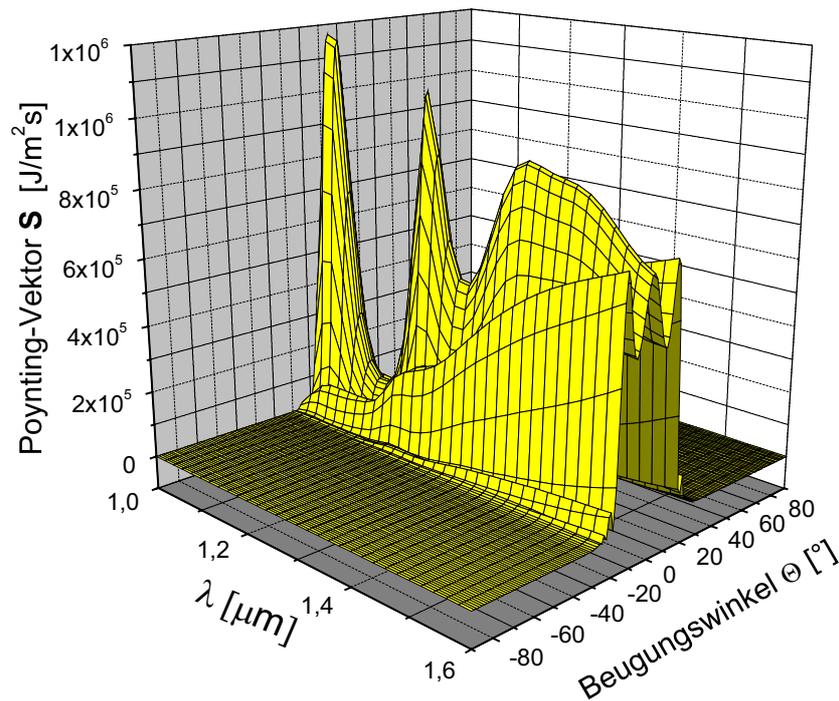


Abb. 3.9: Wie Abb. 3.7, jedoch nach Einführung eines Liniendefektes (TE-Moden).

Für die aufgeführten Simulationen wurde ein Brechungsindex von $n=3$ gegen Luft angenommen. Wie in Abb. 3.1 gezeigt, stellt der Brechungsindex beim Bau Photonischer Kristalle eine extrem kritische Größe dar, da sein Kontrast zum umgebenden Medium die Ausprägung der photonischen Bandlücke bestimmt. Daher ist die Kenntnis des Brechungsindex der verwendeten Materialien eine unentbehrliche Voraussetzung für jegliche theoretische und experimentelle Aussagen über die technische Realisierbarkeit optischer Bauteile, die auf photonischen Bandlücken beruhen. Die Untersuchung neuer Materialien und ihre Prüfung unterliegt hier besonders strengen Anforderungen, da zum einen Verfahren notwendig sind, die die Probengeometrie (Kleinheit und Periode) der Strukturen berücksichtigen, und es sich zum anderen hierbei um kleinste Materialmengen nahe der Nachweisbarkeitsgrenze handelt (der in Abb. 3.6 gezeigte Kristall „wiegt“ weniger als 0.5 ng (*Nanogramm*) unter der Annahme des spezifischen Gewichts von reinem Platin).

3.2 Beugung an Maxwellischen Stäben

Im Mittelpunkt der in diesem Abschnitt beschriebenen Ergebnisse steht die optische Charakterisierung von extrem kleinen Materialmengen im Nanogrammbereich, die mit sehr geringen Abmessungen (in *Sub- μm -Dimensionen*) hergestellt wurden. Quantitative Aussagen über den Brechungsindex machen strenggenommen nur für Bulkmaterialien einen Sinn, nämlich dann, wenn die geometrischen Abmessungen deutlich größer sind als die zur Messung verwendeten Wellenlängen. Da jedoch aus physikalischer Sicht auch Anwendungen sinnvoll (und denkbar) erscheinen, bei denen beugende oder reflektierende Objekte unterhalb dieser Grenzen betrachtet werden müssen (z. B. bei den Photonischen Kristallen), muß, um die klassische Optik daran doch anwenden zu können, auch in diesen Fällen noch von einem effektiven Brechungsindex gesprochen, das Meßverfahren aber der Probengeometrie angepaßt werden.

Ein solches Verfahren, das es gestattet, für periodische Beugungsanordnungen im Nanometermaßstab quantitative Aussagen über das Brechungsverhalten zu gewinnen, wurde in dieser Arbeit entwickelt. Der mathematische Hintergrund hierzu basiert auf einer rigorosen Streutheorie durch Lösen der Maxwellischen Gleichungen (genaugenommen der Helmholtz-Gleichung) für homogene und dielektrische Beugungsstäbe. Als Besonderheit des Verfahrens ist die Einbeziehung eines Gaußstrahls (statt einer ebenen Welle) und die Berücksichtigung seiner technischen Kenngrößen anzusehen. Dadurch sind präzise Voraussagen über das zu erwartende Beugungsbild und seine Schwankungen, die durch die Experimentieranordnung hervorgerufen werden, möglich. Eine gute Übereinstimmung der experimentellen Daten für die Winkel der Beugungsmaxima mit den theoretisch vorausgesagten Werten bestätigt die Richtigkeit der getroffenen Annahmen. Die nachfolgenden Abschnitte vermitteln sowohl die theoretischen Grundlagen für die Beugungsversuche (Kap. 3.2.1) als auch einen Einblick in die Herstellung von geeigneten Beugungsstäben einschließlich deren Charakterisierung in einem Fernfeldmeßplatz (Kap. 3.2.2 und Kap. 3.2.3).

3.2.1 Theoretische Grundlagen der rigorosen Streutheorie an dielektrischen Zylindern

Die in diesem Kapitel präsentierten Überlegungen behandeln die physikalischen Anforderungen für die experimentelle Durchführung der Beugungsversuche. Hierbei sind zum einen die technischen Grenzen und Einschränkungen bei der Probenherstellung zu

berücksichtigen. Zum anderen werden Schranken auch bei den meßtechnischen Untersuchungen im Fernfeldmeßplatz auferlegt. Insgesamt ist es daher wünschenswert, schon möglichst im Vorfeld der Experimente Aussagen und Abschätzungen über den zu erwartenden Verlauf des Beugungsbildes zu gewinnen und die Dimensionierung des experimentellen Aufbaus von Beginn an optimal zu wählen. Folgende Fragen stehen hierbei im Vordergrund:

- In welcher Konstellation sind die Beugungsstäbe zu realisieren und anzuordnen (Stabradien, Abstände, Anzahl der Stäbe), damit Beugungseffekte im Fernfeldmeßplatz noch zu erwarten sind? In diesem Zusammenhang ist insbesondere zu klären, welche physikalischen Größen die Probenherstellung (Deposition) begrenzen. Gewünscht ist eine Beugungsanordnung mit hohem Füllfaktor, der mit einer großen Anzahl von möglichst dicken Stäben erreicht werden kann. Bei der Deposition sind diese Größen jedoch durch das Herstellungsverfahren begrenzt und daher nicht beliebig steigerbar.
- Wie ist der Fernfeldmeßplatz zu dimensionieren, um eine hohe Ausprägung der Beugungseffekte zu erzielen und dabei möglichst viele Beugungsordnungen erfassen zu können? Hierzu müssen physikalische Größen wie u. a. ein geeigneter Schirmabstand, Abstand der Lichtquelle von dem Beugungsgitter, günstige Wellenlängen und die Polarisierung der Moden (TE/TM) des verwendeten Lichtes berücksichtigt werden.
- Welche Fehlerquellen sind zu erwarten oder ggf. zu berücksichtigen? Hierzu zählen insbesondere ein Versatz der Lichtquelle (Faserposition, Einfallswinkel) sowie Ungenauigkeiten in der Deposition (Radien und Abstände der Stäbe sowie ihre Höhenprofile sind entsprechend den Vorgaben meist nicht exakt herstellbar).

Eine quantitative Klärung dieser Fragen, die für eine verlässliche Vorhersage des Beugungsbildes von großer Bedeutung ist, erfordert notwendigerweise die Einbindung der hierfür relevanten physikalischen Parameter in die Theorie. Den Experimenten wurde hierzu eine rigorose Streutheorie zugrundegelegt, die die Beugung an Gitterstäben durch Lösung der Maxwell'schen Gleichungen mit gewissen Einschränkungen und Idealisierungen im Fernfeld beschreibt. Betrachtet wird ein kartesisches Koordinatensystem, in das ein Satz von N parallelen, in x - und y -Richtung beliebig geformten Zylindern eingebettet ist (Abb. 3.10). Das Medium außerhalb der Zylinder ist Vakuum und das Problem durch Einschränkung auf in z -

Richtung unendlich ausgedehnte Zylinder zweidimensional. Dieses System wird vollständig durch die Helmholtz-Gleichung beschrieben (z. B. [39], S. 67):

$$\nabla^2 E + k^2 E = 0 \quad (3-1)$$

Die Helmholtz-Gleichung ist eine partielle, lineare Differentialgleichung 2. Ordnung, deren Lösung i. a. schwierig zu finden ist und normalerweise durch Anpassung des Problems an spezielle Randbedingungen (Neumann-Randbedingungen) mit Hilfe des Greenschen Theorems ermittelt wird.

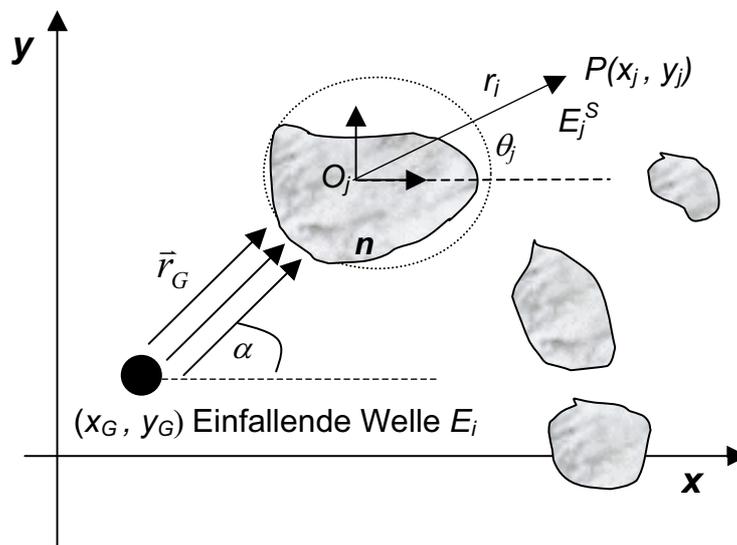


Abb. 3.10: Koordinatensystem der Streuanordnung von beliebigen Zylindern.

Der hier verfolgte Lösungsweg geht von einigen geometrischen Vereinfachungen aus, bei denen u. a. den Beugungsstäben kreisförmige Querschnitte als Streuzentren zugeordnet werden. Ein Ansatz zur Reihenentwicklung nach Fourier-Bessel-Funktionen wird dabei in drei Schritten durchgeführt: Für die Strahlungsquelle wird eine unter dem Winkel α vom Ursprung (x_G, y_G) ausgehende Gaußsche Welle E_i (Ausbreitungsrichtung \vec{r}_G) gewählt (vgl. Abb. 3.10) [40]:

$$E_i = \frac{E_0}{\Theta_B \sqrt{\pi}} \int_{-\alpha/2}^{\alpha/2} \exp\left\{-\frac{\sin^2 \alpha}{\Theta_B^2} + ik[(x - x_G) \cos \alpha + (y - y_G) \sin \alpha]\right\} \cos \alpha \, d\alpha \quad (3-2)$$

Der Gauß-Strahl ist die einfachste Lösung der Wellengleichung in SVE-Näherung¹ (Slowly Varying Envelope) und stellt die Grundmode TEM₀₀ mit der Intensität I dar²:

$$I = I_0 e^{-2\left(\frac{r_G}{w}\right)^2} \quad (3-3)$$

Seine charakteristischen Kenngrößen sind für die Ausbreitungsrichtung r_G in Abb. 3.11 dargestellt.

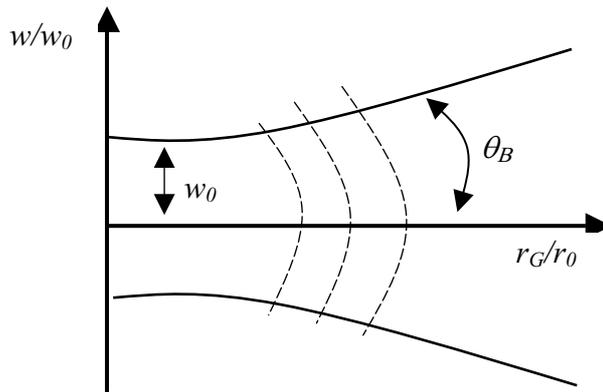


Abb. 3.11: Darstellung und Kenngrößen des „Gaußschen Strahls“.

Hierin ist $r_0 = kw_0^2/2$ die Halbwertsbreite (auch „Rayleighlänge“ oder „Tiefenschärfe“), w_0 der Gauß-Strahltaillen-Radius („Weite“ oder „Fokustiefe“ im „engsten“ Querschnitt, als ein Maß für die Divergenz) der Gaußverteilung, $w = w_0(1 + r_G/r_0)^{1/2}$ die e -te-Breite der Feldverteilung ($\approx 13.5\%$ der Mittenintensität) und r_G die Ortskoordinate in Ausbreitungsrichtung. Der Strahldivergenzwinkel des Gauß-Strahls im Fernfeld ist für große Entfernungen asymptotisch $\Theta_B = \arctan(w/r_G) \approx \lambda/\pi w_0$. Für das am j -ten Zylinder gestreute Feld am Ort P (= Detektor) wird ein Ansatz nach Hankelfunktionen 1. Ordnung³ mit noch unbekanntem komplexen Koeffizienten $b_{j,m}$ gemacht:

$$E^j_s(P) = \sum_{m=-\infty}^{+\infty} b_{j,m} H_m^1(kr_j(P)) e^{im\theta_j(P)} \quad (3-4)$$

¹ Was äquivalent zu den Kirchhoffschen Formeln der Lichtausbreitung ist.

² Die einfachste Lösung der Wellengleichung stellt natürlich die ebene Welle dar, sie ist aber der experimentellen Situation, wo das Licht mit einer Glasfaser zugeführt wird, nicht angemessen.

³ Diese stellen die komplexe Form der Bessel-Funktionen dar.

wobei r_j, θ_j die Polarkoordinaten im lokalen Koordinatensystem eines Zylinders j mit dem Koordinatenursprung O_j wiedergeben (siehe z. B. [41]). Das am gesamten Beugungsgitter gestreute Feld E_S ergibt sich damit an einem beliebigen Ort P durch die Addition der Streubeiträge E_S^j , die von allen N Zylindern herrühren:

$$E_S(P) = \sum_{j=1}^N E_S^j(P) \quad (3-5)$$

Zusammen mit dem einfallenden Feld E_i (Glg. (3-2)) ergibt sich damit für das Gesamtfeld am Punkt P durch Superposition der beiden Anteile:

$$E(P) = E_i + E_S(P) = E_i + \sum_{j=1}^N \sum_{m=-\infty}^{+\infty} b_{j,m} H_m^1(kr_j(P)) e^{im\theta_j(P)} \quad (3-6)$$

Für die Charakterisierung der optischen Konstanten ist jedoch insbesondere das Feld innerhalb der Zylinder von Bedeutung. Aufgrund der Zylinderform wird für das Lichtfeld E_z^j innerhalb der Zylinder j am Ort P_Z ein Lösungsansatz nach Fourier-Bessel-Funktionen gemacht:

$$E_z^j(P_Z) = \sum_{m=-\infty}^{+\infty} [a_{j,m} J_m(n \frac{2\pi}{\lambda} r_j) e^{im\theta_j}] \quad (3-7)$$

(J_m : Besselfunktionen m -ter Ordnung, n : Brechungsindex). Da die Bessel- und Hankelfunktionen bekannte Größen sind (sie hängen lediglich von der Form und Lage der Zylinder sowie von Exponentialfunktionen ab), reduziert sich die Lösung des Problems auf die Bestimmung der Feldstärke im Inneren der Zylinder, d. h. auf die Berechnung der unbekannt, i. a. komplexen Koeffizienten $a_{j,m}$ (repräsentativ für das Feld im Inneren der Zylinder) und $b_{j,m}$ (für das Feld außerhalb der Zylinder). Diese Größen sind durch die für das elektromagnetische Feld geltenden Randbedingungen, daß der Übergang des Lichtfeldes von außen in die Zylinder sowohl stetig als auch differenzierbar sein muß, bestimmt, wobei es wegen der Orthogonalität zwischen elektrischem und magnetischem Feldvektor ausreicht, nur den E -Vektor zu betrachten:

$$E_z^j = E_s^j + E_i \quad ; \quad \frac{\partial E_z^j}{\partial r} = \frac{\partial E_s^j}{\partial r} + \frac{\partial E_i}{\partial r} \quad (3-8)$$

Die Glgn. (3-8) liefern insgesamt $2N$ Randbedingungen (nämlich für jeden Zylinder zwei), aus denen durch Einsetzen der obigen Ansätze (Glg. (3-2), (3-4) und (3-7)) ein lineares komplexes Gleichungssystem entsteht, mit dem die unbekannt Koeffizienten $a_{j,m}$ und $b_{j,m}$ bestimmt werden können. Als Meßgröße läßt sich die Intensität $I = E^2$ am Detektorort auf diese Weise für verschiedene Werte der Brechzahl n ermitteln¹.

Zu beachten ist bei diesem Vorgehen im einzelnen folgendes:

1. Beugungen an den oberen und unteren Berandungen der Zylinder werden nicht berücksichtigt (unendliche Ausdehnung in z -Richtung)².
2. Das magnetische Feld B erhält man aus dem elektrischen Feld mit Hilfe der Maxwellschen Gleichungen ($\text{rot}E = -d\vec{B}/dt$) und aus beiden Größen schließlich den Poynting-Vektor ($S = E \times H$). Dadurch ist es möglich, sowohl die TE- als auch die TM-Moden getrennt voneinander zu betrachten (zur Notation: TE: elektrischer Feldvektor parallel zu den Stäben (transversal elektrisch), TM: elektrischer Feldvektor senkrecht zu den Stäben (transversal magnetisch)).
3. Die unendlichen Reihen in Glgn. (3-4) und (3-7) müssen für praktische Berechnungen abgeschnitten werden. Da die einzelnen Terme nach einem bestimmten Schwellenwert für m rapide abfallen, kann meist nach einem Wert von $m = 10$ die Reihe abgebrochen werden. Der dabei gemachte Fehler ist erfahrungsgemäß kleiner als 1 %.
4. Die Fourier-Bessel-Reihen-Entwicklung (Glg. (3-7)) ist nur für Medien (Zylinder) gültig, deren Inneres als homogen angenommen wird.
5. Der Tailenradius des aus der Faser austretenden Strahls wird näherungsweise mit $w_0 = 1.2r$ bestimmt, wobei r der halbe Kerndurchmesser der Faser ist.

Unter Verwendung der Beziehungen (3-2) bis (3-8) wurde der Formalismus zur computergestützten Simulation des Streuprozesses unter der Mathematik- und Programmierumgebung Matlab³ in einen Algorithmus umgesetzt⁴. Matlab besitzt eine hohe

¹ Hier ist n als reelle Größe angenommen (im Prinzip jedoch ausdehnbar auf den allgemeinen komplexen Fall).

² Wohl aber an den linken u. rechten Rändern des Gitters.

³ MathWorks Inc., USA

⁴ Ursprünglich wurde ein ähnlicher Algorithmus unter Fortran 77 / MS-DOS bei der Deutschen Telekom AG entwickelt, auf dem diese Entwicklung basiert.

Mächtigkeit in der Verarbeitung von komplexen Zahlen und großen Matrizen und eignet sich aufgrund der bereits integrierten Bessel-Funktionen ausgezeichnet zur Durchführung der Simulationen. Zur praktischen Umsetzung wurden weitere Vereinfachungen gemacht: Die Beugungsstäbe sind als identische Zylinder mit kreisförmigen Querschnitten angenommen, die sich nicht überlappen dürfen. Außerdem wird eine Materialverteilung mit einem einheitlichen Brechungsindex für alle Stäbe vorausgesetzt. Die Stäbe können für die Simulationen beliebig im Raum plziert werden, jedoch ist ihre Anzahl auf 169 beschränkt, woraus sich unter einer Windows-Umgebung auf einem Pentium mit 1.4 GHz Taktfrequenz Rechenzeiten zwischen 5 min und 14 h ergeben. Insgesamt sind für die Simulationen (und später für die Experimente) $N=11$ Beugungsstäbe in einer Reihe senkrecht zur Strahlausbreitung angeordnet. Die verwendeten festen Größen der Beugungsanordnung sind: die Wellenlänge des Gaußstrahls: $\lambda = 1.55 \mu\text{m}$ sowie sein Tailenradius: $w_0 = 5.4 \mu\text{m}$ (bei einem Faserkernradius von $r_F = 4.5 \mu\text{m}$). Der Detektor-Radius (Abstand der Faser zum Detektor) ist in den meisten Berechnungen zu $d = 18.5 \text{ cm}$ festgelegt worden sowie die Periode der Beugungsstäbe zu $a = 4 \mu\text{m}$ und ihre Radien variierend zwischen $r = 120 \text{ nm}$ und $r = 1500 \text{ nm}$. Weitere Variationsgrößen können sein: Ursprung (x_G, y_G) des Gaußstrahls sowie seine Neigung α relativ zur x -Achse und der Brechungsindex n (vgl. Abb. 3.10). Auch kann für die Berechnung der Beugungsbilder zusätzlich nach TE- bzw. TM-Moden unterschieden werden.

Die nachfolgenden Grafiken von Abb. 3.13 bis Abb. 3.20 beschreiben die Umsetzung des beschriebenen Formalismus zur parametrisierten Darstellung der Intensitäten (Poyntingvektor \mathcal{S}) in Abhängigkeit des erwarteten Beugungswinkels von den wichtigsten Dimensionierungsgrößen: Schirmabstand, Wellenlänge, Stabradien und Brechungsindex, jeweils für die TE- und TM-Moden. Einen groben Überblick über das Beugungsbild kann man sich zunächst durch Variation des Detektorradius für die beiden Polarisationsrichtungen verschaffen (TE bzw. TM, Abb. 3.13 und Abb. 3.14) und beobachten, daß die Intensitäten erwartungsgemäß mit dem Abstand des Detektors abnehmen. Es fällt hierbei auf, daß die 1. und 2. Beugungsordnung der TE-Moden über die gesamte Entfernung (von 18.5 cm) sich in den Intensitätsmaxima deutlich stärker voneinander unterscheiden, als dies bei den TM-Moden der Fall ist (die Quotienten von 1. Ordnung zur 2. Ordnung der TE-Moden sind größer; diese Eigenschaft wird später in Kap. 3.2.3 verwendet werden, um aus den Beugungsmaxima den Brechungsindex zu bestimmen). Die Beugungsbilder nach Abb. 3.15 und Abb. 3.16 skizzieren die Abhängigkeit der Intensitätsverteilungen von der Wellenlänge. In diesen Simulationen erkennt man, daß die Beugungsbilder für beide Moden ab einer

Wellenlänge von $\lambda \approx 4 \mu\text{m}$ verschwinden. Dies war zu erwarten, denn die Wellenlänge erreicht hier die volle Periodenlänge des Beugungsgitters ($a = 4 \mu\text{m}$, umgekehrt kann man hieraus auch folgern, daß die Beugungsstrukturen eine ausreichend große Periode im Vergleich zur eingesetzten Wellenlänge haben sollten, um Beugungseffekte noch registrieren zu können; als praktikabel hat sich hierbei $a \approx 2.5\lambda$ erwiesen). Abb. 3.17 und Abb. 3.18 zeigen das simulierte Beugungsbild in Abhängigkeit von den Stabradien ($\lambda = 1.55 \mu\text{m}$). Hierbei ist insbesondere darauf hinzuweisen, daß sich Bereiche ständig abwechseln, in denen die 1. bzw. 2. Beugungsordnung, als Folge destruktiver Interferenzen, nahezu völlig ausgelöscht sind. Für die TM-Moden trifft dies stellenweise für beide Ordnungen gleichzeitig zu, d. h., das Beugungsbild verschwindet bis auf die durchgehende 0. Ordnung völlig (vgl. Abb. 3.18, bei $r \approx 0.4 \mu\text{m}$ und $r \approx 1.2 \mu\text{m}$). In wesentlich ausgeprägterer Form und über großräumige Bereiche hinweg kann man das Verschwinden der ersten beiden Hauptmaxima bei Variation des Brechungsindex für beide Moden beobachten (s. Abb. 3.19 und Abb. 3.20).

Abschließend wird die durch die Berücksichtigung der Zylindersymmetrie erreichte Exaktheit des Verfahrens gegenüber der konventionellen Fraunhofer-Beugung am ebenen Spaltgitter diskutiert (vgl. Abb. 3.12). Ein einfaches Modell zur Berechnung des Beugungsbildes stellt das Strichgitter dar, das aus $N - 1$ identischen Spalten (N : Anzahl der ebenen Spalthindernisse \Rightarrow Zylinder) der Breite $s = a - 2r$ besteht, die parallel und in gleichen Abständen mit der Periode a angeordnet sind.

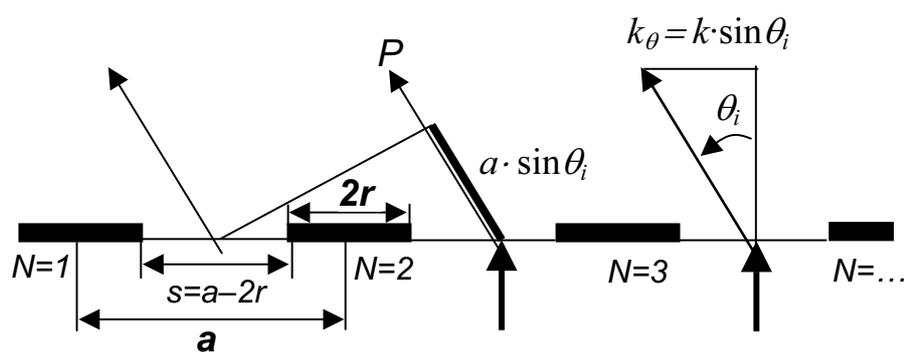


Abb. 3.12: Spaltgitter der Periode a als stark vereinfachtes Modell der Versuchsanordnung von Abb. 3.10.

Das Spaltgitter wird, statt mit einem Gauß-Strahl, vereinfacht mit einer ebenen Welle senkrecht zum Gitter bestrahlt. Wie man leicht nachrechnen kann, sind die Lagen der Hauptmaxima unabhängig von der Breite der Spalthindernisse (bzw. den Zylinderradien) und

für die i -te Ordnung lediglich durch die Wellenlänge des Lichts und die Periode des Gitters bestimmt:

$$\sin \theta_i = i \frac{\lambda}{a} \quad (i = 0, 1, 2, \dots) \quad (3-9)$$

Dies liefert für die Beugungswinkel der ersten beiden Hauptmaxima feste Werte bei $\pm\lambda/a$ und $\pm 2\lambda/a$ (hier: $\theta_1 = \pm 22.8^\circ$ und $\theta_2 = \pm 50.8^\circ$ für die Konstellation der 11 Zylinder mit: $a = 4 \mu\text{m}$ bei $\lambda = 1.55 \mu\text{m}$). In Abb. 3.21 und Abb. 3.22 sind diese Größen sowie zusätzlich die nach den Zylinderradien parametrisierten Beugungsbilder, wie sie sich aus der Lösung der Helmholtz-Gleichung ergeben, jeweils wieder für die TE- und TM-Moden dargestellt. Die Lagen der Hauptmaxima sind keinesfalls feste Größen, sondern schwanken mit den Zylinderradien um die aus dem Fraunhofer-Spaltgitter ermittelten konstanten Werte bei $\pm 22.8^\circ$ und $\pm 50.8^\circ$. Durch das einfache Fraunhofer-Beugungsmodell am ebenen Spaltgitter werden die durch das zylindersymmetrisch modulierte Material (Dielektrikum) entstandenen Interferenzeffekte, die zu diesen Schwankungen führen, nicht auf vernünftige Weise berücksichtigt. Die Beugungserscheinungen lassen sich erst mit Hilfe der Maxwell'schen Gleichungen, durch die Einbeziehung des Brechungsindex und seiner Modulation durch die geometrisch angepaßten Randbedingungen exakt erklären¹ (vgl. hierzu die Simulationen nach Abb. 3.19 und Abb. 3.20, Abhängigkeit des Beugungsbildes vom Brechungsindex bei Zylindersymmetrie). Die mathematisch einfachere Fraunhofer-Beugung kann jedoch als 1. Näherung dazu verwendet werden, um den trendmäßigen Verlauf des Beugungsbildes zu bestimmen. Summiert man nämlich die Feldstärken von allen $N - 1$ Spalten ausgehenden interferierenden Wellen am Ort P des Detektors auf, so erhält man als resultierende Amplitude für die Intensität die klassische Gitterbeugungsfunktion:

$$\frac{I_\theta}{I_0} = \left(\frac{\sin(k_\theta s / 2)}{k_\theta s / 2} \cdot \frac{\sin(a \cdot (N - 1) k_\theta / 2)}{\sin(a \cdot k_\theta / 2)} \right)^2 \quad (3-10)$$

mit $k_\theta = k \cdot \sin \theta = (2\pi / \lambda) \sin \theta$ und I_0 : Intensität des einfallenden Strahls (vgl. z. B. [42], S. 310). Glg. (3-10) läßt sich einfach interpretieren: Der erste Faktor beschreibt die Beugungsfunktion eines einzelnen Spaltes und der zweite die von diesem Einzelspalt

¹ Prinzipiell wäre es denkbar, eine Berücksichtigung der Zylindersymmetrie auch im Fraunhofer-Modell dadurch zu erreichen, daß die nach dem Huygensschen Prinzip von den Berandungen der Zylinder ausgehenden Elementarwellen am Detektor (unter Beachtung ihrer Phasen) aufsummiert werden.

modulierte periodische Interferenzfunktion des gesamten Gitters. Der Verlauf der Gitterbeugungsfunktion ist für den hier behandelten Fall ($N = 11$, $a = 4 \mu\text{m}$, $r = 120 \text{ nm}$, $\lambda = 1.55 \mu\text{m}$) in Abb. 3.23 dargestellt und liefert neben den beiden Hauptmaxima bei $\pm\lambda/a$ und $\pm 2\lambda/a$ auch jeweils $N - 3 = 11 - 3 = 8$ feinere Nebenmaxima zwischen den Hauptmaxima. Diese Feinstrukturen sind allerdings in den Simulationen (der rigorosen Streutheorie) für den gewählten Aufbau der Versuchsanordnung mit den entsprechenden Konfigurationsgrößen nur in der näheren Umgebung der nullten Ordnung nachzuweisen (Abb. 3.21 und Abb. 3.22). Die Simulationen nach Abb. 3.21 und Abb. 3.22 erlauben es, weiterführende Aussagen über einen „geeigneten Füllfaktor“, d. h. über einen materieverfüllten Raum, der die deutlichsten Beugungseffekte liefert, zu treffen. Der Strahl für die schmalen 50 nm-Stäbe (1) erzeugt im Beugungsbild im wesentlichen nur die durchgehende 0. Ordnung der Faser, die 1. und 2. Ordnung sind kaum ausgeprägt. Diese treten für beide Moden (TE und TM) erst stärker in Erscheinung, wenn der Füllfaktor mit den Stabradien größer wird. Bei sehr großen Stabradien, etwa in der Größenordnung der halben Periodenlänge ($R = 1820 \text{ nm}$, Kurve (5)), kann sich jedoch der umgekehrte Effekt einstellen: Für die TE-Moden verschwindet die 2. Ordnung nahezu vollständig (Abb. 3.21). In den nachfolgenden beiden Kapiteln werden die experimentelle Umsetzung im Fernfeld sowie der Vergleich mit diesen theoretischen Vorbetrachtungen diskutiert.

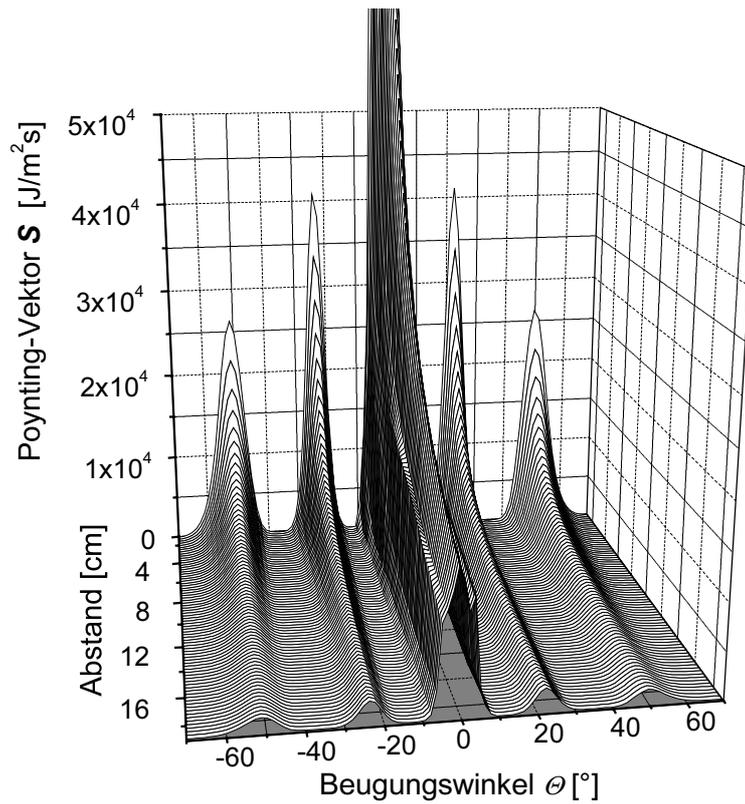


Abb. 3.13: Beugungsbild in Abhängigkeit vom Schirmabstand ($\lambda = 1.55 \mu\text{m}$, $r = 120 \text{ nm}$, $n = 3$, TE).

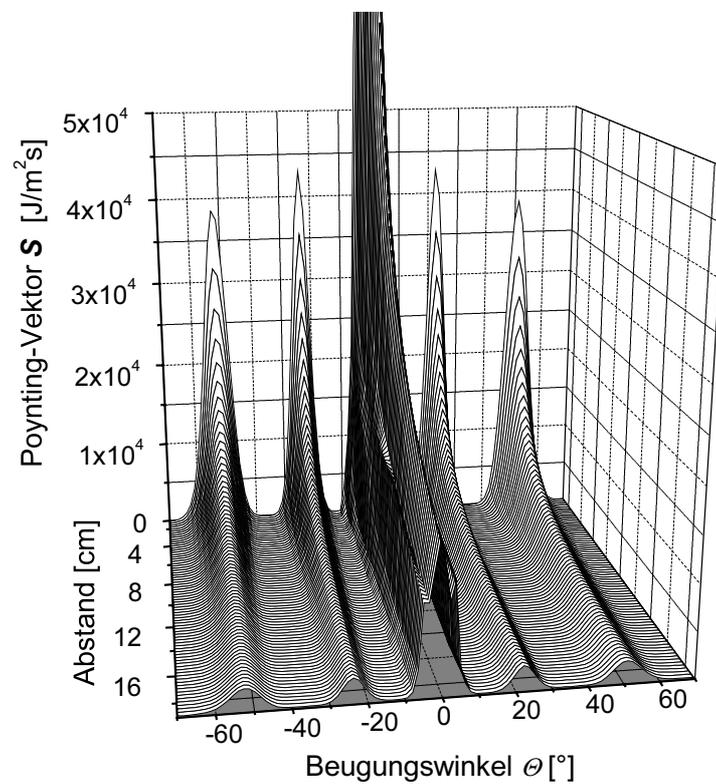


Abb. 3.14: Beugungsbild in Abhängigkeit vom Schirmabstand ($\lambda = 1.55 \mu\text{m}$, $r = 120 \text{ nm}$, $n = 3$, TM).

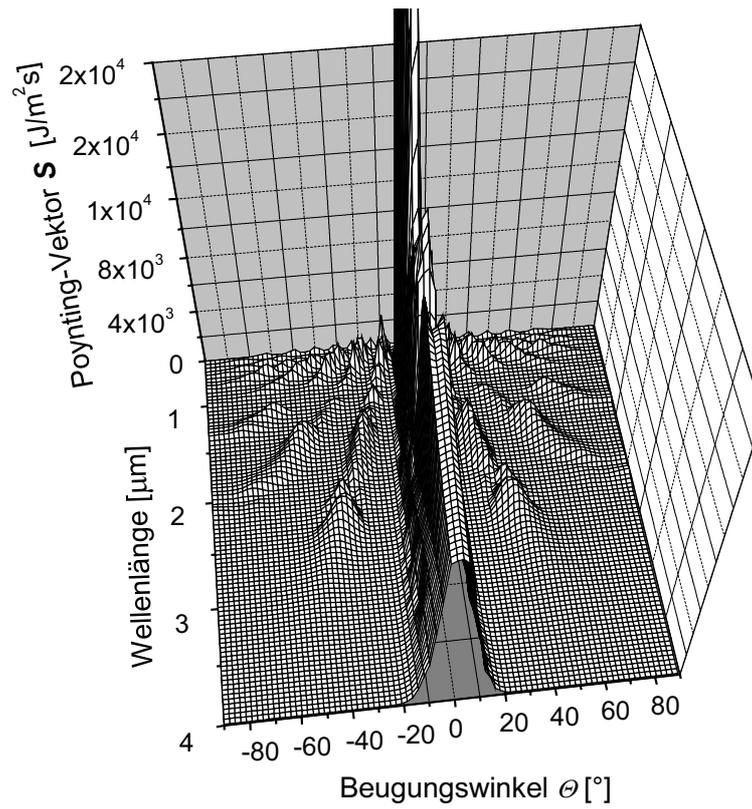


Abb. 3.15: Beugungsbild in Abhängigkeit von der Wellenlänge ($r = 120 \text{ nm}$, $n = 3$, TE).

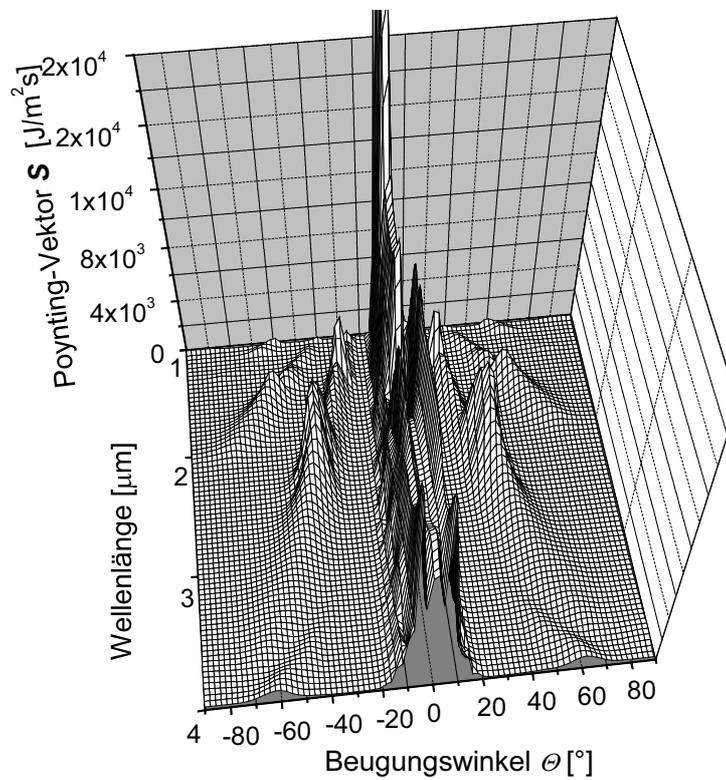


Abb. 3.16: Beugungsbild in Abhängigkeit von der Wellenlänge ($r = 120 \text{ nm}$, $n = 3$, TM).

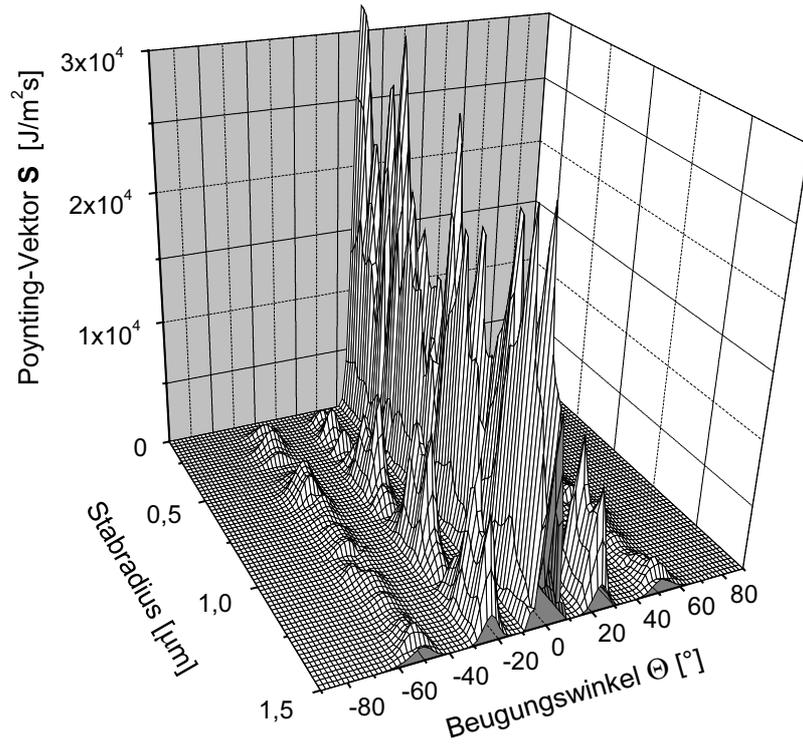


Abb. 3.17: Beugungsbild in Abhängigkeit von den Stabradien ($\lambda = 1.55 \mu\text{m}$, $n = 3$, TE).

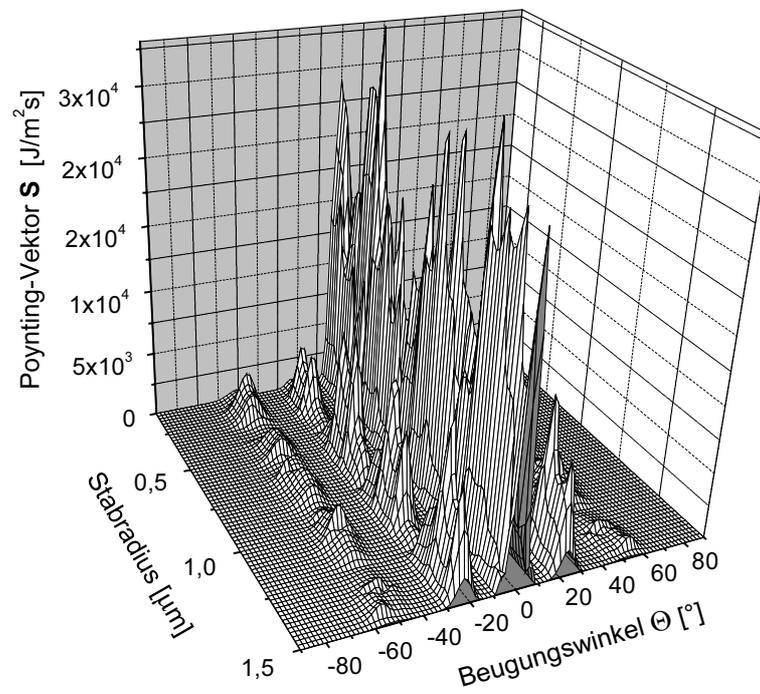


Abb. 3.18: Beugungsbild in Abhängigkeit von den Stabradien ($\lambda = 1.55 \mu\text{m}$, $n = 3$, TM).

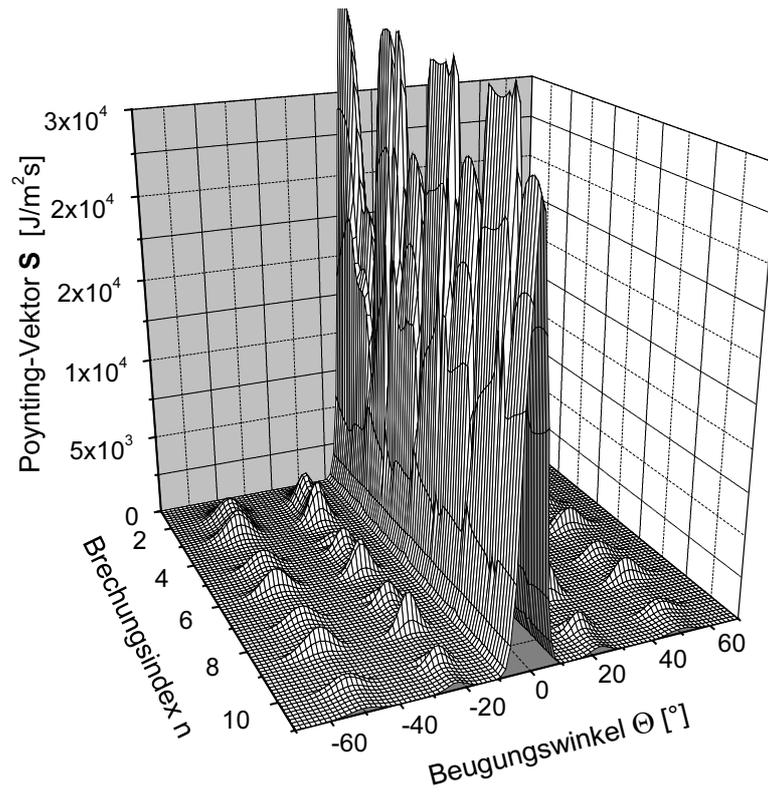


Abb. 3.19: Beugungsbild in Abhängigkeit vom Brechungsindex ($\lambda = 1.55 \mu\text{m}$, $r = 120 \text{ nm}$, TE).

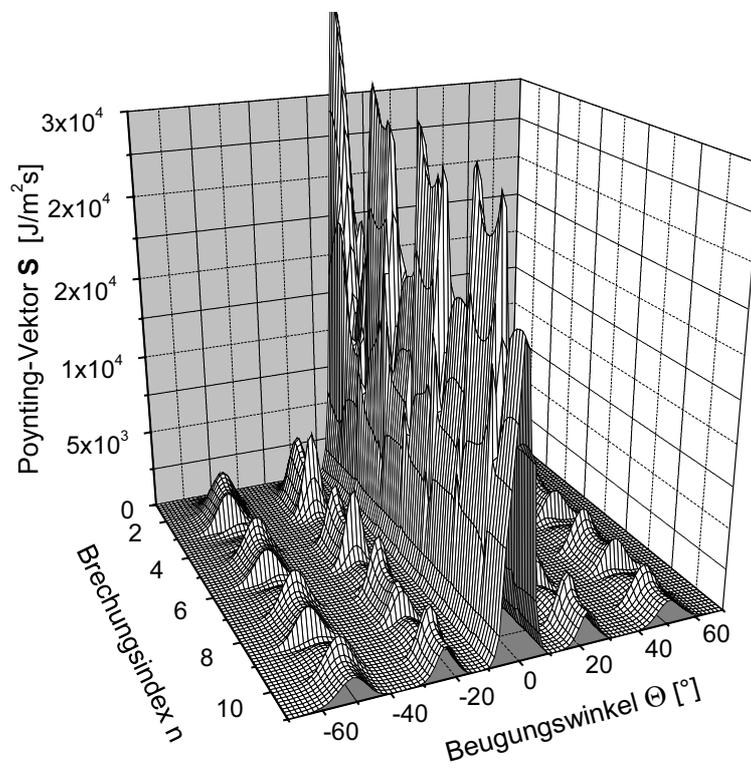


Abb. 3.20: Beugungsbild in Abhängigkeit vom Brechungsindex ($\lambda = 1.55 \mu\text{m}$, $r = 120 \text{ nm}$, TM).

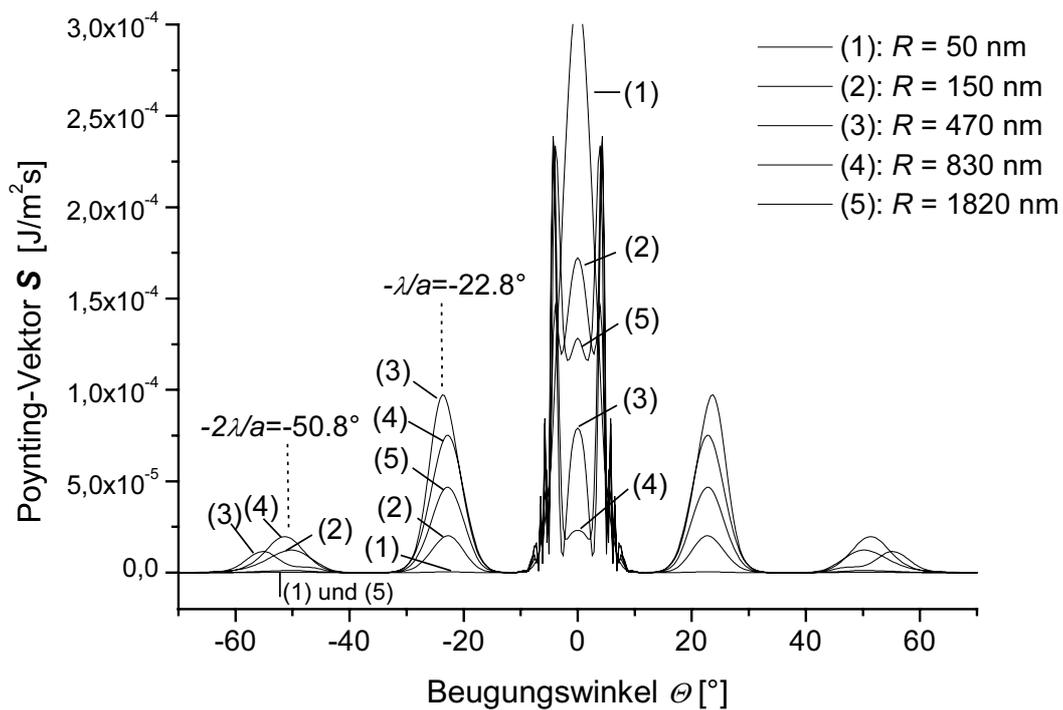
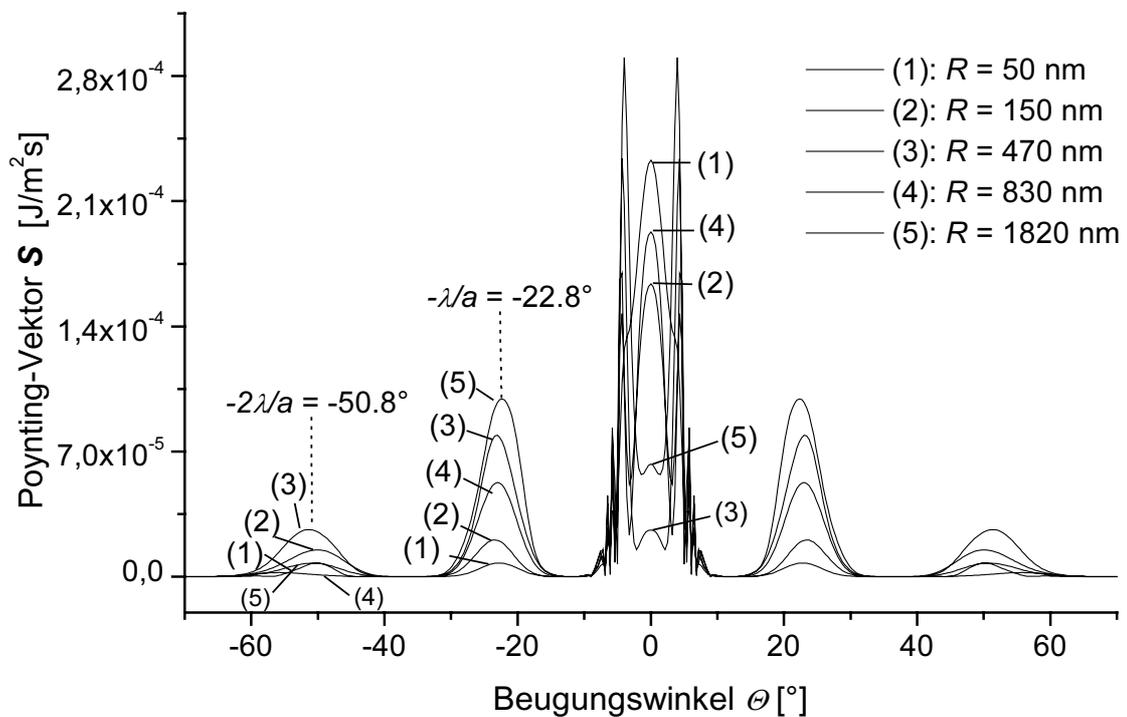
Abb. 3.21: Einfluß veränderter Stabradien auf das Beugungsbild ($\lambda = 1.55 \mu\text{m}$, $n = 3$, $a = 4 \mu\text{m}$, TE).

Abb. 3.22: Wie Abb. 3.21, jedoch für TM.

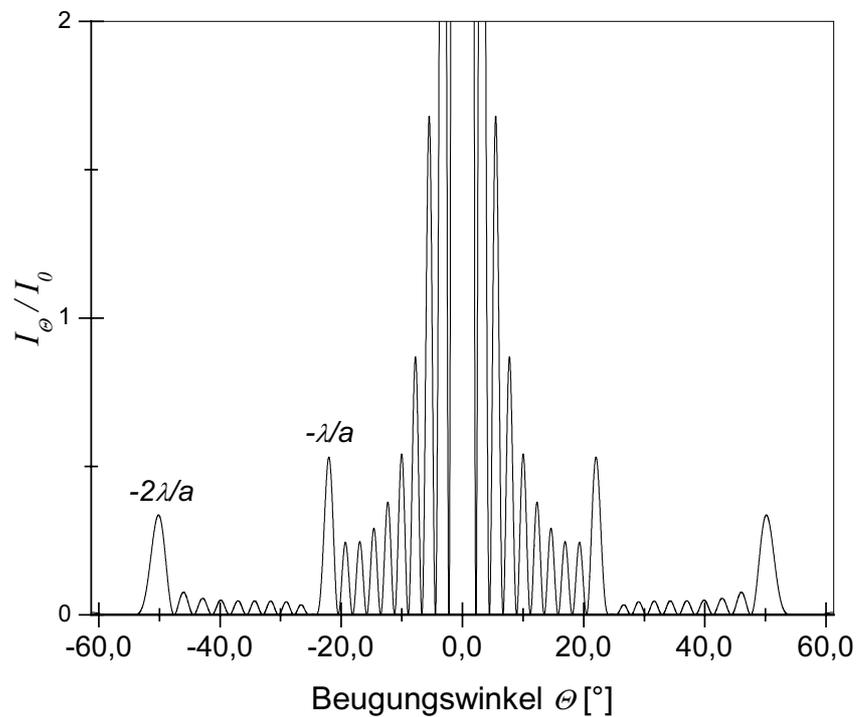


Abb. 3.23: Gitterbeugungsfunktion (I_θ / I_0) eines Spaltgitters nach dem Fraunhofer-Modell ($N = 11$, $a = 4 \mu\text{m}$, $r = 120 \text{ nm}$, $\lambda = 1.55 \mu\text{m}$), I_0 : Intensität des einfallenden Strahles.

3.2.2 Meßanordnung und Probenpräparation

Eine effiziente Dimensionierung der Experimente richtet sich vor allem nach den theoretisch zu erwartenden Ergebnissen für die Beugungsbilder (Simulationen) und muß einen Kompromiß zwischen den Herstellungsmöglichkeiten von geeigneten Beugungsgitterstrukturen zum einen und den experimentellen Einschränkungen bei der Detektion des Wellenfeldes zum anderen eingehen. Unter mehreren denkbaren Konstellationen wurde am Forschungsinstitut der Deutschen Telekom AG ein Fernfeldmeßplatz mit einem festen Schirmabstand (Abstand: Faserende–Detektor = 18.5 cm) aufgebaut und für die Beugungsversuche ein Laserstrahl mit Gauß-Charakteristik bei einer Wellenlänge von $\lambda = 1.55 \mu\text{m}$ (mit $w_0 = 5.4 \mu\text{m}$ Taillenradius) verwendet. Der Aufbau ist schematisch in Abb. 3.24 illustriert.

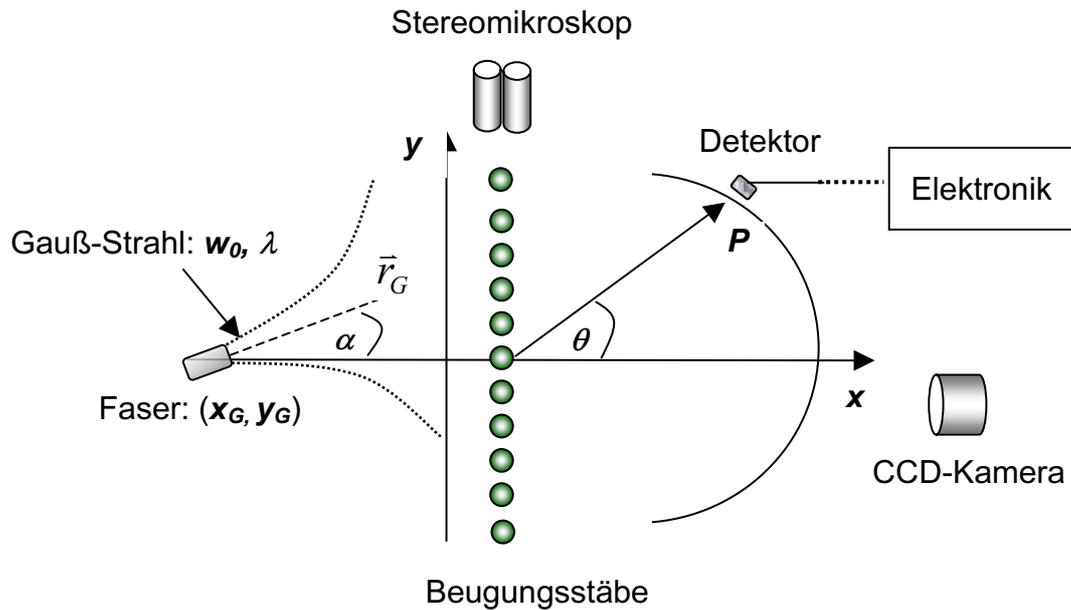


Abb. 3.24: Schematischer Aufbau der Versuchsanordnung im Fernfeldmeßplatz.

Es handelt sich um die experimentelle Umsetzung des in Kap. 3.2.1, Abb. 3.10 behandelten Koordinatensystems mit den dort eingeführten Größen (Wellenlänge λ , Tailenradius w_0 , Gaußstrahlwinkel α und Gaußstrahlursprung (x_G, y_G) , Beugungswinkel θ und Detektorort P). Hierbei wurde auf vorhandene Geräte des Forschungsinstitutes zurückgegriffen und der Meßplatz soweit verändert, daß er den Anforderungen entspricht: Als Lichtquelle dient eine 1 kHz TTL-modulierte Laserdiode (1550 nm), deren Strahlung mittels einer polarisationserhaltenden Faser auf die Probe gerichtet wird. Eine dünne Si-Membran, auf deren Kante die Beugungsstäbe für die Untersuchung deponiert wurden (vgl. weiter unten), wird mit doppelseitigem Klebeband so präpariert, daß sie auf den in drei Raumrichtungen frei beweglichen Probenhalter angeheftet werden kann. Durch Mikrometerschrauben läßt sich damit das Beugungsgitter auf einen Abstand zwischen $4\ \mu\text{m}$ und $8\ \mu\text{m}$ zum Ende der Faser heranführen. Das nackte Faserende, aus der das Licht austritt, wurde vor den Messungen mit Spezialwerkzeug glattgebrochen, um zusätzliche Beugungsquellen durch grobe und unförmige Bruchstellen und Verschmutzungen, die durch Lagerung und Stoß entstehen können, zu reduzieren. Die Polarisations Ebenen (TM bzw. TE) können zudem durch manuelles Drehen der Faser mit Hilfe eines Analysators frei justiert werden. Als Signalempfänger dient eine peltiergekühlte Ge-Photodiode mit kleiner Apertur, die auf einem rechnergesteuerten Drehtisch mit Schrittmotor angebracht ist. Der Empfänger läßt sich in einem Winkelbereich von $\theta = \pm 90^\circ$ entlang einer Horizontalen bewegen und kann durch eine

zusätzliche vertikale Neigung (max. zwischen -15° und $+15^\circ$) das Beugungssignal kontinuierlich entlang eines Kugeloberflächensegments abtasten. Das Signal am Detektor wird mit Hilfe eines auf die Laserdiode abgestimmten Lock-In-Amplifiers verstärkt und über einen IEEE-Bus im Computer weiterverarbeitet. Mit einem Stereomikroskop, das oberhalb des Probenhalters angebracht ist, sowie zusätzlich einer CCD-Kamera frontal dazu (vgl. Abb. 3.24) können durch Bestrahlung der Probe mit Weißlicht Feinjustierungen der Probe in Mikrometerschritten relativ zum Faserende durchgeführt werden.

Die Möglichkeiten der Probenpräparation stellen sich unterdessen wesentlich eingeschränkter dar als die Dimensionierung des Fernfeldmeßplatzes. Zum einen steht beim Depositionsprozeß nur ein begrenzter Raum zur Verfügung, innerhalb dessen eine ebenso begrenzte Anzahl von Beugungsstäben in einem einzigen Schritt plaziert werden kann, ohne daß eine erneute Verschiebung des Probenstückes notwendig ist. Zum anderen können ideale Kennwerte von Beugungsstäben wie ein geeigneter „Füllfaktor“ (was ausgedehnte Stabradien erfordert, die aber noch genügend „Spaltbreite“ für den Durchlaß des Lichtes zwischen den Stäben zulassen) oder die Forderung von „unendlich hohen“ Stäben nur mit sinnvollen Einschränkungen umgesetzt werden. Als praktikabel hat sich hierbei eine Anordnung aus $N = 11$ Beugungsstäben mit Höhen von ca. $h = 4 \mu\text{m}$ und Radien zwischen $R = 100 \text{ nm}$ und $R = 590 \text{ nm}$ erwiesen, die reihenweise in Abständen von $a = 4 \mu\text{m}$ auf der Kante einer geätzten dünnen *Si*-Membran (Breite ca. $40 \mu\text{m}$) deponiert wurden (laterale Genauigkeit der Dimensionsmessungen im REM: $\pm 10 \text{ nm}$). Diese *Si*-Membran dient auch gleichzeitig als Probenhalter, der in die Haltevorrichtung des Fernfeldmeßplatzes eingespannt wird. In Abb. 3.25 (Queransicht) und Abb. 3.26 (Draufsicht) ist eine typische Anordnung von Beugungsstäben aus dem Ausgangsmaterial CpPtMe_3 auf der *Si*-Membrankante in REM-Aufnahmen dargestellt (Wachstumszeit ca. 1 min pro Stab). Während die den Stäben zugrundegelegte Periode von $4 \mu\text{m}$ und der geforderte kreisförmige Querschnitt gut eingehalten werden können (Abb. 3.26), ist es indessen sehr viel schwieriger, die Höhe der Stäbe beliebig nach oben zu dimensionieren, ohne deren Höhenprofile zu beeinträchtigen. Trotz der eingeschränkten Stablängen und -radien lassen sich, wie im nachfolgenden Kapitel gezeigt wird, vernünftige Beugungsbilder in der hier gewählten Anordnung realisieren. In Abb. 3.27 ist die Photographie von zwei Beugungsgittern auf einer Membrankante durch eine CCD-Kamera dargestellt: links im unbestrahlten Fall und rechts daneben ein bestrahltes Gitter aus 11 Stäben. Im nächsten Abschnitt werden die winkelabhängigen Intensitätsmessungen (Beugungsbilder) hierzu diskutiert.

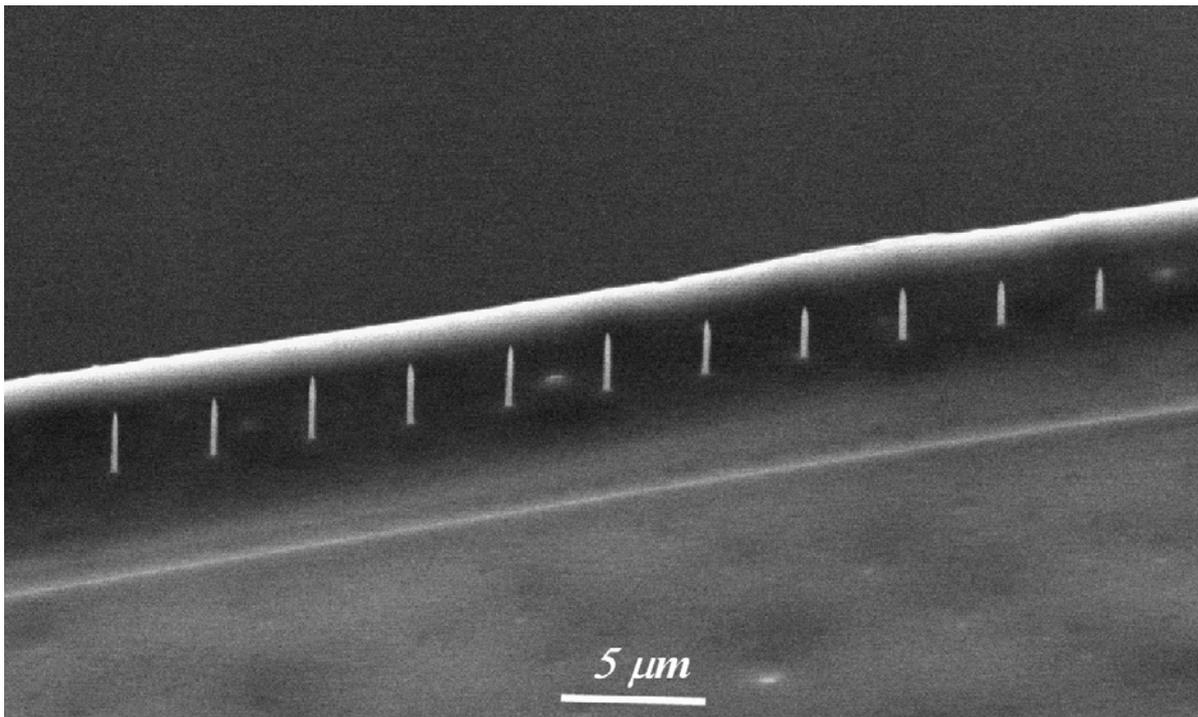


Abb. 3.25: REM-Aufnahme: Beugungsgitter aus $CpPtMe_3$, auf der Kante einer geätzten Si -Membran (Quersicht). Deponiert bei 20 kV, 10 nA.

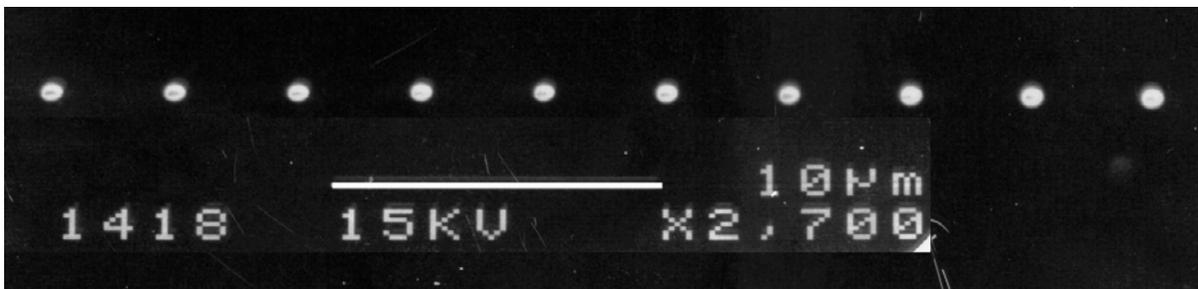


Abb. 3.26: REM-Aufnahme: Beugungsgitter aus $CpPtMe_3$ auf der Kante einer Si -Membran (Draufsicht). Deponiert bei 20 kV, 10 nA.

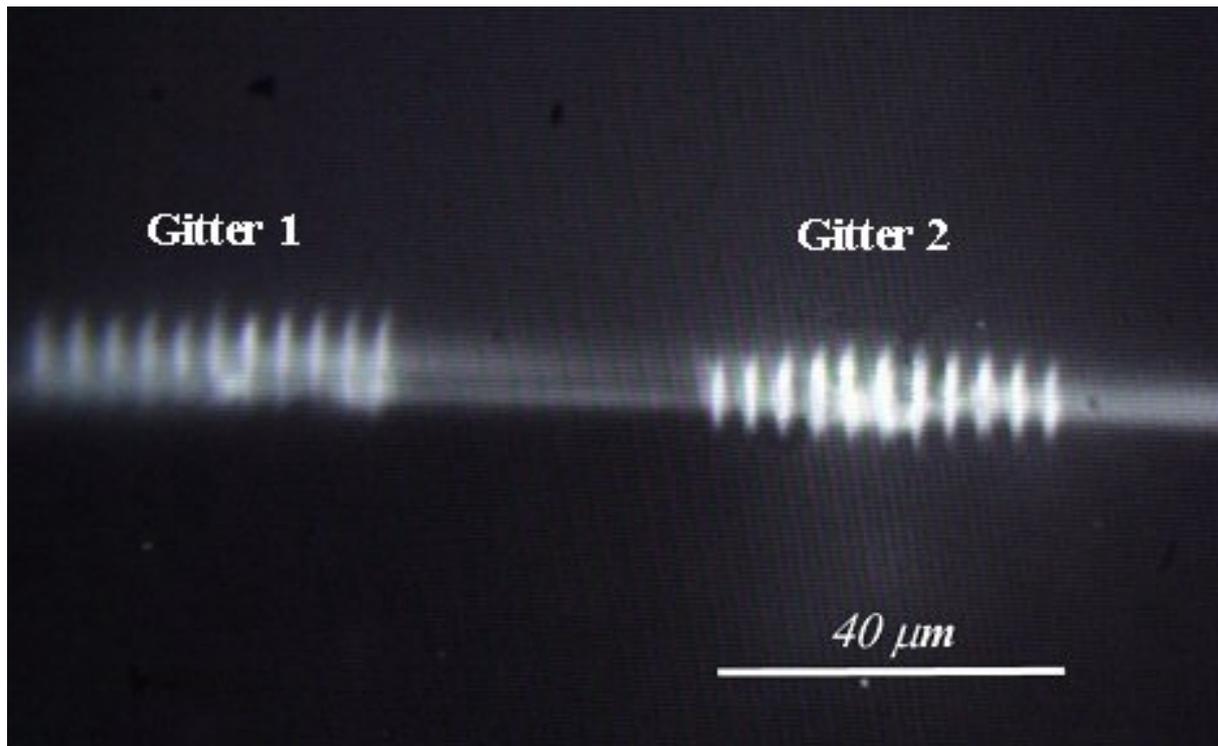


Abb. 3.27: CCD-Aufnahme: Beugungsgitter vor Faser im Fernfeldmeßplatz. Deponiert bei 20 kV, 10 nA.

3.2.3 Experimentelle Umsetzung der Materialcharakterisierung

Eines der Hauptmerkmale der den Experimenten zugrundegelegten rigorosen Streutheorie ist die Forderung nach identischen Beugungsstäben mit ideal kreisförmigen und konstanten Querschnitten über deren gesamten Höhenverlauf. Ferner ist es wünschenswert, daß die Stäbe entlang ihrer Höhenrichtung ausreichend ausgedehnt sind, um die Ergebnisse nicht durch zusätzliche Beugungserscheinungen an den Stabenden zu stören, da diese von der Theorie nicht erfaßt werden. Experimentell sind diese Forderungen mit Einschränkungen verbunden, da die Wachstumsraten der Deponate i. a. wegen $dh/dt \propto 1/h$ aufgrund der nachlassenden Höhendiffusion mit der Zeit und Höhe drastisch abnehmen (vgl. Kap. 2.1, Glg. (2-10)). Die Stäbe werden nur begrenzt hoch und zunehmend dünner. Unter den für die Experimente verfügbaren Depositionsbedingungen lassen sich je nach Material, Dampfdruck, Fokusbreite des Elektronenstrahls sowie in Abhängigkeit weiterer Größen Deponatsäulen aufwachsen, die über ein nahezu konstantes Höhenprofil von bis zu ca. 4 µm Länge sowie über Radien zwischen $R = 100$ nm und $R = 590$ nm verfügen. Die Periode der Stäbe ($a = 4$ µm) läßt sich

bis zu einer Genauigkeit von wenigen nm exakt einhalten, da sie im wesentlichen nur von der Positioniergenauigkeit des Elektronenstrahls abhängt und äußere Einflüsse, wie z. B. ein Tischdrift, bei kurzer Depositionszeit vernachlässigt werden können (für die 11 Stäbe ergibt sich für die Depositionszeit $t \approx 11$ min). Darüber hinaus erscheint es für eine quantitative Auswertung und dem Vergleich mit den Simulationen unerlässlich, reproduzierbare Beugungsstäbe zu erzeugen, wobei insbesondere die identische Querschnittsfläche bei jedem neuen Satz von Gitterstäben schwierig einzuhalten ist. Daher wurde der Einfluß der veränderten Stabradien auf das Beugungsbild in den Simulationen etwas näher untersucht und ist entsprechend dem Fernfeldmeßplatz für Stabradien von $R = 50$ nm bis $R = 1820$ nm als Scharparameter in Abb. 3.21 und Abb. 3.22 (Kap. 3.2.1) für die TE- und TM-Moden dargestellt. Man erkennt in den Grafiken, daß zwar die Höhen der Intensitätsmaxima mit den Stabradien erheblich variieren, aber ihre winkelabhängigen Lagen sich aufgrund der zylindersymmetrischen Materialverteilung der Stäbe nur geringfügig ändern. Die Hauptmaxima schwanken für alle Kurvenscharen im Mittel nur mit einer Fehlerstreuung unterhalb von 4 % um die aus der Fraunhofer-Beugung vorhergesagten Winkel bei $\theta = \pm 22.8^\circ$ (1. Ordnung bei $\pm \lambda/a$ und) bzw. $\theta = \pm 50.8^\circ$ (2. Ordnung bei $\pm 2\lambda/a$).

Dieses Ergebnis wird auch in den Fernfeldexperimenten bestätigt (vgl. Abb. 3.30 bis Abb. 3.39). Gemessen wurden die Beugungsbilder der in Kap. 3.2.2 beschriebenen Anordnung, wobei für die Bestrahlung der Gitter ausschließlich der senkrechte Lichteinfall verwendet wurde (horizontale Länge des Gitters: $(11 - 1) \cdot 4 \mu\text{m} = 40 \mu\text{m}$, Einfallswinkel: $\alpha = 0^\circ$). In den Grafiken nach Abb. 3.30 bis Abb. 3.39 sind hauptsächlich die links von der 0-ten Ordnung gemessenen Zweige des Beugungsbildes zwischen 0° und -90° dargestellt, wobei die Kurven zusätzlich nach den vertikal abgetasteten Beugungsintensitäten zwischen -15° und 15° zu Scharen parametrisiert wurden. In Abb. 3.30 ist zunächst eine reine Fasermessung (ohne Beugungsgitter) gezeigt, die das Profil des durchgehenden Gaußstrahls abbildet (0-te Ordnung). Abb. 3.31 zeigt in der linksseitigen Umgebung davon weitere höhere Beugungsordnungen, die detektiert wurden und ebenfalls von der Faser stammen. Beugungstheoretisch betrachtet stellt der Austrittsort des Lichts aus dem Faserkern einen Beugungsvorgang an einer (kreisförmigen) Blende dar, der am Übergang von Fasermantel und Luft entsteht und zu konzentrischen Beugungsscheibchen im Zentrum (Airysche Figuren) führt.

Um vor der eigentlichen Messung der Beugungsgitter zunächst den Einfluß der nackten Si-Membrankante (vgl. Abb. 3.25) auf das Beugungsbild zu untersuchen, wurde das Faserzentrum (in einem Bereich der Membran ohne Beugungsgitter) so justiert, daß das

austretende Licht mit vertikal einstellbarer Höhe auf verschiedene Bereiche der Membrankante gerichtet werden konnte. In Abb. 3.32 ist eine Messung der Membrankante gezeigt, bei der die Faser relativ weit oberhalb der Kante positioniert wurde, so daß mehr als 80 % des Gaußprofils ungebeugt auf den Detektor fiel, während der Rest an der Kante gebeugt wurde. Das Ergebnis ist ein Beugungsbild, das alle Einflüsse, die von der Fasermantel- sowie Kantenbeugung stammen, zusammenfaßt. Diese lassen sich in den ersten beiden Hauptbeugungsordnungen bei $\theta \approx -15^\circ$ und $\theta \approx -54^\circ$ besonders ausgeprägt detektieren. In Abb. 3.33 wurde diese Messung wiederholt, wobei aber diesmal der größte Teil des Strahls ($> 80\%$) sich unterhalb der Kante befand. Die Intensitäten der beiden Beugungsmaxima sind nun nahezu gleich groß, aber das 2. Maximum bei $\theta \approx -54^\circ$ teilt sich zusätzlich verbreitert in eine Feinstruktur auf, die aus mehreren oszillierenden Nebenmaxima besteht. Das Experiment ist umkehrbar, so daß bei einer Rückjustage des Faserzentrums auf den oberen Teil der Membrankante die Nebenmaxima wieder verschwinden. Für das Auftreten der periodischen Nebenmaxima ist folgende Ursache denkbar: Die Si-Membran ist bei einer Lichtwellenlänge von $\lambda = 1.55 \mu\text{m}$ durchlässig, so daß sich aufgrund unterschiedlich zurückgelegter optischer Wegstrecken in der Membran sowie im freien Raum darüber konstruktive und destruktive Interferenzen bilden können, die das Beugungsbild periodisch modulieren. Da das einfallende Licht gaußförmig divergent – und nicht eben – ist, führen verschiedene Einfallswinkel auf der Kante zu den über den Beugungsbereich verteilten Modulationen der Intensitäten am Detektorschirm.

Sowohl die vom Fasermantel stammenden Beugungseinflüsse als auch die Substrateffekte der Membran, die als Kantenbeugungseffekte den Messungen des Beugungsgitters überlagert sind, müssen in den Betrachtungen für die Interpretation der Meßdaten in ihrer Ganzheit berücksichtigt und gegebenenfalls korrigiert werden. Dies hat, wie im folgenden am Beispiel der Messungen am konkreten Beugungsgitter gezeigt wird, folgende Auswirkungen auf das Gesamtergebnis: Abb. 3.34 zeigt die Intensitätsverteilung des Beugungsbildes eines Stabgitters auf der Membrankante ($\lambda = 1.55 \mu\text{m}$, Gitterperiode $a = 4 \mu\text{m}$). Die Faser wurde in der vertikalen Richtung so justiert, daß das Faserzentrum in etwa auf die Höhenmitte der Stäbe fiel, um das Gitter möglichst mit der vollen Intensität des einfallenden Lichts zu bestrahlen. Die Lagen der ersten beiden ermittelten Hauptmaxima (1. und 2. Beugungsordnung) bei $\theta_1 \approx -22.8^\circ$ und $\theta_2 \approx -50.3^\circ$ stimmen gut mit den theoretisch vorhergesagten Werten der rigorosen Streutheorie ($\theta_{1Rig} \approx -22.7^\circ$ und $\theta_{2Rig} \approx -50.2^\circ$, vgl. Abb. 3.21) sowie mit denen, die man aus der Fraunhofer-Spaltgitterbeugung erwarten würde ($\theta_{1Fra} = -22.8^\circ (-\lambda/a)$ und $\theta_{2Fra} = -50.8^\circ (-2\lambda/a)$, vgl. Glg. (3-9) und Abb. 3.23), gut

überein. Der dabei gemachte gesamte Fehler liegt über alle Messungen gemittelt unter $\pm 1\%$. Nun wird der Einfluß der Kantenbeugung berücksichtigt: Abb. 3.35 zeigt das Resultat, das übrigbleibt, wenn das Bild der Kantenbeugung (Abb. 3.32) vom Beugungsbild des Stabgitters (Abb. 3.34) subtrahiert wird. Der „Begleit-Peak“ in der rechten Umgebung der 1. Gitterbeugungsordnung bei $\theta_1 \approx -15^\circ$ ist nahezu völlig verschwunden, während die 2. Gitterbeugungsordnung von ihrem (linken) Begleit-Peak um $\theta_1 \approx -54^\circ$ nun optisch besser getrennt ist. Eine zusätzliche Subtraktion des Fasermanteleinflusses (Abb. 3.31) bleibt hingegen relativ einflußlos auf das Ergebnis, da die von der Faser herrührenden Beugungsordnungen im Verhältnis zu den Gitterbeugungsordnungen in deutlich schwächerer Form ausgeprägt sind. In der nachfolgenden Messung (Abb. 3.36) wurde das Experiment wiederholt, diesmal jedoch die Faser von der Membrankante weg, in den oberen Bereich des Gitters nahe den Stabenden verlagert, um die Beugungseinflüsse der Kante zu minimieren. Man erkennt im Resultat, daß dadurch zum einen die Intensitäten (im Vergleich zu Abb. 3.34) insgesamt deutlich zunehmen, zum anderen aber, daß gleichzeitig eine Reduktion des begleitenden Stör-Peak erwartungsgemäß bei $\theta_1 \approx -15^\circ$ (der 1. Kantenbeugungsordnung) erfolgt. Durch anschließende Subtraktion des Kantenbeugungseffektes kann auch dieser Ausläufer völlig zum Verschwinden gebracht werden (Abb. 3.37).

Alle übrigen, von anderen Fremdquellen als der Membrankante herrührenden Beugungsordnungen, die durch die hier verwendete Theorie nicht erfaßt werden und zu unvorhersehbaren Ausläufern führen (wie man sie z. B. sehr ausgeprägt der Abb. 3.37 bei $\theta_1 \approx -55^\circ$ und $\theta_1 \approx -61^\circ$ entnehmen kann), müssen Interferenzerscheinungen zugeordnet werden, die aus der besonderen Form des gesamten Versuchsaufbaus (Beugungsgitter auf Si-Membran) resultieren. Die Tatsache, daß diese Effekte auch bei zusätzlicher Messung und Berücksichtigung der Kantenbeugungseffekte nicht zu eliminieren sind, legt damit die Vermutung nahe, daß es sich bei diesen Beugungsordnungen um das Resultat einer *Kombination* von Gitterbeugung und Kanteneffekt handelt. Der Sachverhalt ist in Abb. 3.28 schematisch illustriert: Die Stäbe koppeln das Licht entsprechend ihrem Einfallswinkel in das Substrat hinein, von wo sie, nach Mehrfachreflektionen an den Begrenzungsflächen der Membran, auch wieder ausgekoppelt werden und zusammen mit dem einfallenden Strahl zusätzliche Interferenzmuster am Schirm erzeugen. Es ist hierbei allerdings zu beachten, daß prinzipiell jede Art von Beugungsobjekt (also auch Schmutz- oder Staubpartikel), das am Meßort vorhanden ist, diese Störung verursachen kann.

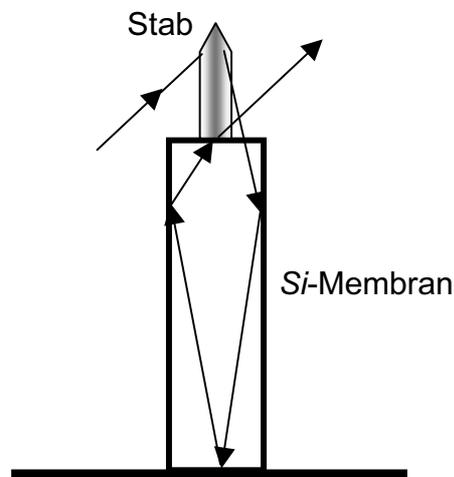


Abb. 3.28: Beugungsgitter-Substrat-Effekt zur Erklärung der Fremdbeugungsordnungen.

Es wird an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß die beschriebenen unerwünschten Störeffekte teilweise dadurch ausgeschaltet werden konnten, indem durch Drehen der Faser die Polarisierung des Lichts geändert wurde. Abb. 3.38 zeigt die Messung der TE-Moden eines Beugungsgitters, das bereits von den Kantenbeugungseffekten bereinigt ist und dennoch mehrere um die 2. Ordnung verteilte Submaxima enthält. In Abb. 3.39 ist die entsprechende Messung der TM-Moden dargestellt, die bis auf die Submaxima um die nullte Ordnung herum ($\theta \approx -14^\circ$) keine weitere Störordnungen enthält.

Die gute Übereinstimmung der Meßdaten mit den theoretisch berechneten Werten der Hauptmaxima ist (trotz der Tatsache, daß der Herstellungsprozeß der Elektronenstrahlinduzierten Deposition z. T. großen Schwankungen unterworfen ist) vor allem darauf zurückzuführen, daß die Lagen der Hauptmaxima, wie aus den Simulationen hervorgeht, trotz Zylindersymmetrie der Beugungsobjekte weitgehend unabhängig von den Stabradien sind. Die Winkel der Hauptmaxima sind in 1. Näherung im wesentlichen von der verwendeten Wellenlänge des Lichts und der Periode des Gitters beeinflusst. Letzteres läßt sich durch die Strahlableitungseinheit des VIDAS-Systems (Kap. 2.4) mit sehr hoher Präzision einhalten, so daß herstellungsbedingte Schwankungen in den Durchmessern der Stäbe nur kleine Auswirkungen auf die Lagen der Maxima haben. Diese Eigenschaft kann umgekehrt dazu verwendet werden, um mit entsprechender Robustheit quantitative Untersuchungen an den Materialien vorzunehmen. Im Rahmen der in der Arbeit

durchgeführten Experimente wird, dies berücksichtigend, ein neues Verfahren zur Brechzahlbestimmung kleinster Materialmengen vorgeschlagen, das sich der Auswertung der Beugungsmaxima im Fernfeld bedient. Das Prinzip ist hierbei, den experimentell schwer zugänglichen und fehlerbehafteten Poyntingvektor \mathcal{S} in den Berechnungen dadurch zu eliminieren, daß nur die Intensitätsquotienten der höheren Beugungsmaxima in Abhängigkeit von dem Brechungsindex betrachtet werden¹. In Abb. 3.29 ist das Ergebnis für eine Berechnung dargestellt, das nach der rigorosen Streutheorie die Abhängigkeit des Brechungsindex n vom Quotienten der 1. Beugungsordnung zur 2. Beugungsordnung beschreibt (alle Parameter wie in Kap. 3.2.1 und Kap. 3.2.2: Stabradien $r = 150$ nm, Gitterperiode $a = 4$ μm , Lichtwellenlänge $\lambda = 1.55$ μm). In den Bereichen der Kurve, in denen eine eindeutige Abhängigkeit zwischen Brechungsindex und Intensitätsquotient² besteht, kann nach experimenteller Ermittlung der ersten beiden Beugungsordnungen eine Zuordnung auf den Brechungsindex vorgenommen werden. Das Verfahren ist im Prinzip auf den allgemeinen

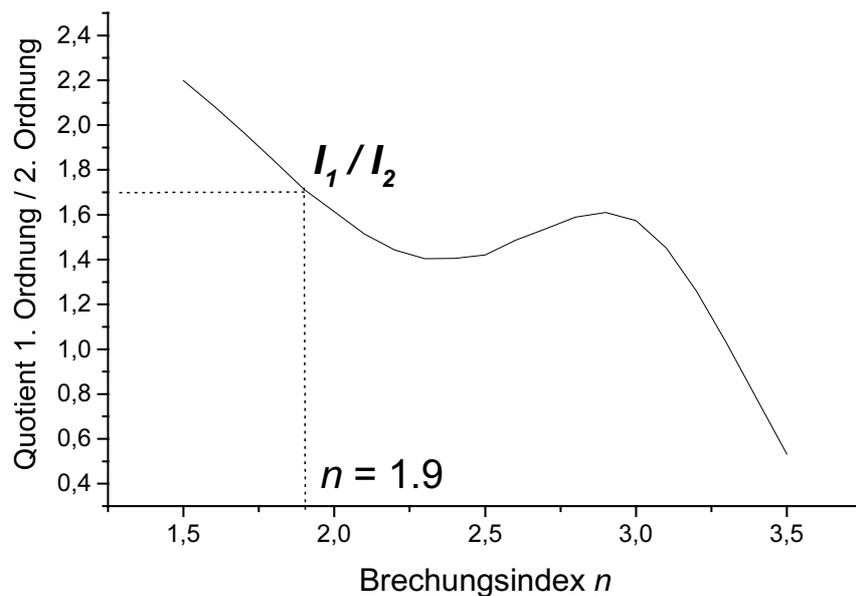


Abb. 3.29: Quotientenverhältnisse der 1. und 2. Beugungsordnung in Abhängigkeit vom Brechungsindex.

Fall des komplexen Brechungsindex $\tilde{n} = n + i\chi$ ausdehnbar, so daß zusätzlich auch Informationen über die Extinktion χ gewonnen werden können. Die Methode wurde an den

¹ Denkbar ist auch, die Quotienten der Flächen unter den Kurven zu verwenden.

² Diese können beliebige Signalgrößen der Beugung im Fernfeld sein (hier Spannungswerte).

Materialien der Elektronenstrahlinduzierten Deposition getestet und liefert z. B. für die aus dem metallorganischen Precursor $CpPtMe_3$ hergestellten Beugungsgitter entsprechend den Beugungsfiguren einen Brechungsindex von $n \approx 1.9$ (für $I_1 / I_2 \approx 1.7$, vgl. Beugungsbild nach Abb. 3.35). In ähnlicher Größenordnung findet man für den in der Deposition von Photonischen Kristallen häufig eingesetzten Precursor *Pentamethylcyclopentadienyl-Disilan*¹ einen Wert von $n \approx 1.8$. In diesen vorliegenden Fällen sowie bei den meisten anderen in den Experimenten eingesetzten metallorganischen Deponaten erweist sich die Brechungsindexmodulation der Materialien gegen das umgebende Medium (Luft) noch als zu niedrig, um für den hier interessierenden Wellenlängenbereich von $\lambda = 1.55 \mu\text{m}$ eine ausreichend große optische Bandlücke zu liefern. Dies wird in Zukunft zusätzliche experimentelle Entwicklungsschritte zur Steigerung des Brechungsindex erfordern, wie es z. B. durch Auswahl geeigneterer Materialien oder durch die Anpassung der physikalischen Depositionsbedingungen an die optischen Anforderungen sehr aussichtsreich erscheint.

Zusammenfassend läßt sich festhalten, daß die Elektronenstrahlinduzierte Deposition ein chancenreiches Verfahren für die Herstellung von Photonischen Kristallen darstellt, wenn es insgesamt gelingt, die „Randprobleme“ der Lichteinkopplung und der Brechungsindexanforderungen zu lösen, was aber nicht ein alleiniges Problem des Herstellungsverfahrens sein dürfte, sondern generelle Schwierigkeiten und Fragen in der mesoskopischen Optik aufwirft. Aufgrund der deutlich vorherrschenden beugenden Eigenschaften der Deponatstäbe dürfte es, wie in den Experimenten gezeigt wurde, über deren prinzipielle Funktionstüchtigkeit für die Verwendung als Photonische Kristalle keinen Zweifel geben. Jedoch wird das *serielle* Produktionsverfahren der Elektronenstrahlinduzierten Deposition in absehbarer Zeit immer einen Fokus der möglichen Applikationen auf Nischenanwendungen notwendig machen, die keine Massenproduktion erfordern bzw. nur in den untersten geometrischen Skalen zu realisieren sind.

¹ Man erhofft sich von diesem Precursor aufgrund seines Si-Gehaltes einen hohen Brechungsindex-Kontrast.

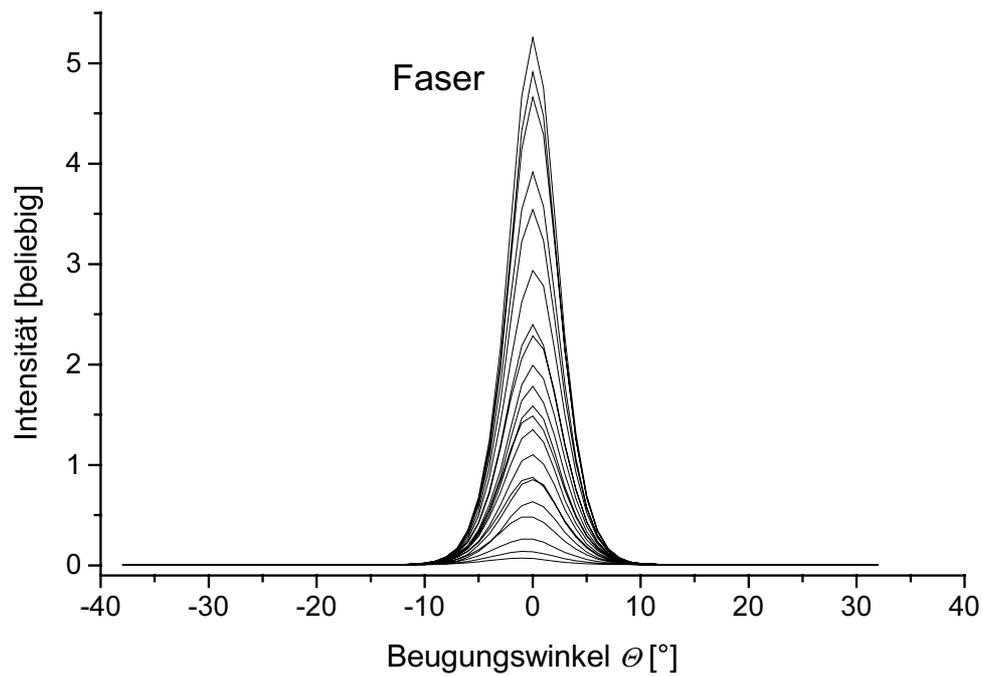


Abb. 3.30: Messungen der reinen Faser im Zentrum (0. Ordnung, ohne Beugungsgitter, TE).

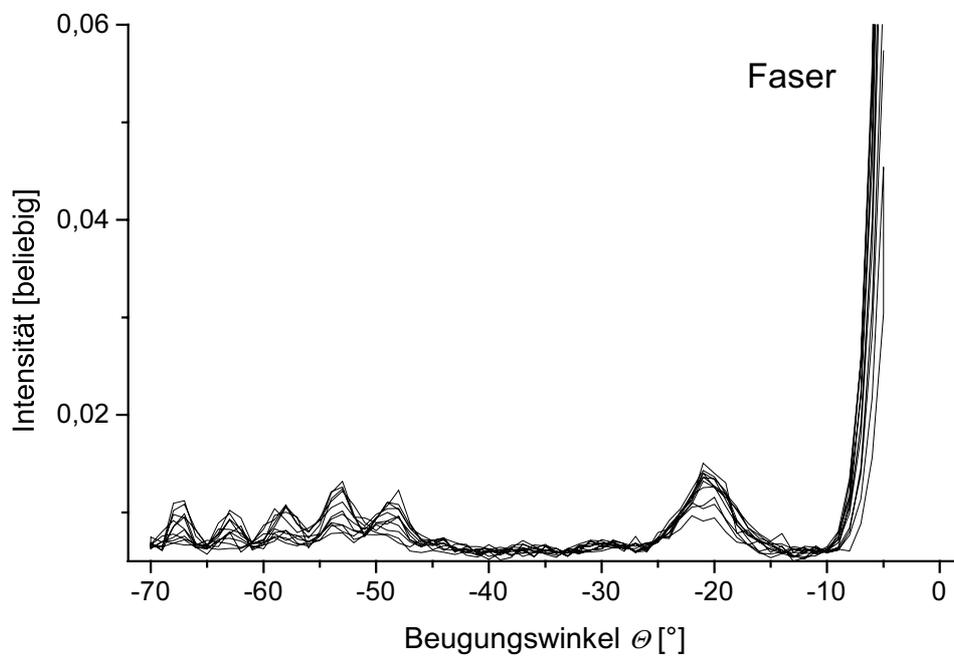


Abb. 3.31: Hochaufgeloste Messung der reinen Faser in der linksseitigen Umgebung der 0. Ordnung (ohne Beugungsgitter, TE).

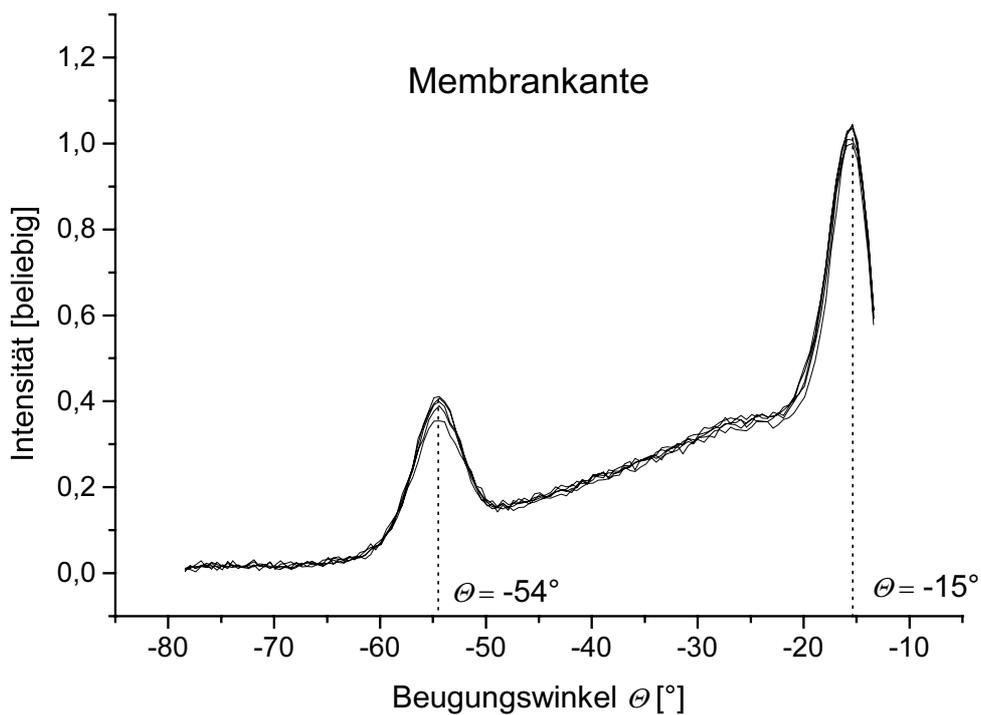


Abb. 3.32: Messung der Beugungseffekte an der oberen Membrankante (ohne Beugungsgitter, TE).

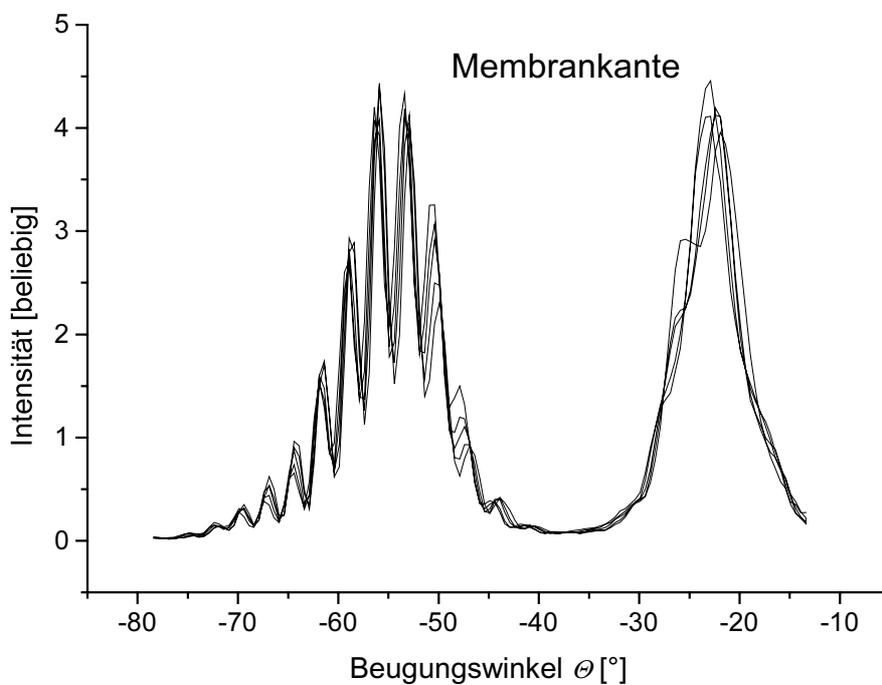


Abb. 3.33: Messung der Beugungseffekte weit unterhalb der Membrankante (ohne Beugungsgitter, TE).

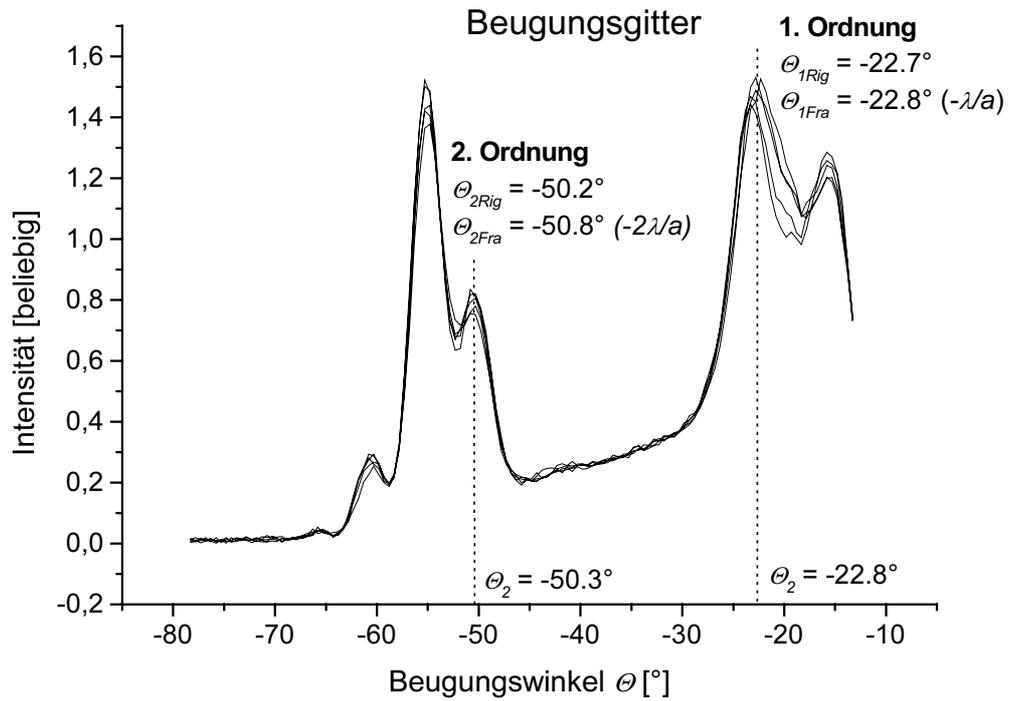


Abb. 3.34: Messung am Beugungsgitter mit Einfluß der Membrankante. Faser zeigt auf die Mitte des Beugungsgitters (TE). Deponat bei 20 kV, 10 nA.

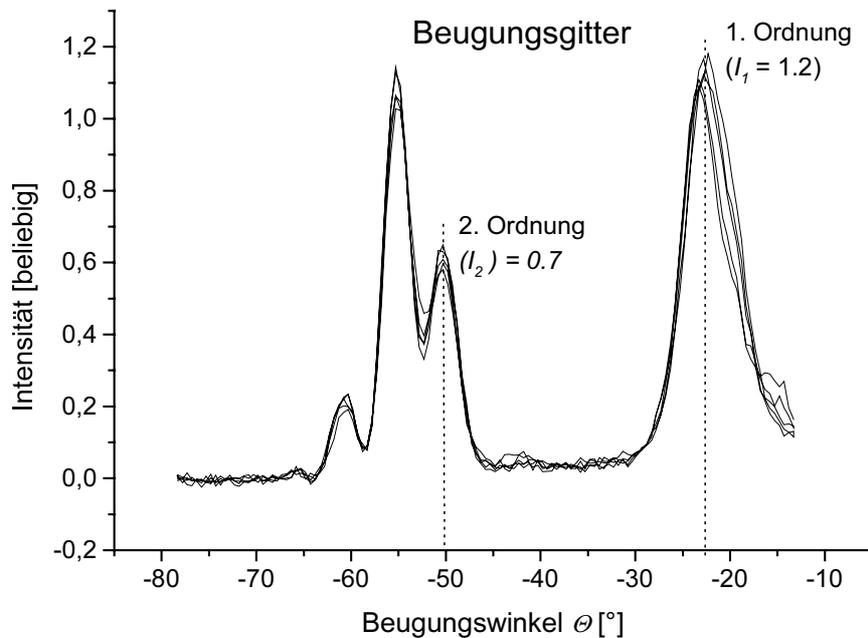


Abb. 3.35: Nach Subtraktion der Membrankantenbeugung (Abb. 3.32) von der Gitterbeugung (Abb. 3.34).

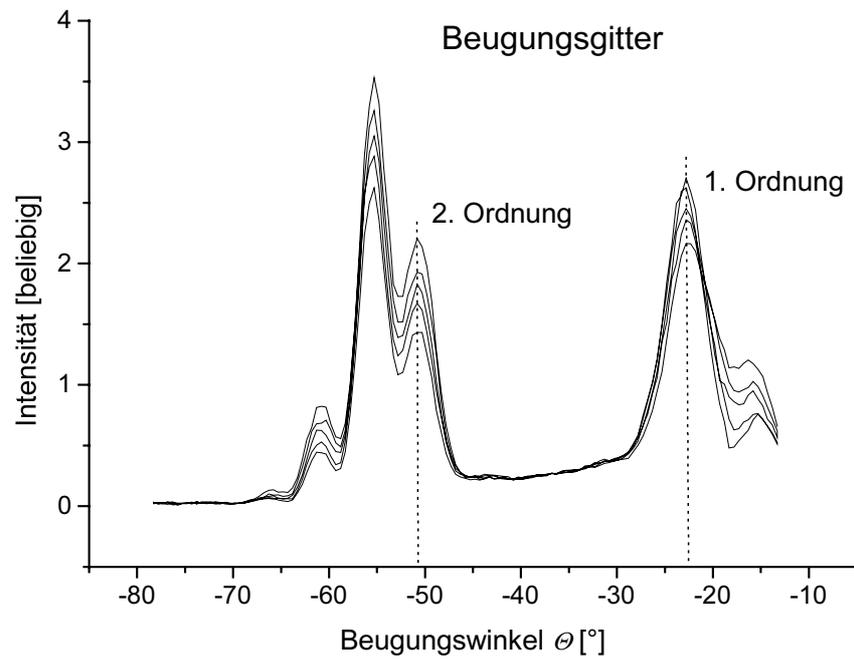


Abb. 3.36: Messung am Beugungsgitter mit Einfluß der Membrankante. Faser zeigt auf oberes Ende des Beugungsgitters (TE). Deponat bei 20 kV, 10 nA.

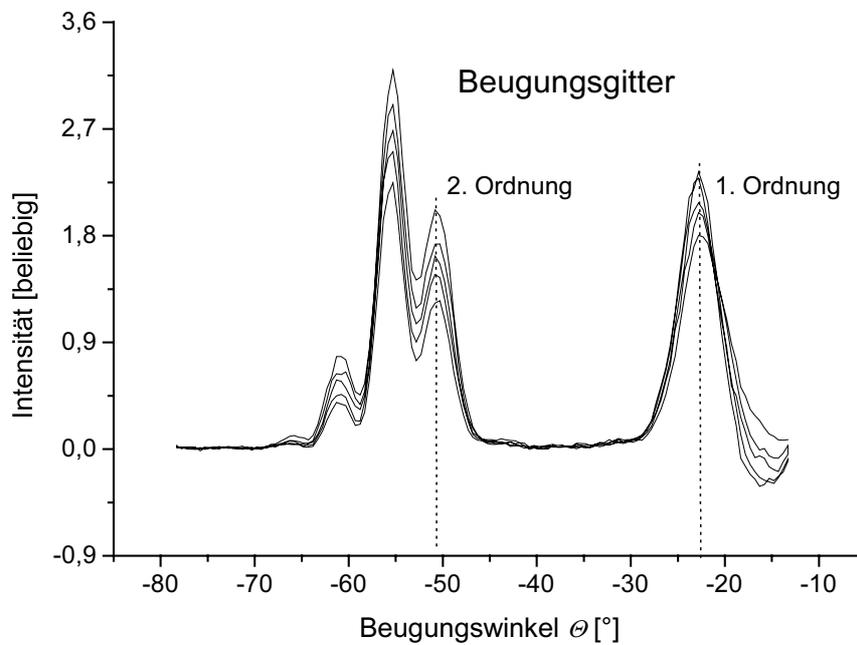


Abb. 3.37: Nach Subtraktion der Membranbeugungs-Komponente von Abb. 3.36.

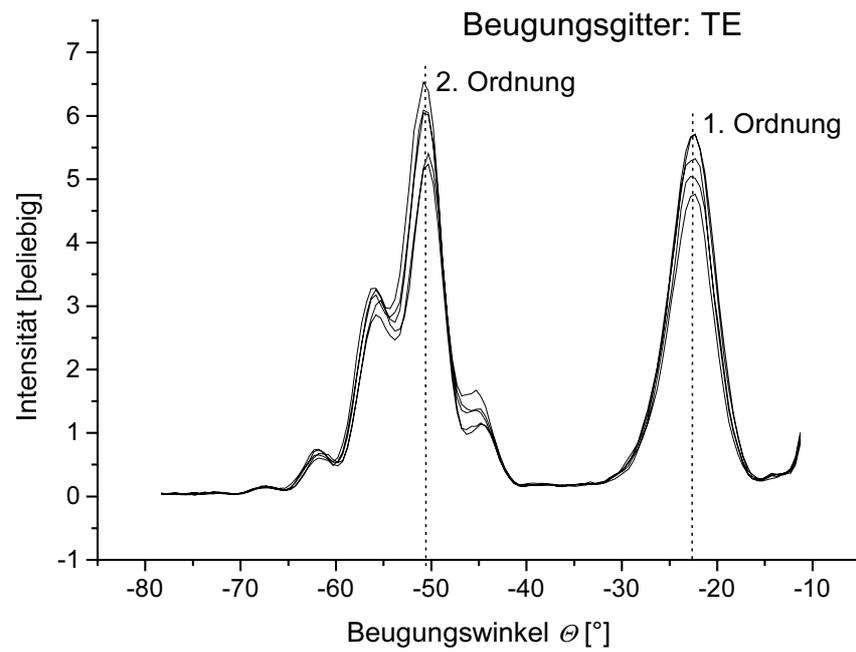


Abb. 3.38: Messung am Beugungsgitter (nach Subtraktion der Membrankantenbeugung) (TE). Deponat bei 20 kV, 10 nA.

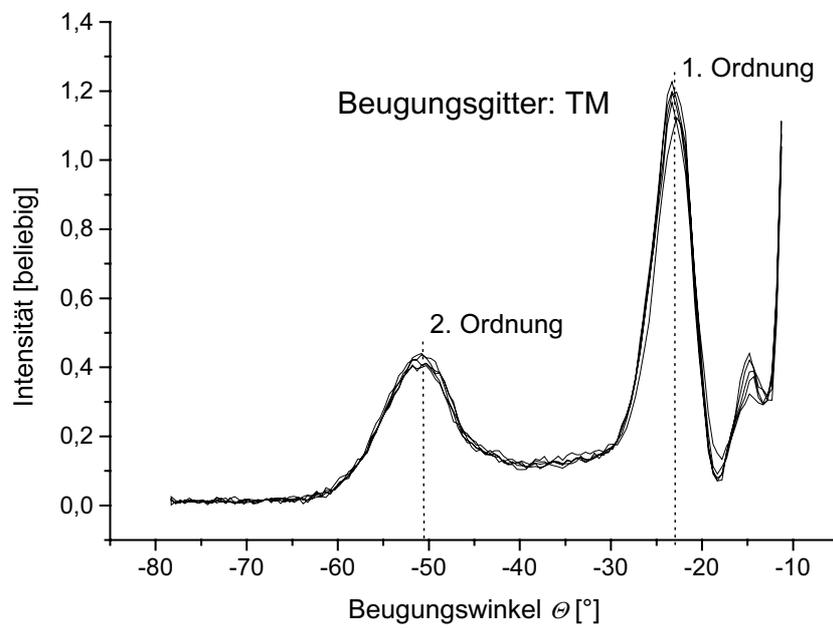


Abb. 3.39: Messung am selben Beugungsgitter von Abb. 3.38 nach Drehen der Polarisation von TE nach TM. Deponat bei 20 kV, 10 nA.

4 Einzelelektronen-Phänomene bei Raumtemperatur

In Konkurrenz zur ständig präsenten Umgebungstemperaturenergie kT einer jeden Meßanordnung erfordern konventionell hergestellte Einzelelektronen-Tunnel-Bauteile (SET-Bauteile, SET: Single Electron Tunneling) extrem kleine Kapazitäten oder, wenn diese nicht gegeben sind, äußerst niedrige Temperaturen im 4.2-K- oder gar im mK-Bereich. Dieser entscheidende Nachteil, der mit den heutigen Lithographieverfahren zur Herstellung von Quantenpunkten verbunden ist, zieht einen hohen experimentellen Aufwand bei den Kühlverfahren mit sich und macht derzeit den weiten Einsatz der SET-Bauteile, der in vielen Bereichen der Technik möglich wäre (z. B. als leistungsarme kompakte Einzelelektronen-Transistoren oder Elektrometer, die den Bruchteil einer Elementarladung registrieren), unattraktiv. Doch die Forderung nach tiefen Temperaturen ist noch von einer weiteren störenden Erscheinung begleitet: Die meisten Metalle, die letztendlich den Kontakt zu der Außenwelt (den Meßgeräten) herstellen oder aus denen die Quantenpunkte aufgebaut sind, werden bei tiefen Temperaturen supraleitend, wodurch bei extrem dünnen Tunnelbarrieren der Lokalisationseffekt nicht mehr aufrechtzuerhalten ist (Josephson-Effekt). Man benötigt daher bei Tieftemperaturmessungen oft zusätzlich starke magnetische Felder, um die Supraleitung zu zerstören. Weitere experimentelle Schwierigkeiten ergeben sich bei der Herstellung von möglichst hohen Tunnelwiderständen (Tunnelbarrieren), die für ein stabiles Betriebsverhalten von SET-Bauteilen gegenüber quantenmechanischen Fluktuationen eine der wichtigsten Voraussetzungen sind.

Aufgrund dieser experimentellen Schwierigkeiten sind die weltweiten Bemühungen um die Entwicklung von SET-Bauteilen, die auch bei Raumtemperatur ihren Einzelelektronen-Charakter nicht verlieren und sich stabil gegen äußere Umgebungseinflüsse verhalten, entsprechend groß. Zur Vermeidung der schwierigen und fehleranfälligen Maskierungstechniken konventioneller Lithographieverfahren sind daher neue Herstellungsverfahren gefragt, wie sie die Elektronenstrahlinduzierte Deposition bieten kann. Die nachfolgenden Kapitel beschreiben die experimentellen Ergebnisse auf diesem hier beschrittenen Weg sowie das theoretische Modell, das für den Transportmechanismus die „Orthodoxe Theorie“ der Quantenpunkte zugrundelegt, in der die sogenannte „Coulomb-Blockade“ das zentrale Thema ist. Darauf basierend wurden Monte-Carlo-Simulationen

durchgeführt, die eine qualitative Interpretation der untersuchten Diskretisierungseffekte ermöglichen (Kap. 4.4.4). Die hierbei gewonnenen Erkenntnisse gestatten es, die gemessenen Phänomene auf zwei physikalische Grundprinzipien zurückzuführen: die Ausbildung von Einfang-Zuständen („Traps“) an Störstellen der Deponate und den Mechanismus des negativen differentiellen Widerstandes (Negative Differential Resistance, NDR, Kap. 4.4.3). In Kap. 4.4.5 findet schließlich eine Diskussion der Ergebnisse für die Nutzbarmachung des elektronenstrahlinduzierten Verfahrens zur Herstellung von Quantenpunkten statt, die in diesem Kontext wegen ihren makroskopischen Abmessungen als Über-SET-Bauteile bezeichnet wurden. Denn in ihnen kommt das Konzept zum Tragen, das für die diskretisierten Raumtemperaturerscheinungen in den I/U -Kennlinien verantwortlich ist: der Ladungstransport in einem metallorganischen Verbundmaterial aus dielektrischer Matrix mit darin eingebetteten Nanokristalliten, die jeder für sich perfekte Quantenpunkte im Sinne der Orthodoxen Theorie darstellen. Doch zuvor werden in den nächsten Kapiteln die Grundlagen der Orthodoxen Theorie sowie die verschiedenen Störeinflüsse auf die Coulomb-Blockade ein wenig ausführlicher betrachtet, wie etwa die thermische Verschmierung bei erhöhten Temperaturen, quantenmechanische Fluktuationen (Quanten-Rauschen), die zum unerwünschten Co-Tunneln führen, oder aber der Einfluß von Hintergrundladungen, wie sie z. B. durch Störstellen entstehen können. Diese Überlegungen liefern auch die mathematisch-physikalische Grundlage für die durchgeführten Monte-Carlo-Simulationen.

4.1 Einführung und Motivation

1951 berichtete Gorter erstmalig in Untersuchungen an dünnen granularen Filmen von einem Effekt, bei dem unter tiefen Temperaturen und bestimmten Konditionen ein überraschender Abfall in der elektrischen Leitfähigkeit der Schichten eintrat [43]. Die Unterdrückung der Leitfähigkeit, die insbesondere bei niedrigen Spannungen besonders ausgeprägt war, interpretierte Gorter mit einem Aufladen der Körner durch einzelne Elektronen, ähnlich wie im Millikan-Tröpfchenversuch. Dies dürfte wohl als der Beginn der *Einzel-Elektronen-Physik* bezeichnet werden, denn an den elementaren Prinzipien hat sich im Laufe der nachfolgenden Entwicklungen und Untersuchungen bis heute nichts Wesentliches geändert. Die Erforschung granularer metallischer Schichten ist seitdem mit großem Eifer theoretisch und experimentell (zumeist im Tieftemperaturbereich zwischen 4.2 K und einigen mK) weiter verfolgt worden, darunter wesentlich von Neugebauer und Webb [44], Zeller [45], Lambe [46], Barner [47]

und Ruggiero [48]. Ihre große Popularität haben die SET-Phänomene aber erst in den 80er Jahren durch die Entwicklung der unter dem heutigen Namen geläufigen „Orthodoxen Theorie“ von Averin und Likharev [49] errungen, in der die maßgeblichen Erscheinungen erstmals als kohärente Tunnelvorgänge beschrieben wurden. Der Name „Quantum-Dot“ oder „Quantenpunkt“ entstand bald daraufhin in einer bildhaften Analogie zu den Atomen, bei denen eine wohldefinierte Anzahl von Elektronen mit diskreten Energiezuständen in einem kleinen Raumbereich, dem „Dot“, eingefangen sind. Das Wesentliche an diesen Strukturen ist die Kleinheit ihrer Kapazitäten C . Diese ist in der Regel durch die Kleinheit der Strukturen bedingt. Die elektrostatische Aufladung der Nano-Kondensatoren geht mit einer zur Kapazität umgekehrt proportionalen Energieänderung $e^2/2C$ einher. Hierfür wird eine Mindestspannung $V_c = e/2C$ zur Überwindung benötigt, die „Coulomb-Blockade“ genannt wird (vgl. Abb. 4.1).

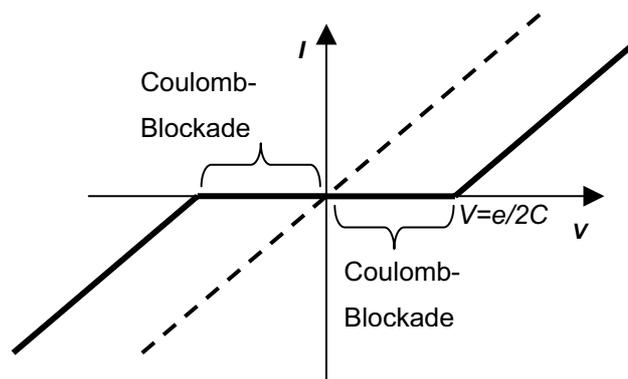


Abb. 4.1: I/U -Kennlinie eines Quantenpunktes mit (durchgezogen) und ohne (gestrichelt) Coulomb-Blockade.

Im Normalfall werden hierzu tiefe Temperaturen mit entsprechendem experimentellem Aufwand bei den Kühlverfahren benötigt, was aber einen weiteren unerwünschten Nebeneffekt hat: Die meisten Metalle, die für die Quantenpunkte als Kontaktierungsmaterial für die elektrische Meßvorrichtung zwischen den Tunnelbarrieren dienen, werden bei tiefen Temperaturen supraleitend. Bei extrem dünnen Tunnelbarrieren (< 2 nm) ist dann zusätzlich der Tunnelstrom von Cooper-Paaren zu berücksichtigen (Josephson-Effekt), was die Nutzarmachung der SET-Effekte erschwert. Man benötigt daher bei Tieftemperaturmessungen zusätzliche starke Magnetfelder, um die Supraleitung zu zerstören. Eine der weiteren wesentlichen Hauptannahmen der Orthodoxen Theorie ist das Gebot der Lokalisierung der Elektronen auf dem Quantenpunkt, was eine ausreichend lange

Lebensdauer der Quantenpunkt-Zustände notwendig macht und damit möglichst hohe Tunnelwiderstände erfordert.

Mit gängigen Fabrikationsmethoden können durch unterschiedlich ausgefeilte Maskierungs- und Bedampfungsverfahren Quantenpunkte mit Abmessungen zwischen 20 nm x 20 nm und 100 nm x 100 nm, in Einzelfällen auch mit Dimensionen unterhalb 15 nm relativ routinemäßig als sogenannte SET-Bauteile (Transistoren, Elektrometer usw.) hergestellt werden. Damit lassen sich Coulomb-Blockade-Energien zwischen einigen μeV und mehreren meV erzielen. In den nachfolgenden beiden Abbildungen sind zwei typische Anordnungen von Quantenpunkten gezeigt, die beide nach demselben Prinzip funktionieren. Abb. 4.2 zeigt einen sogenannten „lateralen Quantenpunkt“, bei dem durch Anlegen eines negativen Potentials (V_G) an die fünf metallischen „Elektrodenfinger“ (die oberhalb des Quantenpunktes angeordnet sind) das Elektronengas auf dem „Dot“ „zusammengequetscht“ wird und unterhalb der Elektroden ein Elektronengas mit eingeschränkter Bewegungsrichtung in der dritten (vertikalen) Raumdimension formt.

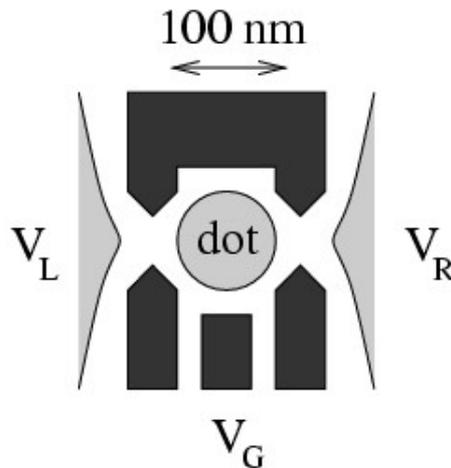


Abb. 4.2: Lateraler Quantenpunkt. Die über dem Quantenpunkt liegenden fünf Metallelektroden liegen auf negativem Potential und schränken die Bewegung der Elektronen in der dritten (vertikalen) Raumrichtung ein.

Bei der *vertikalen* Form von Quantenpunkten (Abb. 4.3) ist in einer Halbleiter-Heterostruktur der Quantenpunkt aus *GaAs* durch sehr dünne (typischerweise nur einige nm dicke) Tunnelbarrieren aus *AlAs* oberhalb und unterhalb der Elektroden getrennt.

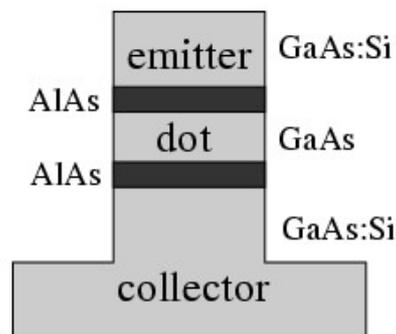


Abb. 4.3: Vertikaler Quantenpunkt mit einer Halbleiter-Heterostruktur.

SET-Bauteile, die bei Raumtemperatur funktionieren sollen, erfordern in Abhängigkeit von dem Material, aus dem sie gefertigt werden, Abmessungen zwischen 2 nm (metallische Quantenpunkte) und 12 nm (Halbleiterquantenpunkte) sowie eine hohe Umgebungsimpedanz, um gegenüber quantenmechanischen Fluktuationen geschützt zu sein. Die Herstellungsverfahren sind in der Regel Mehrprozeßverfahren und erfordern je nach Komplexität der Strukturen eine mehr oder weniger große Anzahl von Einzelschritten. Vielversprechende Ansätze für die Raumtemperatur-SET-Physik finden sich gerade in jüngster Zeit in den selbstorganisierten Nanostrukturen, bei denen aufgewachsene metallische Körner, oft aus *Au* oder *Ag*, zusammen mit der Spitze eines STMs (Scanning Tunneling Microscope) als Tunnelkontakte betrieben werden. Die Größe der Cluster liegt meist unterhalb von 2 nm, so daß deutliche SET-Effekte bei Raumtemperatur mit Coulomb-Blockadespannungen zwischen 130 meV und 180 meV in Erscheinung treten [50], [51], [52]. Aber auch die STMs selbst können für den Fabrikationsprozeß von Raumtemperatur-SET-Bauteilen eingesetzt werden. Bei Matsumoto [53] findet man ein Verfahren, bei dem die Spitze eines STMs genutzt wird, um, als Kathode wirkend, eine *Ti*-Oberfläche innerhalb eines kleinen Bereiches von ca. 30 x 30 nm² zu oxidieren und damit eine kleine isolierte Insel zu formen. Diese zeigten nach Matsumoto bei Raumtemperatur ausgeprägte Coulomb-Stufen mit einer Periode von ca. 150 meV. In einigen anderen Fällen wird von neuen Maskierungs- und Oxidationsverfahren berichtet, mit denen sich in Kombination mit der Elektronenstrahlolithographie kleine Kapazitäten mit Coulomb-Blockadespannungen zwischen 100 meV und 180 meV erreichen lassen [54]. Im Vergleich dazu liegt die der Coulomb-Blockade entgegenwirkende Raumtemperaturenergie bei $kT \approx 26$ meV. Die Bemühungen, die Einzelelektronen-Elektronik bei Raumtemperatur betreiben zu können, zeigen vor allem, daß es oft gar nicht so schwierig

ist, kleinste Strukturen herzustellen, sondern daß der Kontakt mit der Umwelt (der Meßprozeß selber) die SET-Eigenschaften zerstört. Denn die Kopplung von nanoskopischen Strukturen an makroskopische dissipative Systeme wie z. B. Elektroden einer Meßvorrichtung erfordert vor allem eine „Abschottung“ des Quantenpunktes gegen quantenmechanische Fluktuationen, was im allgemeinen Fall von elektromagnetischen Wechselfeldern nur durch eine hohe Impedanzumgebung (hohe Tunnelwiderstände) erreicht werden kann. Insgesamt betrachtet, steht die Raumtemperatur-SET-Physik noch am Anfang, da die genutzten Herstellungs- und Nachweisverfahren entweder, wie im Falle der STM-Möglichkeiten, mit hohem Aufwand und Laborbedingungen verbunden sind oder, wie bei der Ti-Oxidationsherstellung, noch zu langsam arbeiten.

Zur Überwindung dieser Problematik zielt diese Arbeit darauf hin, die Chancen der Elektronenstrahlinduzierten Deposition zur Herstellung von Raumtemperatur-SET-Bauteilen zu nutzen. Zwei Gründe sprechen hierfür: Zum einen ist der Lithographieprozeß in einem einzigen Schritt (der Deposition) durchgeführt. Zum anderen liegt die Eignung in der inneren nanokristallinen Struktur der Deponate begründet: Der Transportmechanismus wird durch Tunneleffekte zwischen metallischen, dielektrisch weitgehend voneinander isolierten Nanokristalliten mit Durchmessern von 1 nm bis 2.5 nm bestimmt. Diese sind im Sinne der Orthodoxen Theorie fast „ideale“ Quantenpunkte, die die beiden Hauptforderungen der Theorie nach geringen Abmessungen (Strukturgrößen) und hoher Umgebungsimpedanz gleichzeitig erfüllen.

4.2 Die Orthodoxe Theorie der Coulomb-Blockade in gekoppelten Systemen

Der einfache Tunnelkontakt (*Single Tunnel Junction*) stellt in der Einzelelektronen-Elektronik die elementare Einheit dar, aus der alle anderen SET-Bauteile zusammengesetzt werden. Das genaue Verständnis der physikalischen Gesetze im Tunnelkontakt ist daher eine der Grundvoraussetzungen, um die komplexeren Vorgänge in den (später behandelten) vielschichtigeren Mehrtunnelkontaktsystemen richtig zu beschreiben. Beispiele für solche Systeme sind der SET-Transistor und Tunnelkontakt-Netzwerke mit ihren Ladungssolitonenercheinungen (vgl. Anhang). Vorher wird es aber nötig sein, davon losgelöst einige allgemeingültige Aspekte zum Tunnelvorgang, die Darstellung der Einzelelektronen-Energiezustände durch Coulomb-Wechselwirkungen und den statistischen Prozeß des

Tunnelns unabhängig von einer bautechnischen Realisierung etwas näher zu betrachten. Diese allgemeinen Überlegungen sind unter dem Oberbegriff „Orthodoxe Theorie“ bekannt und zusammengefaßt.

4.2.1 Grundlagen der Orthodoxen Theorie: Der Quantenpunkt

Prinzipiell unterscheidet sich ein „Quantenpunkt“ (*Quantum Dot*) nicht von einem gewöhnlichen Kugelkondensator: Beide nehmen stets eine *diskrete* Anzahl von Ladungen als Vielfache der Elementarladung e auf, und beide können durch Influenzladungen¹ zusätzlich *kontinuierlich* polarisiert werden. Sowohl im Quantenpunkt als auch im Kugelkondensator verhindert schließlich die Repulsion der Elektronen untereinander eine beliebig hohe Aufladung (Ladungskompression). Der markante Unterschied zwischen beiden dürfte wohl aber in der Tatsache liegen, daß auf dem Quantenpunkt eine wesentlich kleinere, sogar abzählbare Anzahl von Elektronen Platz findet. In Abb. 4.4 ist das Energieschema eines Quantenpunktes dargestellt: Links- und rechtsseitig ist der Quantenpunkt durch metallische Elektroden mit den Fermienergien E_{F1} und E_{F2} über Tunnelbarrieren mit der Außenwelt kontaktiert.

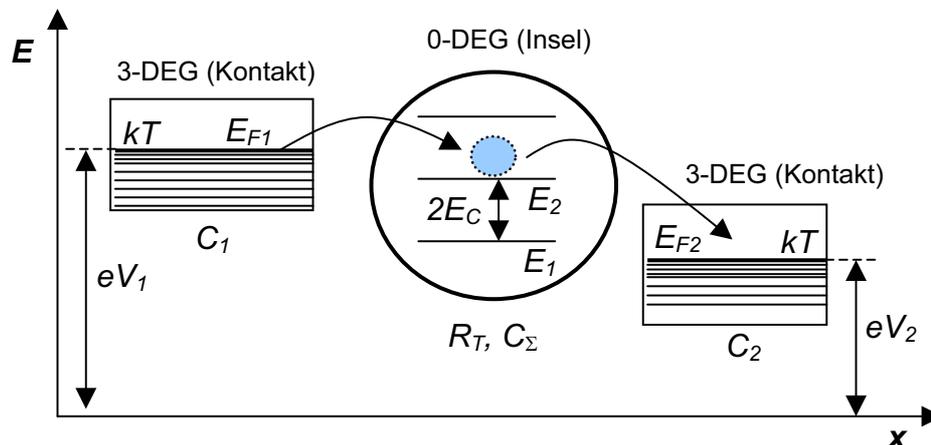


Abb. 4.4: Energieschema eines Quantenpunktes zwischen metallischen Kontakten.

Die Tunnelbarrieren sind vollständig durch den Tunnelwiderstand R_T und die Gesamtkapazität C_Σ (Summe aller parallel wirkenden Teilkapazitäten aus linkem und

¹ Oder auch durch „Polarisationsladung“, die durch die Verschiebung der Elektronen gegenüber den positiven Gitterionen entsteht.

rechtem Kontakt: $C_\Sigma = C_1 + C_2$) zwischen Quantenpunkt und den beiden äußeren Kontakten bestimmt. Auf das System wirkt von überallher die Raumtemperaturrenergie kT . Interessant sind in dem Zusammenhang die Energiezustände, die für eine Elektronenaufnahme zur Verfügung stehen. Diese Zustände stellen eine Art „Brücke“ oder „Insel“ dar, um den Transport von Elektronen zwischen Tunnelkontakten zu ermöglichen, der wie im in Abb. 4.4 gezeigten Fall nämlich von der linken Elektrode über den Quantenpunkt (als „Überführung“) wieder auf die rechte Elektrode erfolgt. Die Orthodoxe Theorie macht zu der Besetzung dieser Zustände zwei wesentliche Aussagen:

1. Um die Insel mit *einem* Elektron aufzuladen, ist die Ladungsenergie $E_C = e^2 / 2C_\Sigma$ erforderlich, die normalerweise von der Spannungsquelle bereitgestellt wird. Solange die Spannung unterhalb eines Schwellwertes $V_C = e / C_\Sigma$ liegt, kann kein Elektron auf die Insel tunneln. Dieses Verhalten ist als Coulomb-Blockade und V_C als Blockade-Spannung bekannt. Neben der Spannungsquelle stellt aber auch die ständig präsente thermische Energie kT eine Energiequelle dar, die den Tunnelvorgang anregen kann, jedoch wesentlich schwieriger zu kontrollieren ist als die Spannungsquelle. Man fordert daher für die sichere Beobachtbarkeit von Einzelelektroneneffekten als eines der Hauptkriterien der Orthodoxen Theorie, daß die Ladungs-(oder Coulomb-)Energie wesentlich stärker ausgeprägt sein muß als die Temperaturenergie:

$$E_C = e^2 / 2C_\Sigma \gg kT \quad (4-1)$$

Jedes zusätzliche Elektron kostet dieselbe elektrostatische Energie, so daß sich für das Energieschema des Quantenpunktes die in Abb. 4.4 dargestellte Energieleiter mit äquidistanten Abständen¹ ergibt.

2. Die Lebensdauer eines Elektrons auf der Insel ist mit deren Kapazität C_Σ und Tunnelwiderstand R_T durch die Entladungszeit $\tau = R_T C_\Sigma$ bestimmt. Diese wird auch als „Tunnelzeit“ für einen Tunnelvorgang interpretiert. Die zweite Hauptbedingung der Orthodoxen Theorie fordert, daß die Lebensdauer des Elektrons lang genug sein muß, um überhaupt von einer Lokalisation der Elektronen auf der Insel oder gemeinhin von

¹ Dies ist eine Näherung. Man muß genaugenommen noch die Energieniveauseparation durch Quantum-Size-Effekte berücksichtigen, die i. a. zu nichtäquidistanten Abständen führen (Kap. 4.2.4).

Einzelelektronen-Elektronik sprechen zu können. Die Lokalisationszeit ist durch die Heisenbergsche Unschärferelation zu $\Delta E \tau > h$ gegeben. Aus $E_C \gg \Delta E$ folgt dann als zweite Bedingung (R_K : v.-Klitzing-Konstante):

$$\tau \gg h/E_C \quad \text{oder} \quad R_T \gg h/e^2 = R_K \approx 25.8 \text{ k}\Omega \quad (4-2)$$

Die erste der beiden Bedingungen (4-1) stellt die Resistenz des Quantenpunktes gegen thermische Fluktuationen und die zweite (4-2) die Resistenz gegen Quantenfluktuationen sicher. In Kap. 4.2.4 wird darauf im Zusammenhang mit dem Co-Tunneln näher eingegangen werden. Umgekehrt kann die Beziehung (4-2) dazu verwendet werden, um die Tunnelrate Γ , die Anzahl der Tunnelvorgänge pro Zeit, zu bestimmen:

$$\Gamma = 1/\tau = 1/R_T C_\Sigma = V/eR_T \quad (4-3)$$

(In Kap. 4.2.3 wird für diese Tunnelraten mit Hilfe der Goldenen Regel ein speziellerer Ausdruck hergeleitet werden.) Die Bedingungen der Glgn. (4-1) und (4-2) können auf unterschiedliche Weisen erreicht werden: Die Resistenz gegen thermische Störungen wird in der Regel durch die Herstellung von Strukturen mit kleinsten Kapazitäten ermöglicht. Dies bedeutet, daß, um SET-Effekte beispielsweise bei Stickstoff-Temperaturen beobachten zu können, die Kapazitäten sehr viel kleiner als 10 aF und bei Raumtemperatur sehr viel kleiner als 3 aF sein müssen. Kleine Kapazitäten gehen meist mit geringen Abmessungen des Quantenpunktes einher. Aber auch mit einer kleineren effektiven Elektronenmasse des Materials bzw. einer kleineren Dielektrizitätskonstante ist ein Spielraum für die Ausbildung einer Coulomb-Blockade vorhanden, weswegen in der technischen Realisierung häufiger Quantenpunkte aus Halbleitermaterialien als aus Metallen verwendet werden (Halbleitermaterialien erlauben größere Strukturen bei der Fertigung von Quantenobjekten).

Die Bedingung (4-2) könnte man auch als eine Art Schutz vor dem „Wegdiffundieren“ des Elektrons aus dem Quantenpunkt bezeichnen. Als direkte Folge der Heisenbergschen Unschärferelation ist sie im quantenmechanischen Sinne ein Maß für die Lokalisationslänge oder Lokalisationszeit des Elektrons. Ist diese Lokalisation nicht oder nicht ausreichend sichergestellt, so liegt metallische bzw. Ohmsche Leitung vor. Konsequenterweise stellt Glg. (4-2) sicher, daß sich der Tunnelkontakt in einer Umgebung befindet, die hochohmig bzw. im quantenmechanischen Sinne „opaque“ genug ist, um die wohldefinierte Anzahl der auf der

Insel befindlichen Ladungen aufrechtzuerhalten. Dies wird durch möglichst hohe Impedanzumgebungen oder große Tunnelwiderstände erreicht.

Zusammenfassend sei zu der Gültigkeit der Annahmen bemerkt, daß Tunnelprozesse innerhalb der Orthodoxen Theorie immer sequentielle Tunnelvorgänge sind, die sich zeitlich nicht überschneiden dürfen, was durch die Heisenbergsche Unschärferelation zum Ausdruck kommt. Die Orthodoxe Theorie ist daher in dieser Form allein zu „schwach“, um die Fülle aller Tunnelerscheinungen angemessen zu beschreiben, die sich im Zusammenhang mit Einzel-Elektronen-Phänomenen ergeben. Das Co-Tunneln ist ein Beispiel hierfür, bei dem zwei oder mehr Elektronen kohärent am Tunnelprozeß beteiligt sein können. Aber auch zusätzliche Energieniveau-Separationen, wie etwa durch „*Quantum-Size-Effekte*“, die bei extrem kleinen Strukturen entsprechende Anpassungen des Modells notwendig machen, werden in der Orthodoxen Theorie nicht berücksichtigt. Diese Korrekturen werden daher in Kap. 4.2.4 separat betrachtet.

4.2.2 Der einfache Tunnelkontakt

Der im vorangegangenen Abschnitt behandelte Quantenpunkt ist – streng genommen – nicht die kleinste bautechnische Einheit, unter der sich Einzelelektronenphänomene erzeugen lassen. Betrachtet man in Abb. 4.4 z. B. nur den linken (zu tunnelnden) Stromzweig (linker Kontakt 1-Insel), so läßt sich daraus der einfache Tunnelkontakt ableiten. Sein genaues Verständnis ist essentiell für die gesamte Theorie der Coulomb-Blockade, da sich die meisten anderen Bauteile, wie z. B. der SET-Transistor (Kap. 4.2.5), aus ihm zusammensetzen lassen. Der einfache Tunnelkontakt besteht, wie in Abb. 4.5 a) gezeigt, aus einer sehr kleinen, dünnen, isolierenden Tunnelbarriere und zwei ebenfalls kleinen, links- und rechtseitig angeordneten leitenden Elektroden¹. Das Ersatzschaltbild dieser Anordnung setzt sich, wie in Abb. 4.5 b) illustriert, aus einer Parallelschaltung von Tunnelwiderstand R_T und Kapazität C zusammen.

¹ Die laterale Dimension bestimmt i. a. die Kapazität des Tunnelkontaktes, die man möglichst klein halten möchte.

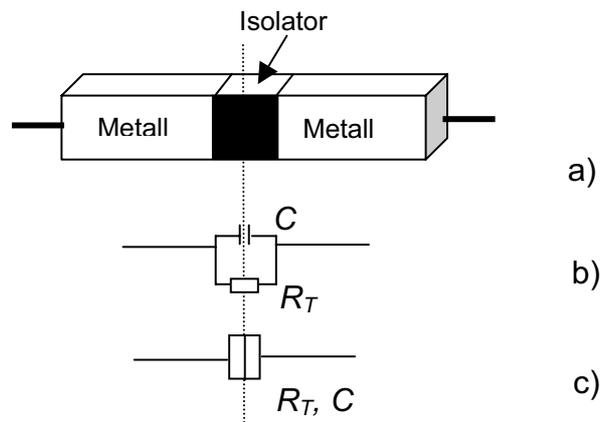


Abb. 4.5: Der Tunnelkontakt: a) schematischer Aufbau, b) Ersatzschaltbild als Parallelschaltung von Kapazität und Tunnelwiderstand, c) elektronisches Symbol.

Der Tunnelkontakt wird entweder im spannungs- oder stromkonstanten Modus betrieben. In Abhängigkeit davon ergeben sich zwei unterschiedliche Betriebseigenschaften:

i) Spannungstabilisierter Betrieb

Um eine vorgegebene Spannung konstant zu halten, wird von der Spannungsquelle der elektrische Strom geregelt. Ein Strom kann tatsächlich nur dann fließen, wenn die „freie Energie“ (vgl. Kap. 4.2.3, Glg. (4-9)) positiv (oder wenigstens Null) wird, was nach Glg. (4-9) ab der Grenzspannung $V_s \geq e/2C$ zur Überwindung der *Coulomb-Blockade* erfüllt ist.

ii) Stromstabilisierter Betrieb

Um im stromstabilisierten Betrieb einen vorgegebenen Strom konstant zu halten, wird von der Stromquelle die elektrische Spannung geregelt. Es ergeben sich bei diesem Betrieb die in Abb. 4.6 gezeigten (dimensionslos aufgetragenen) sägezahnförmigen Oszillationen über der Zeit. Diese Schwingungen sind auch unter dem Namen *Coulomb-Oszillationen* bekannt. Sie entstehen folgendermaßen: Um den Strom aufrecht zu erhalten, wird die Stromquelle ihre Spannung (entgegen der Coulomb-Blockade) anheben müssen und dabei gleichzeitig die beiden Metallelektroden des Tunnelkontaktes kontinuierlich polarisieren. Zwischen den beiden Kontakten steigt die induzierte Ladung Q zunächst linear mit der Zeit an: $dQ/dt = I = const.$ Dies hat den in Abb. 4.6 gezeigten linearen Anstieg der Spannungsrelation bis zu 0.5 zur Folge. Sobald die Influenzladung den Grenzwert $|Q| \geq e/2$ (oder die Vorspannung die Coulomb-Blockade-Spannung $V = e/2C$) erreicht hat, wird die

freie Energie (Glg. (4-9)) positiv, so daß exakt ein Elektron durch den Kontakt tunneln kann. Unmittelbar danach fehlt dann, je nach Stromrichtung, z. B. auf der linken Elektrode die Ladung e , so daß, dazu korrespondierend, die Spannung rapide ebenfalls um diesen Betrag abfällt und negativ wird. Gleichzeitig ist auch die Tunnelwahrscheinlichkeit¹ insgesamt abgesenkt, so daß die Stromquelle den Kontakt erst wieder erneut aufladen muß, bis ein weiteres Elektron den Kontakt passieren kann. Diese Tunnelereignisse laufen periodisch in der Zeit ab und nicht stochastisch, wie es nach der Goldenen Regel der Fall wäre, wenn der Tunnelkontakt (ohne eine externe einwirkende Stromquelle) sich selbst überlassen wäre; daher spricht man hier auch von einem *zeitkorrelierten* Einzel-Elektronen-Tunnelvorgang.

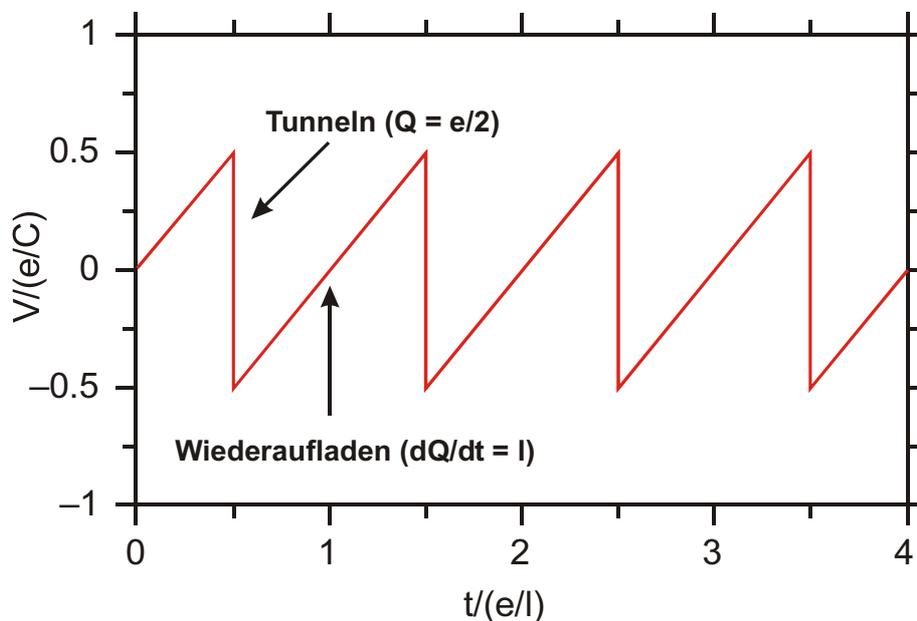


Abb. 4.6: Coulomb-Oszillationen eines Tunnelkontaktes im stromstabilisierten Betrieb ($I \ll e/RC$).

Das Zeitintervall zwischen zwei Tunnelereignissen (die Periode der Oszillationen) ist aufgrund der Ladungserhaltung durch $\Delta t = e/(dQ/dt) = e/I$ gegeben, woraus für die Periode eine Frequenz von $f_{SET} = I/e$ folgt².

¹ Die Tunnelwahrscheinlichkeit kann auch für den einfachen Tunnelkontakt durch die Änderung der freien Energie vor und nach dem Tunneln berechnet werden (Glg. (4-9)).

² Die Coulomb-Oszillationen sind das Analogon zum AC-Josephson-Effekt, bei dem das Anlegen einer konstanten Spannung an ein sehr dünnes Supraleiter-Tunnelelement einen oszillierenden Strom bewirkt.

4.2.3 Der statistische Prozeß des Tunnelns

Ein wesentlicher Erfolg der Orthodoxen Theorie ist die Aussage, die sie über die zu erwartende Tunnelrate $\Gamma = 1/\tau$ bei kleinsten Tunnelbarrieren ermöglicht. In Kap. 4.4.4 werden für die Interpretation von Meßdaten Ergebnisse von Monte-Carlo-Simulationen verwendet, in denen Tunnelvorgänge als statistische Prozesse beschrieben werden und die daher eine gute Kenntnis über die Tunnelraten sowie die Gesetzmäßigkeiten, denen sie unterliegen, erfordern. Ausgangspunkt für die Berechnung der Tunnelrate in einem Tunnelkontakt ist *Fermis Goldene Regel*, die aus der Störungstheorie 1. Ordnung folgt und die Transmissionswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit (die Tunnelrate) von einem Zustand i zu einem anderen Zustand f beschreibt (vgl. z. B. [55], S. 183):

$$\Gamma_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |T_{i \rightarrow f}|^2 \delta(E_i - E_f - \Delta F) \quad (4-4)$$

wobei δ die Diracsche Deltafunktion und $\Delta F = F_i - F_f$ die Änderung der freien Energie (= Änderung der elektrostatischen Energie des Systems durch den Tunnelprozeß, vgl. Glg. (4-9)) ist. $T_{i \rightarrow f}$ bezeichnet hier das Übergangsmatrixelement und kann auch als Transmissionswahrscheinlichkeit der Tunnelbarriere aufgefaßt werden. Die totale Tunnelrate des Systems ergibt sich durch Summation über alle Tunnelvorgänge für alle denkbaren Anfangszustände i in alle möglichen Endzustände f :

$$\Gamma(\Delta F) = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_i \sum_f |T_{i \rightarrow f}|^2 f(E_i) (1 - f(E_f)) \delta(E_i - E_f - \Delta F) \quad (4-5)$$

$f(E_i)$ wird hierbei als „Wichtungsfaktor“ für die Besetzungswahrscheinlichkeiten der Energiezustände E_i eingeführt und kann später mit der Fermi-Dirac-Verteilung gleichgesetzt werden. Durch Einführung der Zustandsdichte $D(E)$ läßt sich die Doppelsumme in Glg. (4-5) in eine doppelte Integration überführen und durch zwei weitere Annahmen analytisch berechnen:

1. Für kleine Spannungen (oder ausreichend hohe Tunnelbarrieren) wird die Transmissionswahrscheinlichkeit für alle Übergänge $i \rightarrow f$ näherungsweise als konstant angenommen: $T_{i \rightarrow f} = T$.
2. Die Zustandsdichten werden im hier interessierenden Bereich ebenfalls als näherungsweise konstant betrachtet¹.

Mit diesen Vereinfachungen folgt für die Tunnelrate

$$\Gamma(\Delta F) = \frac{1}{R_T} \int_{E_L}^{\infty} dE f(E) (1 - f(E_f - \Delta F)) \quad \text{mit} \quad R_T = \frac{\hbar}{2\pi e^2 |T|^2 D_i D_f} \quad (4-6)$$

R_T ist der in Kap. 4.2.1 eingeführte Tunnelwiderstand, D_i bzw. D_f die Zustandsdichten des Systems vor und nach dem Tunnelereignis und E_L die Leitungsbandkante der Elektrode. Berücksichtigt man ferner, daß Elektronen als Fermionen im thermodynamischen Gleichgewicht durch die Fermi-Dirac-Verteilung $f(E_i) = (1 + e^{(E_i - E_F)/kT})^{-1}$ reguliert werden und daß die Fermi-Energie E_F sehr viel größer ist als die Leitungsbandkante E_L ($E_F \gg E_L$, näherungsweise zumindest in Metallen erfüllt), so folgt für die Tunnelrate eines einzelnen Tunnelkontaktes eines der Hauptergebnisse der Orthodoxen Theorie [56]:

$$\Gamma(\Delta F) = \frac{\Delta F}{e^2 R_T (1 - e^{-\Delta F/kT})} \quad \text{für} \quad \Delta F > 0 \quad (4-7)$$

Diese Beziehung ist strenggenommen nur in Systemen gültig, bei denen die Zustandsdichte in der Umgebung der Fermi-Energie konstant ist, wie dies näherungsweise bei vielen Metallen der Fall ist. Den Beitrag zum elektrischen Strom kann man aus den Tunnelraten und den Ladungen q berechnen zu

$$I = \Gamma \cdot q = U / R_T \quad (4-8)$$

Die Bestimmung der Differenz der freien Energie ΔF erfolgt durch die Berücksichtigung der elektrostatischen Energieänderung vor und nach dem Tunnelprozeß und wird normalerweise

¹ Dies ist z. B. in Metallen der Fall.

von einer externen Spannungsquelle V durch Aufprägung einer kontinuierlichen Influenzladung $Q = CV$ aufgebracht¹ [81]:

$$\Delta F = F_i - F_f = \frac{Q^2}{2C} - \frac{(Q-e)^2}{2C} = e \left(V - \frac{e}{2C} \right) \geq 0 \quad (4-9)$$

Man kann aus Glg. (4-9) sofort eine fundamentale Eigenschaft der Einzelelektronen-Physik ableiten: Am absoluten Nullpunkt ($T = 0$ K) muß für einen Tunnelvorgang die Änderung der freien Energie positiv sein, da ansonsten die Tunnelrate negativ würde:

$$\Gamma(T = 0) = \begin{cases} 0 & \Delta F < 0 \\ \frac{\Delta F}{e^2 R_T} & \Delta F \geq 0 \end{cases} \quad (4-10)$$

Tunnelprozesse, die die freie Energie erhöhen, sind somit im Einklang mit dem 2. Hauptsatz der Thermodynamik nicht möglich. Der Grenzwert, bei dem ein Tunneln (gerade noch) erlaubt ist, ist erreicht, wenn die freie Energie gerade verschwindet $\Delta F = 0$. Dies ist in Glg. (4-9) bei der Grenzladung $Q = e/2$ oder bei der Schwellspannung $V_S = e/2C$ erfüllt, wobei letzteres mit der Coulomb-Blockade-Spannung identisch ist!

Tunnelprozesse lassen sich in der Master-Gleichung beschreiben, die als Bilanzgleichung die Übergangsraten der vorwärts ($i \rightarrow f$) und rückwärts ($f \rightarrow i$) tunnelnden Ladungen in einer effektiven zeitlichen Änderung der initialen Besetzungswahrscheinlichkeit P_i berücksichtigt. Für einen einzelnen Tunnelkontakt gilt im thermodynamischen Gleichgewicht [57]:

$$\frac{dP_i}{dt} = \sum_f (\Gamma_{fi} P_f - \Gamma_{if} P_i) = 0 \quad (4-11)$$

¹ Als „freie Energie“ ist hier, den zitierten Literaturstellen folgend, die elektrostatische Energie gemeint.

4.2.4 Jenseits der Orthodoxen Theorie: Co-Tunnel- und Quantum-Size-Effekte

Obwohl die Orthodoxe Theorie eine Vielzahl von Phänomenen in der Einzelelektronen-Elektronik erklären kann, bleiben jedoch einige „Randerscheinungen“ nicht berücksichtigt, die bei extrem kleinen Zustandsdichten oder sehr kleinen Objektabmessungen an Bedeutung gewinnen können. Wichtigste Beispiele hierfür sind das Co-Tunneln und sogenannte „Quantum-Size-Effekte“, wobei letztere zu einer zusätzlichen Separation der Energieniveaus führen. Im Falle des Co-Tunnelns dürfte im Modell der Orthodoxen Theorie, z. B. bei Spannungen oder Temperaturen unterhalb der Coulomb-Blockade, kein Strom fließen, was sich jedoch als experimentell nicht haltbar erwiesen hat. Beide Effekte, Co-Tunneln und Quantum-Size-Effekte, werden nun gesondert betrachtet:

a) Co-Tunneln (Makroskopisches Tunneln)

Das Co-Tunneln (oder „Makroskopische Tunneln“) wurde zum ersten Mal 1989 von Averin vorhergesagt [58] und bald darauf experimentell bestätigt [64]. Es beschreibt (als eine Folge von Heisenbergschen Quantenfluktuationen) das inelastische oder elastische Tunneln mehrerer Elektronen gleichzeitig durch unterschiedliche Barrieren als einen einzigen quantenmechanischen Prozeß. Im Mittel kann mit Hilfe des Co-Tunnel-Effektes selbst bei $T=0$ K und $V < V_{Coulomb}$ ein Strom fließen, der über einen sogenannten „virtuellen“ Zwischenzustand entsteht. Dieser Strom ist dem regulären „orthodoxen“ Tunnelstrom hinzuzuaddieren. Abb. 4.7 illustriert dies in den beiden Vorgängen des (a) inelastischen und (b) elastischen Co-Tunnelns. Normalerweise reicht die Energie eines Elektrons am Fermi-niveau E_{FI} bei niedrigen Temperaturen oder Spannungen unterhalb der Coulomb-Blockade nicht aus, um das Elektron vom linken Metall über beide Tunnelbarrieren und die Insel zu transferieren, so daß der Gesamtstrom I unterdrückt sein müßte.

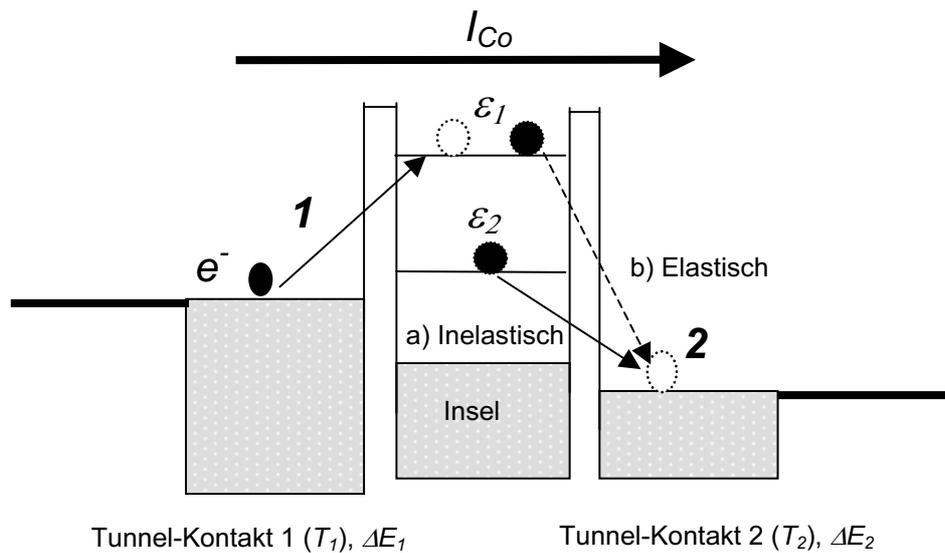


Abb. 4.7: Energieschema des inelastischen (a) und elastischen (b) Co-Tunnelns.

Aufgrund der Heisenbergschen Unschärferelation „entkommt“ aber das Elektron mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit der (linken) Metallelektrode und hält sich in einem verbotenen (virtuellen) Zwischenzustand auf der Insel (gestrichelter Kreis) auf. Verläßt währenddessen ein beliebiges anderes Elektron die Insel (in der Abbildung in Richtung rechte Elektrode), so spricht man von inelastischem Co-Tunneln, wenn die Energieniveaus des virtuellen Zwischenzustandes und des zweiten Elektrons unterschiedlich sind ($\epsilon_1 \neq \epsilon_2$). Diese Kombination aus dem Elektron, das auf die Insel zutunnelt, und dem Loch, das entsteht, wenn ein anderes Elektron die Insel verläßt, resultiert in einer Elektron-Loch-Paar-Anregung auf der Insel. Von elastischem Co-Tunneln spricht man hingegen, wenn die Energieniveaus des virtuellen Zwischenzustandes und des zweiten Elektrons identisch sind ($\epsilon_1 = \epsilon_2$). Eine Elektron-Loch-Paar-Anregung findet hier nicht statt. Die Bezeichnungen „inelastisch“ und „elastisch“ rühren daher, daß das inelastische Co-Tunneln ein inkohärenter Tunnelprozeß ist (die Elektronen tunneln unabhängig voneinander), während das elastische Co-Tunneln als kohärenter Vorgang verläuft (es handelt sich hier beim hin- u. wegtunnelnden Elektron rein formell um dasselbe Teilchen).

Obwohl das Co-Tunneln ein seltener Prozeß ist, stellt es eine der häufigsten Störungen für die Beobachtbarkeit von SET-Erscheinungen dar, da es in Systemen mit niedrigen Zustandsdichten oder kleinen Spannungen auch dann einen integralen, elektrisch meßbaren Strom I_{Co} bewirkt, der durch die Coulomb-Blockade verhindert werden müßte. Durch diesen

zusätzlichen Strom erscheint die Coulomb-Blockade aufgeweicht oder bei sehr tiefen Temperaturen und kleinen Spannungen sogar völlig zerstört. Maßgeblich und charakteristisch für das Auftreten des Co-Tunnelns ist, daß die Anzahl der Elektronen auf der Insel vor und nach dem Tunneln identisch ist. Die Tunnelraten des inelastischen Co-Tunnelns können aus störungstheoretischen Berechnungen höherer Ordnungen bestimmt werden. Für einen Doppelkontakt (eine Hintereinanderreihung zweier Tunnelbarrieren, getrennt durch eine Insel) ergibt sich in 2. Ordnung die Tunnelrate aus Fermis Goldener Regel zu [58], [59]:

$$\Gamma_{Co}(1 \rightarrow 2) = \frac{2\pi}{\hbar} T_1^2 T_2^2 \left(\frac{1}{\Delta E_1} + \frac{1}{\Delta E_2} \right)^2 \delta(E_i - E_f) \sim \frac{1}{R_{T1}} \frac{1}{R_{T2}} \quad (4-12)$$

wobei entsprechend den Bezeichnungen der Abb. 4.7 gilt:

T_1, T_2 : Transmissionswahrscheinlichkeiten des 1. und 2. Tunnelkontaktes

$\Delta E_1, \Delta E_2$: Ladungsenergie-Änderungen (freie Energien) der Insel beim Tunneln durch den 1. bzw. 2. Tunnelkontakt (E_i, E_f : Anfangs- und Endzustand des gesamten Systems)

Glg. (4-12) verdeutlicht die Bedingungen, unter denen das Co-Tunneln bevorzugt auftritt bzw. wie es unterdrückt werden kann: Wegen $T^2 \sim 1/R_T$ sinken die Co-Tunnelraten mit größer werdenden Tunnelwiderständen. Man findet für die dabei entstehenden Ströme bei niedrigen Temperaturen ($kT \ll E_C$) und kleinen Vorspannungen V ($eV \ll E_C$) für das inelastische Co-Tunneln näherungsweise [59]:

$$I_{inel.} \approx \frac{\hbar}{12\pi e^2 R_{T1} R_{T2}} \left(\frac{1}{\Delta E_1} + \frac{1}{\Delta E_2} \right)^2 [(2\pi kT)^2 + (eV)^2] V \quad (4-13)$$

Der inelastische Co-Tunnel-Strom ist begrenzt und z. B. durch immer kleiner werdende Widerstände nicht beliebig steigerbar, da die Anzahl der verfügbaren Endzustände bei niedrigen Spannungen begrenzt ist. Sind alle diese Zustände besetzt, so verliert Glg. (4-13) ihre Gültigkeit. Im Vergleich zum inelastischen Tunneln bleibt das elastische Co-Tunneln ein weitaus selteneres Ereignis, da die Wahrscheinlichkeit, daß zwei beteiligte Elektronen dieselbe Energie besitzen, bei tiefen Temperaturen äußerst gering ist. Kriterien für das Dominieren des inelastischen oder elastischen Co-Tunnelns lassen sich aus einfachen Betrachtungen über die Zustandsdichten ableiten: Inelastische Co-Tunnel-Phänomene treten

stärker in Erscheinung, wenn die Zustandsdichten auf der Insel hoch bzw., was dem entspricht, die Abstände der Energiezustände klein gegenüber der Coulomb-Blockade-Energie sind. Dies ist näherungsweise in metallischen Systemen erfüllt. Umgekehrt dominiert in Systemen mit großen Energieabständen das elastische Co-Tunneln, da eine größere Anzahl von Elektronen auf eine kleine Menge von möglichen Energiezuständen verteilt werden muß; die Chancen für die Belegung von „gleichen Zuständen“¹ steigen damit ebenfalls. Notwendige und hinreichende Bedingungen für eine dominante Ausprägung des elastischen Co-Tunnelns lassen sich für alle Energieabstände Δ auf der Insel abschätzen, für die gilt [59]:

$$\Delta > \frac{1}{3} \left(\frac{1}{\Delta E_1} + \frac{1}{\Delta E_2} \right) [(2\pi kT)^2 + (eV)^2] \quad (4-14)$$

was z. B. für kleine Spannungen in Halbleitern erfüllt ist. Man findet dann für das elastische Co-Tunneln eine lineare Abhängigkeit von der anliegenden Spannung in der Form [59]:

$$I_{Elast} \approx \frac{\hbar \Delta}{4\pi e^2 R_{T1} R_{T2}} \left(\frac{1}{\Delta E_1} + \frac{1}{\Delta E_2} \right) V \quad (4-15)$$

Es sei darauf hingewiesen, daß das elastische Co-Tunneln außer in Halbleitern auch in metallischen Inseln von Bedeutung sein kann, nämlich dann, wenn deren räumliche Abmessungen so klein werden, daß sie in die Größenordnung der mittleren freien Weglänge der vergleichbaren Bulk-Materialien kommen; Quantum-Size-Effekte können hier die Abstände der Energieniveaus Δ derart vergrößern, daß der elastische Co-Tunnelstrom auch hier zum vorherrschenden Transportmechanismus wird. Sowohl das inelastische als auch das elastische Co-Tunneln wurden in verschiedenen Untersuchungen mit guten Übereinstimmungen dieser Gesetze, (4-13) bis (4-15), experimentell bestätigt [60], [61], [62], [63], [64]. Eine besondere Bedeutung kommt hierbei der Betrachtung von ganzen Tunnelkontakt-Netzwerken zu, bei denen eine Serie von Tunnelementen zu einem wechselwirkenden Netzwerk zusammengeschaltet sind. In diesem allgemeinen Fall sind in einem System mit N Tunnelkontakten Co-Tunnelprozesse N -ter Ordnung mit maximal N Elektronen beteiligt. Theoretische und experimentelle Studien an solchen Systemen zeigen als

¹ Unter Spin-Degeneration und Wahrung des Pauli-Prinzips

Verallgemeinerung von Glg. (4-12), daß die Tunnelraten sowohl für das inelastische als auch das elastische Co-Tunneln umgekehrt proportional zum Produkt der Tunnelwiderstände sind:

$$I_{Co} \sim \frac{1}{(R_T)^i} \quad (4-16)$$

wobei R_T den für alle Tunnelkontakte einheitlich angenommenen Tunnelwiderstand und der Exponent i die Anzahl der Tunnelkontakte in Serie bezeichnen [58]. Die Beiträge zum Co-Tunneln lassen sich somit auf eine zweite Weise auch durch langkettige Tunnelkontakt-Netzwerke unterdrücken! Glg. (4-16) hat mit diesen hervorhebenden Merkmalen weitreichende Konsequenzen auf den Entwurf von Tunnelkontakt-Netzwerken zur Stabilisierung der Coulomb-Blockade. Experimentelle Bestätigungen findet man z. B. in [64] und [65].

b) Quantum-Confinement-Size-Effekte

Die Orthodoxe Theorie geht von einem kontinuierlichen Energiespektrum mit näherungsweise äquidistanten Niveau-Abständen, der „Energieleiter“, aus (vgl. Abb. 4.4). Eine zusätzliche Separation der Energieabstände kann aber auch durch extrem kleine Abmessungen (< 2 nm bei Raumtemperatur) signifikant werden, nämlich dann, wenn die Elektronenwellenlängen in die Größenordnungen der Quantenpunkt-Objekte kommen. Diese Quantum-Size-Effekte sind eine unmittelbare Folge der sich aus der Schrödinger-Gleichung ergebenden Lösungen der Totalreflektion von Elektronenwellen an Grenzflächen. Das Problem kann mit quantenmechanischen „Hausmitteln“ als Bewegung eines Partikels unter dem Einfluß eines Potentials V beschrieben werden, dessen Form im Modell des Potentialtopfes durch unendlich hohe und unendlich breite oder aber endlich hohe und unendlich breite Potentialwände, mit flachem Verlauf dazwischen, angenähert wird. Zu einer ausführlichen Darstellung sei hier auf die einschlägige Literatur verwiesen. Die einfachste Näherung durch zwei unendlich hohe Potentialwände, zwischen denen die Elektronen-Wellen reflektiert werden, liefert, als nichttriviale Lösung, die diskreten Energie-Eigenwerte:

$$\varepsilon_n = \frac{\hbar^2}{2m^*} k_n^2 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m^* a^2} n^2 = E_0 n^2 \quad \text{mit} \quad E_0 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m^* a^2} \quad (4-17)$$

(mit m^* : effektive Masse, a : Breite der Potentialmulde = Systemgröße oder Quantenpunktdurchmesser und den diskreten Wellenvektoren $k_n = \pi n/a$ ($n = 1, 2, 3, \dots$)). Wellenmechanisch kommt dies der Ausbildung von stehenden Wellen gleich. Diese entstehen zwischen den Potentialwänden stets bei ganzzahligen Vielfachen der halben Wellenlänge: $a = n\lambda_n/2$. Das niedrigste Niveau (Grundmode $n = 1$) entspricht einer Welle mit einem einzigen Bauch, das nächsthöhere einer Welle mit zwei Bäuchen usw. Gleichzeitig steigen die Energien mit dem Quadrat von n rapide an. Jedesmal wird n um 1 erhöht bzw. vermindert, wenn dem System ein Elektron hinzugefügt oder entfernt wird. Mit der De-Broglie-Wellenlänge des Elektrons $\lambda = h/p = h/\sqrt{3m^*kT}$ läßt sich die Breite der Potentialmulde abschätzen, bei der Quantum-Size-Effekte meßbar werden:

$$a \leq \frac{\lambda_n}{2} n \approx \frac{h}{2\sqrt{3m^*kT}} n \quad (4-18)$$

Dies kann entweder durch niedrige Temperaturen oder kleine effektive Massen erreicht werden. Letzteres ist der Grund dafür, warum für die Herstellung von Quanten-Punkten vorzugsweise Halbleiter verwendet werden: Diese erlauben es aufgrund ihrer kleineren effektiven Masse gegenüber den Metallen, größere Punkte herzustellen. Wie man anhand von Abb. 4.8 sieht, wird der Confinement-Effekt bei *Pt* schon bei einer Inselgröße von etwa 1 nm und bei *Ge* bei etwa 5 nm durch die thermische Raumtemperaturenergie kT (waagerechte Linie) destruktiv maskiert. Die vollständige Beschreibung aller SET-Zustände umfaßt nun neben der Berücksichtigung der Ladungsenergie $E_C = e^2/2C$ auch die Niveauseparation durch die Size-Quantisierungsbreite $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{m+1} - \varepsilon_m$ zwischen zwei benachbarten Zuständen m und $m + 1$, die der näherungsweise äquidistant angenommenen Energieleiter der Ladungsenergien nun aufgeschlagen wird:

$$\Delta E = 2E_C + \Delta\varepsilon \quad (4-19)$$

Man beobachtet aber in Abweichung zu dieser Gleichung in den Experimenten Energieabstände, die tatsächlich etwas kleiner ausfallen. Ursache hierfür könnten die für die Confinement-Energien näherungsweise unendlich hoch und breit angenommenen

Potentialwände sein; im Falle endlicher Potentialwände verkleinern sich die Energieniveaus in den Berechnungen leicht, wodurch die höheren Werte korrigiert werden.

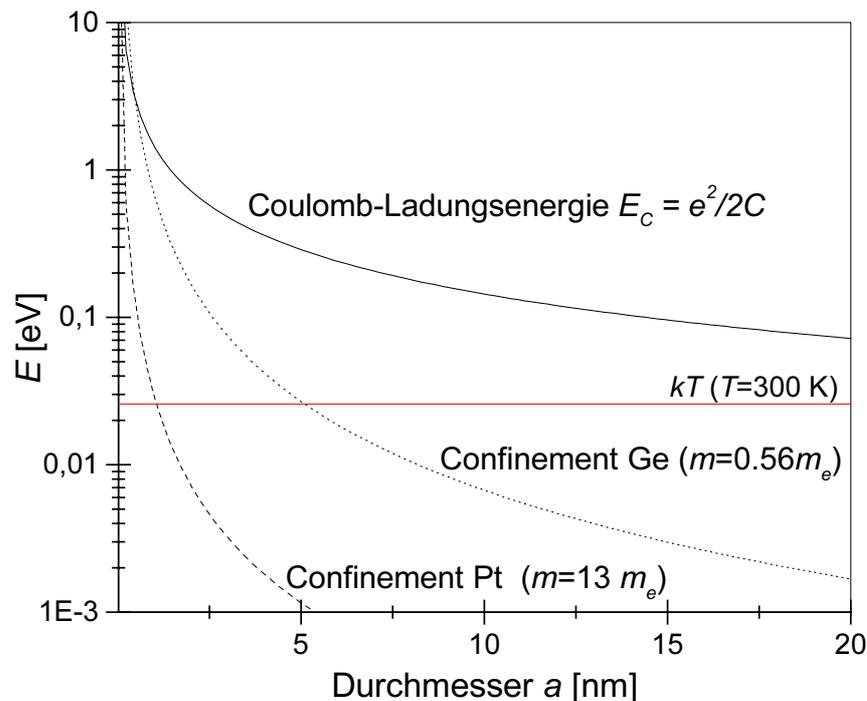


Abb. 4.8: Confinement-Energien für *Pt* und *Ge* (gestrichelt) nach Glg. (4-17) für $n = 1$ und Ladungsenergie für einen kugelförmigen Quantenpunkt ($C = 2\pi\epsilon_0\epsilon_r a$) im Vakuum ($\epsilon_r = 1$) (durchgezogen) sowie die Raumtemperatur-Energie (horizontale Linie).

Zusammenfassend läßt sich dem Graphen in Abb. 4.8 entnehmen, daß die Orthodoxe Theorie für metallische Systeme bis zu einer kritischen Systemgröße von etwa 2 nm ihre Gültigkeit behält, darunter aber die Niveau-Diskretisierung zunehmend Korrekturen nötig macht. In Halbleiter-Quantenpunkten ist diese kritische Größe zu größeren Dimensionen hin verlagert (vgl. Abb. 4.8 für *Ge*, gestrichelte Kurve). Für extrem kleine Strukturen ($\ll 1$ nm) verliert auch Glg. (4-19) ihre Gültigkeit, da das Konzept der effektiven Masse strenggenommen hier nicht mehr gilt. Es ist nur für ausgedehnte periodische Gitter mit mittleren freien Weglängen größer als die Elektronenwellenlänge ausgelegt. Hier müssen Mittel der Cluster-Theorie angewandt werden, um die Energieniveaus richtig zu berechnen.

4.2.5 Der Einzelelektronentransistor (SET-Transistor)

Die bisherigen theoretischen Betrachtungen richteten sich nach einer allgemeinen Darstellung von Einzel-Elektronen-Phänomenen am Beispiel des einfachen Tunnelkontaktes. Im folgenden werden kurz die elementaren Gesetze einer Kombination von zwei seriellen Tunnelkontakten mit einer aufgeprägten Gate-Elektrode betrachtet, die üblicherweise als „SET-Transistor“ bezeichnet wird. SET-Transistoren sind wichtige Bausteine der SET-Elektronik, die für ein tieferes Verständnis von komplexeren Tunnelkontaktmatrizen herangezogen werden können (vgl. Kap. 7). Der SET-Transistor wird folgendermaßen aufgebaut: Schaltet man zwei einfache Tunnelkontakte in Serie zu einem Doppelkontakt und koppelt die mittlere Elektrode als Gate-Vorrichtung mit einer Kapazität an eine Spannungsquelle, so entsteht die in Abb. 4.9 gezeigte Transistorschaltung. Eine Besonderheit dieser Anordnung ist, daß beliebige sich im System befindende Hintergrundladungen (z. B. durch Störstellen, elektromagnetische Fluktuationen), die auf der Insel eine i. a. kontinuierliche Influenzladung $\delta q'$ hervorrufen, im Ersatzschaltbild innerhalb dieser Gate-Kapazität C' mit berücksichtigt werden können.

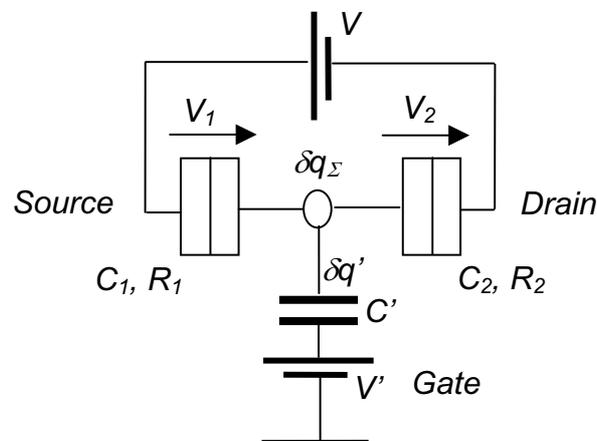


Abb. 4.9: Ersatzschaltbild des SET-Transistors.

Der Energiehaushalt des gesamten Systems läßt sich durch folgende Überlegungen gewinnen: Es mögen sich auf der Insel N Überschuss-Elektronen befinden, so daß die Insel die Ladungsenergie $(Ne)^2 / 2C_\Sigma$ besitzt. Wirkt nun von außen die Störung $\delta q'$ ein, z. B. durch den Einfluß einer Hintergrundladung (Gate-Kapazität bzw. -Spannung), so erhält die Insel die zusätzliche Energie [81]:

$$E(N, n) = (Ne + \delta q')^2 / 2C_\Sigma = E_C (N - n)^2 \quad (4-20)$$

wobei $E_C = e^2/2C_\Sigma$, N eine ganze, n eine reelle Zahl und $C_\Sigma = C_1 + C_2 + C'$ die Gesamtkapazität der Insel ist. In Abb. 4.10 ist ein Set von Parabeln für den Verlauf der Ladungsenergie in Abhängigkeit von der Störladung $\delta q'$ mit unterschiedlichen Überschußladungen N (als Scharparameter) nach Glg. (4-20) dargestellt. Verändert man die dimensionslose Störladung $\delta q'/e$ kontinuierlich, so folgt der Grundzustand des Systems den durchgezogenen Linien, während das System die gestrichelt dargestellten Zustände nicht annehmen kann. Ausgehend von $N=0$ gilt: Solange $\delta q'/e < 1/2$ ist, bleibt die Anzahl der Überschußelektronen unverändert, d. h., $N=0 = \text{const.}$ (Coulomb-Blockade-Bereich); erreicht $\delta q'/e$ nun diesen Schwellwert, so wechselt N zu $N=1$, d. h., ein Zusatzelektron hat die Insel erreicht. Dieser Vorgang wiederholt sich zyklisch, jedesmal von neuem, wenn die Insel mit der Influenzladung $\delta q' = e/2$ aufgeladen wird.

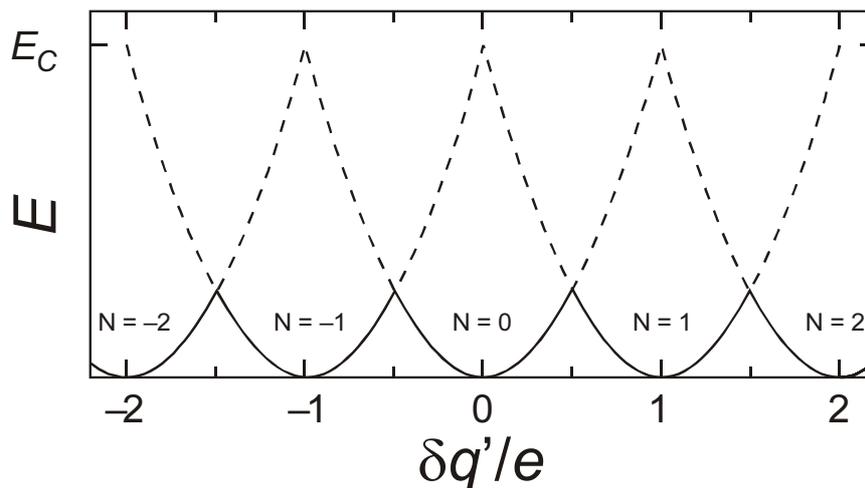


Abb. 4.10: Energieparabeln des SET-Transistors in Abhängigkeit von der induzierten Inselladung $\delta q'$ und der Anzahl der Überschußelektronen N als Scharparameter.

In Abb. 4.11 ist der dazu korrespondierende Verlauf des Stromes dargestellt. Man entnimmt hierbei den periodischen „Peaks“ eine echte „Transistorwirkung“. Jedesmal, wenn auf der Insel (initiiert durch die Gate-Kapazität) die Ladung $\delta q' = \pm(1/2 + M)e$ ($M = 0, 1, 2, \dots$) induziert wird, ist die Coulomb-Blockade aufgehoben, so daß der Transistor leitend wird. Diese Strommaxima stimmen exakt mit den Überschneidungspunkten (den sog. Degenerationspunkten) benachbarter Parabeln der Abb. 4.10 überein.

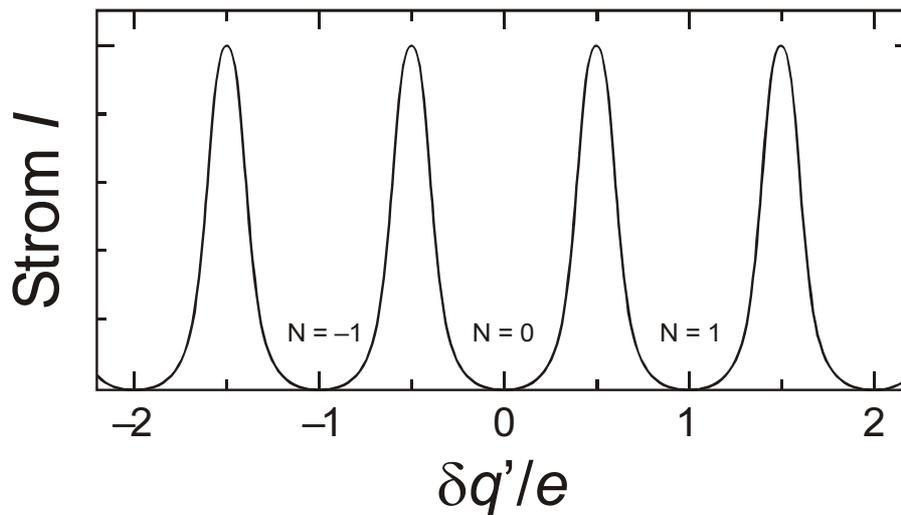


Abb. 4.11: Schaltwirkung im SET-Transistor bei ganzzahligen Vielfachen der halben Elementarladung. Die Vorspannung ist konstant gehalten ($V = const.$).

Die Bedingung für die komplette Auslöschung der Coulomb-Blockade wird damit zyklisch, näherungsweise mit einer Periode von $2E_C$ und im Einklang mit Glg. (4-9), wonach die freie Energie keine negativen Werte annehmen darf¹.

Die bisherigen Überlegungen und Folgerungen besitzen ihren Kern in der Betrachtung der freien Energie. Eine andere Darstellungsweise desselben Sachverhaltes folgt aus der Einbeziehung eines Energieschemas für die Insel nach Abb. 4.4, das als eine äquidistante Energieleiter für die besetzbaren Zustände skizziert ist. Die Bedingung für einen Stromtransport impliziert das „Zutunneln“ der Elektronen von der linken Elektrode auf die Insel und von dort wieder das „Wegtunneln“ auf die rechte Elektrode. Energetisch ist dies nur möglich, wenn das linke Fermi-niveau $E_{F1} = eV_1$ mindestens um $2E_C$ über dem höchstbesetzten Inselzustand liegt:

$$E_{F1} \geq E_1 + 2E_C \quad \text{und} \quad E_{F2} \leq E_{F1} \quad (4-21)$$

Beide Bedingungen (4-21) müssen simultan erfüllt sein, wenn ein Strom durch den Transistor fließen soll. Die Niveaus lassen sich dazu auf zweierlei Weise ausbalancieren: entweder indem man die beiden Fermi-niveaus E_{F1} , E_{F2} durch Variation der Vorspannung V auf den energetisch günstigen Zustand justiert, oder aber indem man die Energieleiter mit Hilfe der

¹ Ähnlich periodisches Verhalten läßt sich auch für den differentiellen Leitwert $G = \partial I / \partial V$ ableiten.

Gateanordnung aus Kapazität und Spannungsquelle (die dem Störpotential entsprechen) gegen die Fermi-niveaus verschiebt.

Die besondere Dynamik von Tunnelkontakten, die (wie im Falle des SET-Transistors), miteinander gekoppelt sind, liegt vornehmlich darin, daß sich Tunnelereignisse benachbarter Tunnelbarrieren gegenseitig beeinflussen können, indem sie einander hemmen oder aber begünstigen. Dieses sogenannte *raumkorrelierte Tunneln* läßt sich rechnerisch wieder durch eine Bilanzierung beschreiben. Die gesamte auf der Insel induzierte Ladung δq_Σ (Abb. 4.9) setzt sich aus den Influenzladungen $\delta q_1 = C_1 V_1$ und $\delta q_2 = C_2 V_2$ der beiden Tunnelkontakte sowie der Influenzladung (Hintergrundladung) $\delta q' = C' V'$ der Gate-Vorrichtung zusammen:

$$\delta q_\Sigma = \delta q_1 + \delta q_2 + \delta q' = C_1 V_1 + C_2 V_2 + C' V' \quad (4-22)$$

Die Änderung der elektrostatischen Energie (freie Energie) beim Tunneln eines Elektrons durch den Tunnelkontakt j ist, in Verallgemeinerung zu Glg. (4-9), für die unterschiedlichen Tunnelrichtungen (\pm) gegeben durch [81]

$$\Delta F_j^\pm = e(\pm V_j - e/2C_\Sigma) \quad \text{mit } (j = 1, 2) \quad (4-23)$$

wobei $C_\Sigma = C_1 + C_2 + C'$ die Gesamtkapazität der Insel ist. Die Spannungsabfälle an den beiden Tunnelkontakten sind mit anliegender Vorspannung $V = V_1 + V_2$ gegeben durch

$$V_j = V \frac{C_1 C_2}{C_j C_\Sigma} + (-1)^j \frac{\delta q' - Ne}{C_\Sigma} \quad (4-24)$$

(mit N : Anzahl der auf der Insel akkumulierten Ladung Ne).

Die Transistorwirkung der Schaltung von Abb. 4.9 wird durch eine kapazitive Kopplung eines Kondensator an die Insel erreicht (C -SET-Transistor). Im Prinzip läßt sich die Schalterwirkung auch mit Hilfe eines hochohmigen Widerstandes als Gatevorrichtung erzielen (R -SET-Transistor). Der hohe Widerstand bewirkt dabei ein dosiertes „Tröpfeln“ von Ladungen auf die Insel, so daß der Transistor auch hier gesteuert werden kann. Nachteilig gegenüber dem C -SET-Transistor sind die damit verbundenen höheren Streukapazitäten und Leckströme in das Substrat, die nur durch entsprechend hohe, experimentell schwierig

herstellbare Tunnelwiderstände kompensiert werden können. Darüber hinaus existieren Vorschläge, die Gate-Elektrode durch eine Serienschaltung (oder „Array“) von Tunnelkontakten zu realisieren (*A*-SET); der besondere Vorteil hierbei ist, daß sich durch eine ausreichende Aneinanderreihung von Widerständen nahezu beliebig geringe Streukapazitäten erreichen lassen. Die Bewegung der Elektronen in solchen Tunnelketten erfolgt als Soliton-Antisoliton-Paaranregung (vgl. Anhang).

Abschließend und ergänzend seien auch hier die bei extrem kleinen Tunnelkontakten erforderlichen Korrekturterme bemerkt, die eine zusätzliche Separation der Energieniveaus durch „Quantum-Size-Effekte“ hervorrufen. Die Energieleiter ist nun nicht mehr mit äquidistanten Abständen aufgebaut, sondern durch Glg. (4-19) gegeben. Eine exakte Betrachtung des Energiehaushaltes der Insel erfordert im SET-Transistor, daß die Size-Quantisierungsenergie zur Ladungsenergie (Glg. (4-20)) hinzugefügt wird, so daß für N Überschuß-Elektronen (ohne Spin-Entartung) N quantisierte Zustände besetzt sind:

$$E(N, n_\Sigma) = E_C (N - n)^2 + \sum_{m=1}^N E_0 m^2 \quad (4-25)$$

wobei E_C und E_0 durch Glg. (4-1) bzw. (4-17) gegeben sind. Für große Systemdimensionen ($a \gg \lambda_F$) wird dieser Korrekturterm bedeutungslos klein, weswegen die Energieleiter näherungsweise wieder als äquidistant angenommen werden kann.

4.2.6 Störeinflüsse auf die Coulomb-Blockade (SET-Transistor)

Hintergrundladungen aus der Umgebung gelten derzeit als eines der Hauptprobleme bei der Herstellung und Charakterisierung von SET-Bauteilen, da sie im System eine Ladung $\delta q'$ hervorrufen, die im ungünstigsten Falle die Coulomb-Blockade völlig zerstören kann. Abb. 4.12 verdeutlicht in einer Monte-Carlo-Simulation (vgl. Kap. 4.4.2) die Auswirkungen von beliebigen im System angeordneten Störladungen (Insetladungen $\delta q' = 0 \dots -0.5e$) auf die Strom-Spannungskennlinie des SET-Transistors: Mit ansteigender Ladung wird die Coulomb-Blockadespannung (vgl. Bezeichnung am Doppelpfeil) so weit aufgeweicht, bis sie bei $\delta q' = -0.5e$ völlig verschwindet. Dieser Vorgang wiederholt sich periodisch für $\pm 1.5e, 2.5e, 3.5e \dots$. Die auf der Insel induzierte, i. a. kontinuierliche Störladung $\delta q'$ kann auf vielerlei Weise entstehen: Streukapazitäten, geladene Verunreinigungen oder

Quantenfluktuationen sind oft ungewollte Quellen für einen fehlerhaften Betrieb der SET-Bauteile. Aber auch das gezielte Anlegen eines elektrischen Feldes an das SET-Bauelement, wie es z. B. durch die Vorspannung V geschieht, induziert Ladungen auf der Insel.

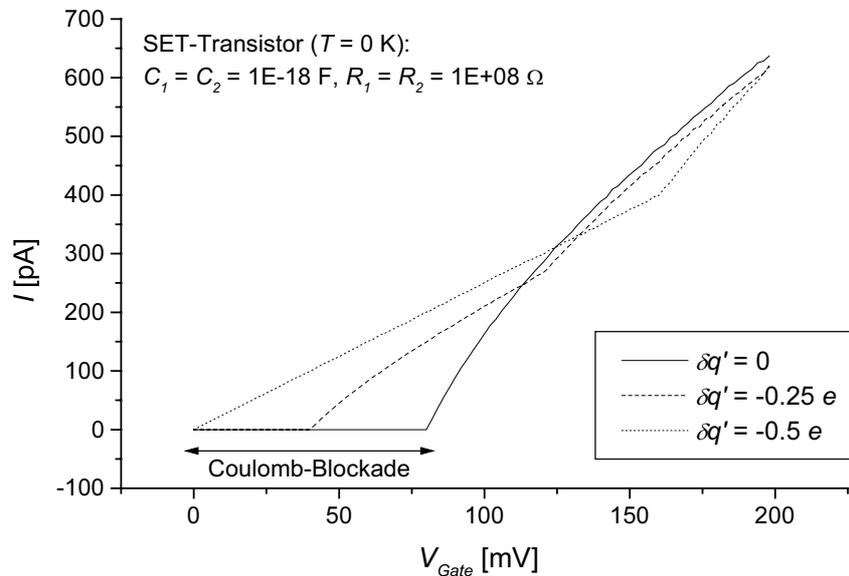


Abb. 4.12: Monte-Carlo-Simulation (I/V -Kennlinie, SET-Transistor): Einfluß von Störladungen $\delta q'$ im System auf die Coulomb-Blockade.

Sind die beiden Tunnelkontakte 1 und 2 im SET-Transistor (Abb. 4.9) von unterschiedlicher Beschaffenheit (z. B. durch unterschiedliche Tunnelwiderstände), so entsteht bei konstant gehaltener Gate-Spannung und variierender Vorspannung V ein Effekt, der gemeinhin als Coulomb-Treppe oder -Leiter (*Coulomb-Staircase*) bekannt ist (vgl. Abb. 4.13). Die Ursache dieser Stufenausbildung liegt in den ungleichen Zeitkonstanten $\tau_i = R_i C_i$, die zu verschiedenen Tunnelraten Γ_i und damit zu unterschiedlich ausgeprägten Tunnelströmen in den beiden Kontakten führt. In dem Phänomen der Coulomb-Treppe kommt die diskrete Natur des Stromtransportes besonders gut zum Ausdruck: Die unterschiedlichen Tunnelkontakte bewirken eine unsymmetrische, kontinuierliche Aufladung des SET-Transistors, wobei ein elektrischer Strom durch die Coulomb-Blockade V_C zunächst unterdrückt wird. Ist die Coulomb-Blockade überwunden, wird kurzzeitig ein Stromfluß möglich, an dem wenige Elektronen beteiligt sind. Nach diesem „Strompuls“ muß der Transistor erneut aufgeladen werden. Der Vorgang wiederholt sich periodisch mit anwachsender Spannung. Die Form der Stufenfunktionen hängt stark von dem Verhältnis der Kapazitäten bzw. Widerstände ab; bei einem Wechsel der Stromrichtung kann sich dabei in

beide Spannungsrichtungen auch eine asymmetrische I/U -Kennlinie ergeben [66]. Eine störende Begleiterscheinung der Stufenbildung entnimmt man der Abb. 4.13, wonach mit wachsender Asymmetrie der Coulomb-Blockade-Bereich (V_C , V'_C , V''_C) verkleinert wird.

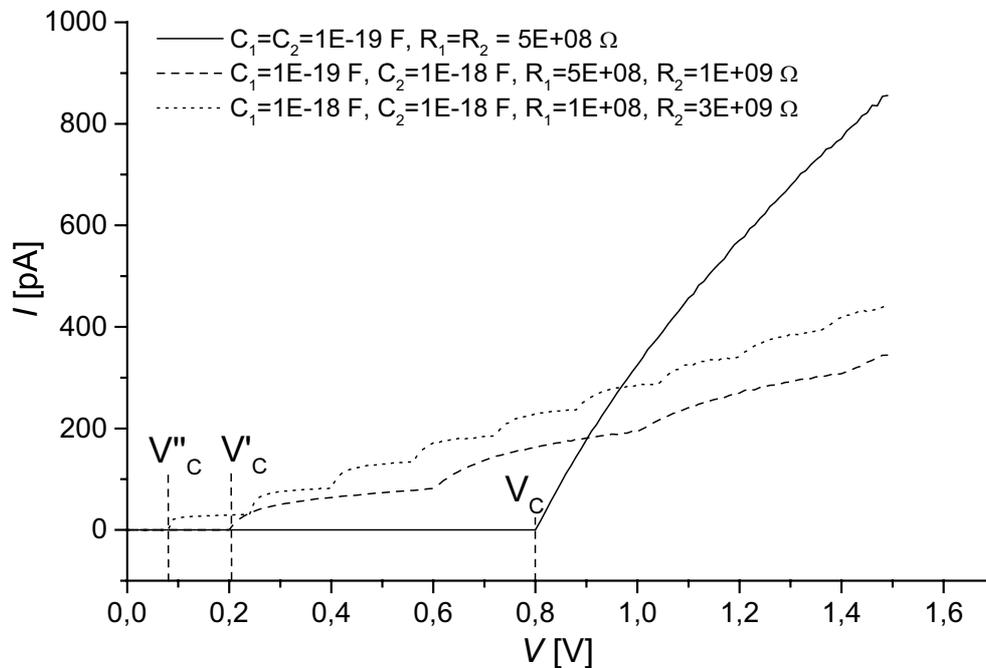


Abb. 4.13: Monte-Carlo-Simulation: Ausbildung von Stufenfunktionen in der I/U -Kennlinie eines asymmetrischen SET-Transistors ($T=0$ K).

Ähnlich destruktiv auf die Ausprägung der Coulomb-Blockade wirkt eine erhöhte Umgebungstemperatur (Abb. 4.14). Diese wirkt als zusätzliche und ständig präsente Energiequelle kT auf den SET-Transistor ein und regt weitere statistische Tunnelprozesse an, die bei den gewählten Tunnelcharakteristiken bis zu Raumtemperaturrenergien ($kT \approx 26 \text{ meV}$) eine völlige Verschmierung der Coulomb-Blockade verursachen können.

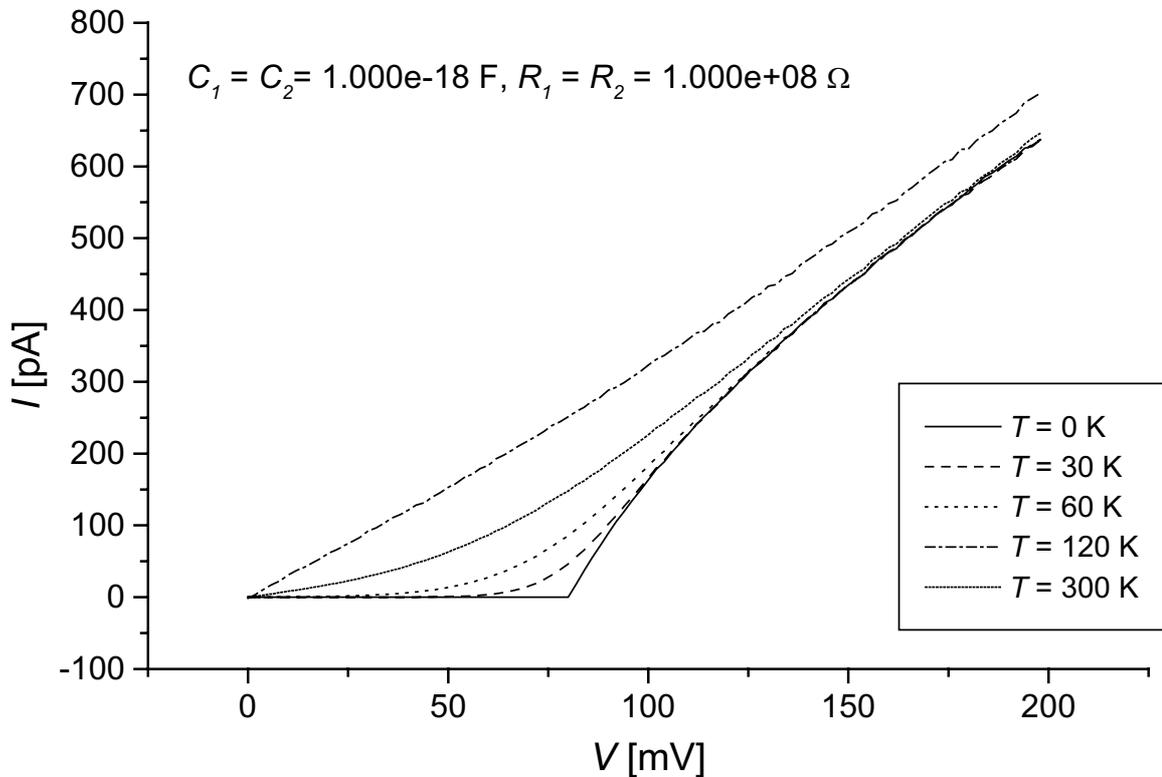


Abb. 4.14: Monte-Carlo-Simulation: Einfluß der Temperatur auf die Coulomb-Blockade.

4.2.7 Die Nutzbarmachung der Coulomb-Blockade

Mittlerweile ist eine nahezu unüberschaubare Fülle von möglichen Anwendungen für SET-Bauteile in unterschiedlichen physikalischen Disziplinen vorgeschlagen worden. Extrem kleine und energiesparende Speicherbausteine oder Mikroprozessoren dürften wohl die wichtigsten Anwendungen sein. Daneben gibt es aber eine Fülle von möglichen anderen Anwendungen, die nicht unbedingt dem Diktat der Massenproduktion unterliegen. Diese werden hier kurz vorgestellt:

1. SET-Elektrometer

Der SET-Transistor (Kap. 4.2.5, Abb. 4.9) läßt sich in umgekehrter Weise als hochsensibles Elektrometer betreiben, wenn die Gate-Kapazität als Sensor für elektrische Ladungen eingesetzt wird. Die starke Abhängigkeit des Source-Drain-Leitwertes von der auf der Insel induzierten Ladung kann dazu genutzt werden, den SET-Transistor als einen sehr sensitiven

Detektor für die Registrierung von Bruchteilen der Elementarladung einzusetzen. Durch Messen des Source-Drain-Stromes lassen sich so mit äußerst hoher Genauigkeit z. B. die Ladungsverteilungen von statischen elektrischen Oberflächen mit einer Orts-Auflösung von bis zu 100 nm im STM abbilden, wie experimentell bewiesen wurde [67]. Ein solcher Sensor könnte dazu verwendet werden, um lokale Kapazitäten und Potentiale auf Halbleiter-Proben abzubilden. Trotz einiger experimenteller Schwierigkeiten, wie z. B. parasitärer Streukapazitäten bei hohen Frequenzen, werden heute Empfindlichkeiten in der Größenordnung von $10^{-5} e/Hz$ bei 1 MHz [68] erreicht.

2. SET-Thermometer

Eine interessante Anwendung findet sich darin, den SET-Transistor als Thermometer zu verwenden, wobei für die Messung der Temperatur die Verschmierung der Coulomb-Blockade durch thermische Fluktuationen genutzt wird [69], [70]. Der Hauptvorteil des SET-Thermometers gegenüber herkömmlichen (kryostatischen) Thermometern ist seine Unempfindlichkeit gegenüber magnetischen Feldern, da hier eine unmittelbare und direkte Umwandlung der Temperatur in Spannung erfolgt.

3. Standards

Die Möglichkeit, einzelne Elektronen kontrolliert durch ein extern angelegtes Signal zu manipulieren, erlaubt es, neue Standards für die elektronische Physik einzuführen. Von Likharev et al. wurden verschiedene Metrologie-Anwendungen vorgeschlagen, die u. a. die Frequenz f_{SET} der Coulomb-Oszillation eines externen Signals nutzen, um etwa den Standard für den elektrischen Strom neu festzulegen. Dieser soll durch die Anzahl k der Elektronen bestimmt sein, die pro Periode transportiert werden [56]:

$$I_{SET} = k e f_{SET} = i V / R_K \text{ mit } k, i = 1, 2, 3, \dots \text{ und } R_K = h / e^2 \approx 25.8 \text{ k}\Omega \quad (4-26)$$

Ein solcher Stromstandard wäre die erste direkte Repräsentation eines Amperes durch die Elementarladung und das sehr präzise Zeitnormal. Das Ampere ist heute immer noch nur ein Ausdruck für die Kraftwirkung zwischen zwei stromdurchflossenen Leitern. Standards für die Kapazität wären ebenso denkbar: mit SET-Bauteilen lassen sich präzise Ströme von 1 pA mit einer genau bekannten Anzahl von Elektronen erzeugen, die z. B. den Kapazitätsstandard von 1 F festlegen könnten.

4.3 Experimentelle Ergebnisse

Experimentelle Bedingungen für die Umsetzung physikalischer Prinzipien der Einzelelektronen-Elektronik in einer idealen funktionalen Umgebung sind sicherlich schwierig zu realisieren. Maßstäbe für die Reproduzierbarkeit oder Langzeitstabilität, wie sie etwa für einen industriellen Einsatz notwendigerweise gefordert werden, müssen gar zunächst ganz außer acht gelassen werden. Der experimentelle Fokus dieser Arbeit richtet sich auf die Erforschung der Betriebsbedingungen für Einzelelektronen-Phänomene bei Raumtemperatur, deren Schlüssel definitiv in der Erzielung von möglichst großen Coulomb-Lücken liegt. Ein mächtiges Mittel, das mit den Deponaten der Elektronenstrahlinduzierten Deposition zur Verfügung steht, sind die 1 bis 2.5 nm großen Nanokristallite, die von einer hochohmigen Matrix gut isolierend getrennt sind. Im Laufe der folgenden Abschnitte werden geeignete Herstellungsverfahren gezeigt, um die Isolation der Kristallite gezielt zu manipulieren. Eines der kritischsten Glieder in der Kette der gesamten Experimentierumgebung von Einzelelektronen-Effekten sind die elektrischen Anschlußkontakte, da sie auf sehr sensible Weise das Bindeglied zwischen der Mikrowelt und der dissipativen makroskopischen „Außenwelt“ herstellen. Daher findet vor der Darstellung der eigentlichen Messungen zunächst eine Beschreibung des lithographischen Herstellungsprozesses der Anschlußstrukturen statt, die für die elektronische Charakterisierung in dieser Arbeit eigens hergestellt wurden.

4.3.1 Herstellung elektrischer Anschlußstrukturen

Die benötigten elektrischen Anschlußstrukturen wurden durch eine angepaßte Lithographietechnik den Anforderungen zur Deponat-Kontaktierung im Nanometerbereich sowie den Anschlußvorrichtungen der elektrischen Meßaufbauten gerecht gemacht. Die dafür notwendigen Prozesse beinhalten im wesentlichen zwei Schritte: erstens den CAD-Entwurf mit Proximity-Korrektur sowie zweitens die physikalischen Maßnahmen (Elektronenstrahlolithographie, Bedampfung, chemische und physikalische Entwicklung im Lift-Off-Verfahren).

4.3.1.1 Proximity-Korrektur

Bei dem so genannten „Proximity-Effekt“ handelt es sich um eine unerwünschte Nebenerscheinung bei der Bestrahlung von Maskenlacken (PMMA) durch den Elektronenstrahl. Dem Effekt liegt zugrunde, daß es durch Elektronen-Streueffekte im Lack i. a. zu einer Verschlechterung der Auflösung kommt. In Abb. 4.15 ist der Belichtungsprozeß eines PMMA-Lacks mittels Elektronenbeschuß dargestellt.

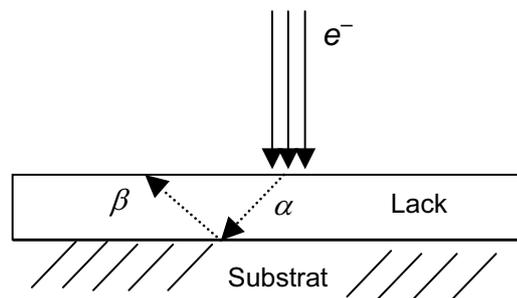


Abb. 4.15: Proximity-Effekt im PMMA-Lack (α : Vorwärtsstreuung, β : Rückwärtsstreuung).

An den Stellen, an denen der Elektronenstrahl auftrifft, wird der Lack für spätere Entwicklungsprozesse empfindlich gemacht. Da die Elektronen jedoch in Abhängigkeit von der gewählten Dosis eine gewisse Strecke α im Lack gestreut (Vorwärtsstreuung) und am Substrat wieder reflektiert (Rückwärtsstreuung, beschrieben durch die Strecke β) werden, wird die theoretische Auflösungsgrenze der Lithographie nicht erreicht, da sich der „Belichtungsraum“ um den Elektronenstrahl aufweitet (Abb. 4.15). Die im Lack im Abstand r vom Auftreffort absorbierte Energie wird dabei durch eine Verteilungsfunktion $f(r)$ mit Hilfe einer Doppel-Gauß-Kurve beschrieben [71]:

$$f(r) = \frac{1}{\pi(1+\eta)} \left[\frac{1}{\alpha^2} e^{-r^2/\alpha^2} + \frac{\eta}{\beta^2} e^{-r^2/\beta^2} \right] \quad (4-27)$$

η beschreibt die rückgestreute Intensität der Elektronen im Verhältnis zum Primärstrahl. Mit Kenntnis der Proximity-Parameter α , β und η kann der Proximity-Effekt vorausgesagt und durch entsprechende Gegenkorrekturen der Dosis bzw. der bestrahlten Flächen weitgehend ausgeschaltet werden. Diese Korrekturen wurden mit Hilfe der Proximity-Software

CAPROX¹ für die elektrischen Anschlußstrukturen durchgeführt. CAPROX verwendet die sogenannte „Flat-Manhattan“-Methode, um die Ränder des eigentlichen Maskenmusters in kleinere Flächen aufzuteilen und diesen individuelle, dem Proximity-Effekt angepaßte Belichtungsdosen zuzuordnen. Abb. 4.16 a) und Abb. 4.16 b) zeigen im Zentrum der Anschlußstruktur das Ergebnis der mit Hilfe von CAPROX durchgeführten Simulationen der Elektronenbelichtung mit bzw. ohne Proximity-Korrektur² ($\alpha = 0.228 \mu\text{m}$, $\beta = 9.716 \mu\text{m}$, $\eta = 1.1$). Man entnimmt dem Ergebnis (a) nach der Korrektur eine deutliche Reduzierung der zackigen Kanten und Ungleichmäßigkeiten gegenüber dem unkorrigierten Fall (b).

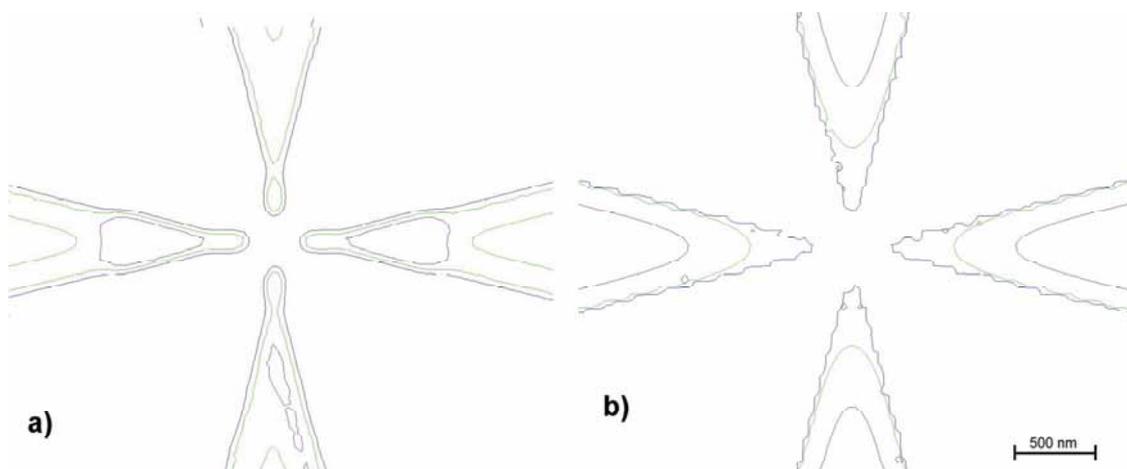


Abb. 4.16: Simulation der Elektronenbelichtung a) mit und b) ohne Proximity-Korrektur (PMMA-Doppellack).

4.3.1.2 Der Lithographieprozeß für Anschlußstrukturen auf SiO₂-Wafer im Lift-Off-Verfahren

Elektronenstrahlolithographische Belichtungsmethoden stellen derzeit das höchstauflösende Verfahren zur Strukturierung von Maskenlacken dar. In Kombination mit der Proximity-Korrektur und der im folgenden dargestellten Doppellacktechnik lassen sich mit den in dieser Arbeit entwickelten Maskierungstechniken reproduzierbare Isolationsabstände der

¹ Sigma-C GmbH München

² Die Proximity-Parameter lassen sich für entsprechende Lacktypen und Lackdicken aus einer Datenbank in CAPROX ablesen.

elektrischen Kontakte zwischen 50 nm und 100 nm erzielen. Die Verwendung eines Zweilagelacks mit unterschiedlichen Empfindlichkeiten (Molzahlen) hat dabei gegenüber dem Einfachlack den Vorteil, daß bei dem späteren Bedampfungs- und Lift-Off-Prozeß unerwünschte Kanten des bedampften Metalls weitgehend vermieden werden können. Im Resultat entstehen dabei abgeflachte Ränder (vgl. später Abb. 4.19) statt scharfe Kanten, die für die Aufnahme von kleinen Quantenpunkten besser geeignet sind. Abb. 4.17 zeigt die Schritte bei der Präparation der Anschlußstrukturen in einer Übersicht. Diese beinhalten im einzelnen:

Belacken

Ein 950 K-Positiv-PMMA-Lack in einem Lack-Verdüner-Mischungsverhältnis von 1 : 3 sowie ein 250 K-Positiv-PMMA-Lack in einem Lack-Verdüner-Mischungsverhältnis von 2 : 1 werden in einer Zentrifugalschleuder auf einen zuvor im Ultraschallbad gereinigten *Si*-Wafer (mit einer ca. 3 µm dicken *SiO₂*-Schicht zur elektrischen Isolierung¹) nacheinander zu einer Zweilagelacksschicht aufgetragen.

Belichten (Elektronenstrahlolithographie)

Durch Bestrahlung mit hochenergetischen Elektronen werden die Lacke an den bestrahlten Stellen für den späteren Entwicklungsvorgang empfindlich gemacht. Hierzu diente ein Elektronenstrahlolithographie-System unter Reinraumbedingungen Klasse 100 (max. 100 Teilchen größer als 0.5 µm innerhalb eines Volumens von 1 ft³), bestehend aus einer Elektronenstrahlolithographieanlage² (JEOL JBX-5D II mit rechnergesteuertem, frei beweglichen Steuertisch, max. Beschleunigungsspannung von 50 kV), die die gängigen firmenspezifischen GDS II- sowie JEOL-Maskenformate verarbeiten kann. Für die automatische Steuerung des Elektronenstrahls gemäß dem entworfenen Layout wird das binäre JEOL-Dateiformat „J51“ verwendet, das von einem VAX-VMS-Rechner gelesen wird und die Koordinaten aller Lithographieschritte enthält. Das Layout selbst kann als Makrosprache „J01“ mit einem Texteditor erstellt und mit der entsprechenden CAD (JEBCAD) nachbearbeitet werden. Im Anschluß daran findet für den Doppellack die Proximity-Korrektur mit CAPROX statt, das die korrigierte, maschinenlesbare J51-Datei

¹ Die dicke *SiO₂*-Schicht wurde gewählt, um eine Schädigung der Isolationsschicht durch den Elektronenstrahl während des Depositionsprozesses weitgehend auszuschließen.

² Freundlicherweise von der Deutschen Telekom AG als unentgeltliche Dienstleistung zur Verfügung gestellt.

ausgibt, in der alle Anweisungen an die Elektronenstrahlolithographieanlage für die Belichtung enthalten sind.

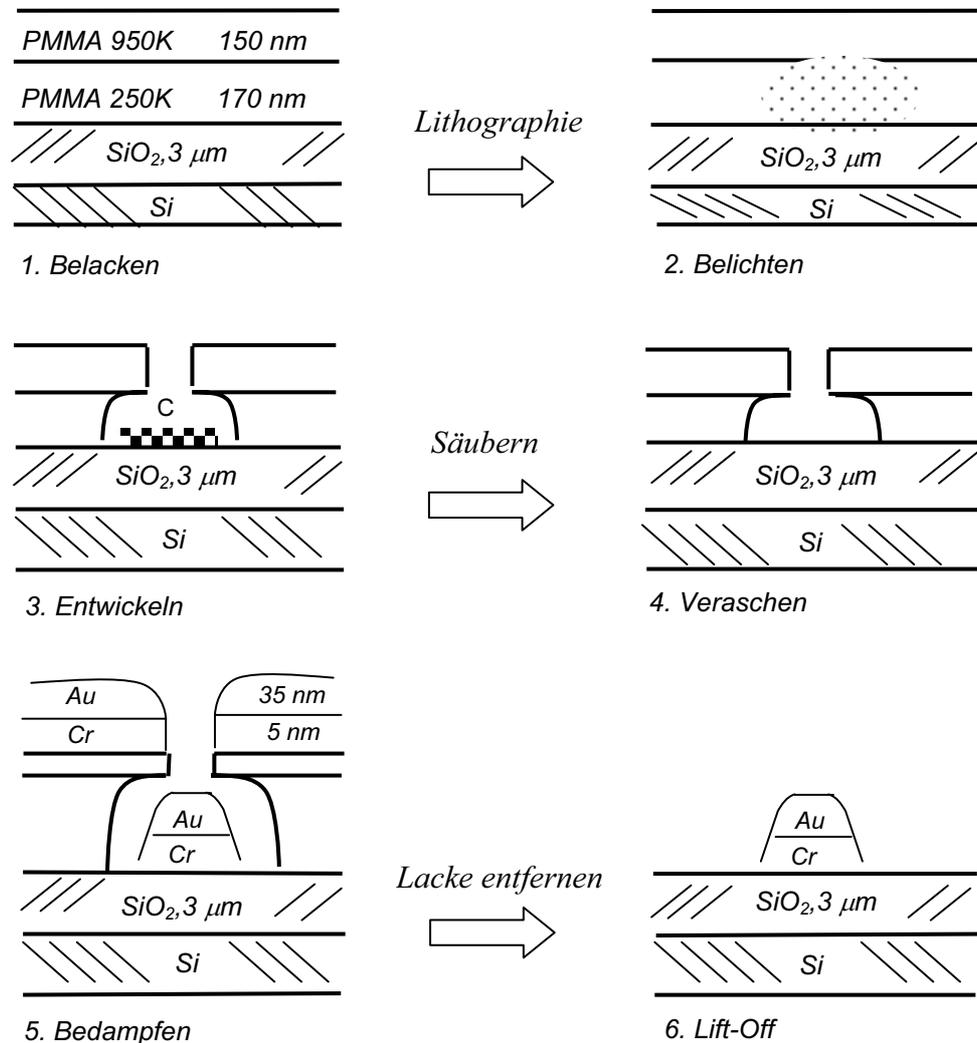


Abb. 4.17: Die Entwicklungsstadien bei der Herstellung der Anschlußstrukturen im Lift-Off-Verfahren.

Veraschen

Um native Kohlenstoffmoleküle¹ auf der SiO_2 -Isolierschicht vor dem Bedampfen zu entfernen, werden die entwickelten $PMMA$ -Wafer in einem Plasmaverascher gereinigt. Ein O_2 -Plasma, das mit Hilfe von Mikrowellen erzeugt wird und dessen Ionen anschließend in einem statischen elektrischen Feld auf die Proben beschleunigt werden, trägt dabei Kohlenstoffmoleküle (allerdings auch $PMMA$) kontinuierlich ab.

¹ Diese entstehen üblicherweise aus der natürlichen Umgebung während der Lagerung.

Entwickeln

Sowohl die korrekte Entwicklungszeit als auch das richtige Mischungsverhältnis (Isobutylmethylketon mit Isopropanol) tragen zu einer detailtreuen Übertragung der Ortsverteilung der Belichtung auf die PMMA-Schichten bei und entscheiden so über die erreichbare Auflösung und Reproduzierbarkeit des Layouts. Hierbei erzielt man mit einem Mischverhältnis von 1 : 3 und einer Entwicklungszeit von 60 s gute Ergebnisse. Der Entwicklungsvorgang wirkt sich nur auf die belichteten Stellen aus und kann jederzeit durch Eintauchen der Wafer in Isopropanol gestoppt und anschließend der Entwicklungsfortschritt im Lichtmikroskop beobachtet werden.

Bedampfen

In einer Bedampfungsanlage mit Quarz-Schwingmembran zur Dickenmessung wird das elektrische Kontaktmaterial Gold aufgedampft. Da erste Versuche zeigten, daß sich das aufgedampfte Gold leicht wieder ablöste, wurde vor dem eigentlichen Bedampfen zunächst eine ca. 5 nm dicke Chromlage als Haftschicht aufgebracht und darauf das Gold aufgetragen. In einem einzigen Bedampfungsschritt können somit stabile, etwa 35 nm dicke Goldflächen erzeugt werden.

Lift-Off

In diesem letzten Prozeß findet das Abtragen der gesamten PMMA sowie aller daraufliegenden Metallschichten statt. Dazu werden die Proben in Aceton getaucht und im Ultraschallbad alle unerwünschten PMMA- und Metallrückstände abgetrennt. Zurück bleiben nur die präparierten Gold-/Chrom-Bereiche des Layouts.

Abb. 4.18 (Übersicht) und Abb. 4.19 (Ausschnittvergrößerung im Zentrum) zeigen die Ergebnisse, die mit dem beschriebenen Verfahren erzielt wurden. Jede Anschlußstruktur ist nach außen hin ausreichend verbreitert, damit sie später in einem Spitzenmeßplatz unter einem Lichtmikroskop sicher kontaktiert werden kann, und im Zentrum auf einen ca. 600 nm^2 großen Bereich mit abgeflachten Berandungen reduziert, innerhalb dessen die Deponate plaziert werden.

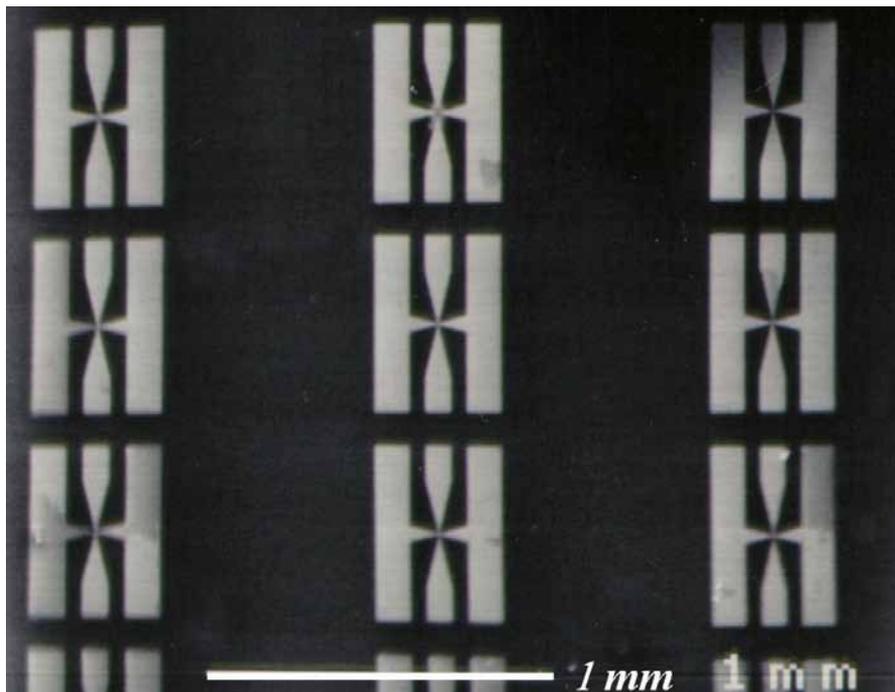


Abb. 4.18: Übersichtbild eines Netzwerks aus Anschlußkontakten auf einem Si-SiO_2 -Substrat.

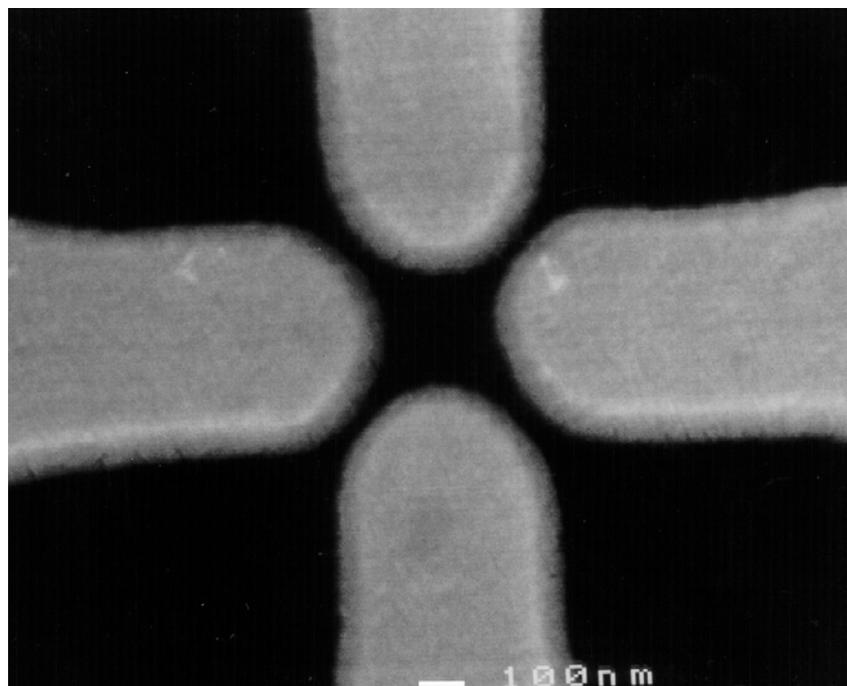


Abb. 4.19: Ausschnittvergrößerung eines Anschlußkontaktes im Zentrum. Mit Hilfe der Doppellacktechnik lassen sich die abgeschrägten Ränder erzeugen, zwischen denen die Deponate später aufgebracht werden.

4.3.2 Probenpräparation

Mit Hilfe der Elektronenstrahlinduzierten Deposition wurden elektrisch leitfähige Strukturen hergestellt, die sich im einzelnen dadurch unterscheiden, daß geringfügig die Depositionsparameter „Dwelltime“, „Pixelabstand“ sowie die Anzahl „Loops“ variiert wurden (vgl. hierzu auch Kap. 2.4). Weiteren Einfluß auf die Zusammensetzung der deponierten Materialien, nicht aber auf deren geometrische Form, haben die Wahl des Precursors, der Dampfdruck sowie die beiden Elektronenstrahl-Parameter Strahlstrom und Beschleunigungsspannung (letztere wirken sich insbesondere auf den Metallgehalt und die Größe der Metallkristallite aus, vgl. auch Kap. 2.2). Die für den Schichtbildungsprozeß im Prozeßraum des Elektronenmikroskopes angewandte Depositionstechnik besteht durchgängig darin, die mit einem Precursorfilm angereicherte Substratoberfläche eine ausreichend lange Zeit (> 500 ms) auf derselben Stelle mit dem Elektronenstrahl zu belichten, bis eine halbkugelähnliche Deponat-Haube aufgewachsen ist (vgl. Abb. 4.20).

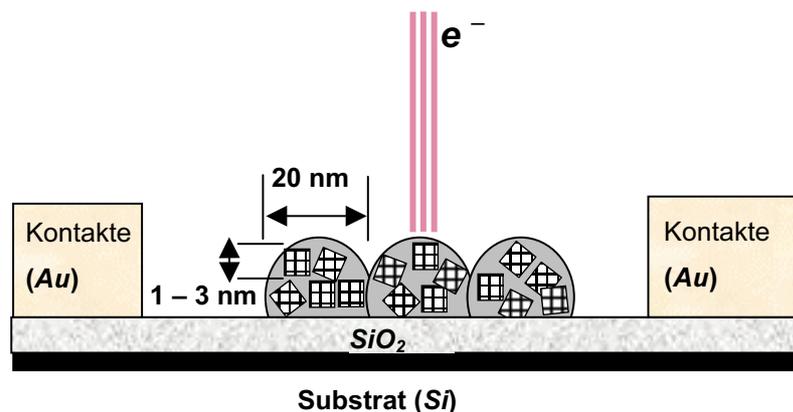


Abb. 4.20: Deposition von Elektronenstrahlinduzierten Quantenpunkt-Perlenketten.

Anschließend wird der Strahl etwa um den Durchmesser dieser Halbkugel auf den nächsten zu deponierenden Bereich gelenkt. Auf diese Weise entstehen die in Abb. 4.21 gezeigten „Perlenketten“, die, zwischen den elektrischen Anschlüssen aufgebracht, später in einem I/U-Meßplatz (Kap. 4.3.3) untersucht werden können. Die erreichbaren lateralen Auflösungen sind in Abhängigkeit von der Depositionszeit in Abb. 4.22 (Messungen im REM) dargestellt. Man erkennt deutlich die starke Abhängigkeit der Punkt-Durchmesser vom Dampfdruck, der hier durch die Precursortemperatur bestimmt wird. Beim Abkühlen des Precursors lassen sich somit deutlich feinere Linien auflösen. Der innere Aufbau dieser Halbkugeln (Durchmesser zwischen ca. 20 nm und 35 nm) besteht aus metallischen Kristalliten mit Durchmessern zwischen 1 nm und 3 nm, wobei pro Kristallit ca. 250–600 Atome in der dielektrischen

Matrix aus den Bruchstücken der metallorganischen Ausgangssubstanz agglomeriert sind. Die DC-Dielektrizitätskonstante kann aus Messungen des Poole-Frenkel-Effektes für die platinhaltige Ausgangssubstanz $CpPtMe_3$ zu $\epsilon \approx 11$ abgeschätzt werden [28, S. 66]. In Kap. 4.4.3 wird noch deutlich gemacht werden, daß die Verteilung der Kristallite innerhalb dieser Halbkugeln für das Entstehen der Einzelelektroneneffekte bei Raumtemperatur eher unwesentlich sind. Auch werden, wie es Monte-Carlo-Simulationen (Kap. 4.4) zeigen, die „eigentlichen Quantenpunkte“ nicht aus den im Vergleich zu den Kristalliten großen Halbkugeln aufgebaut, innerhalb derer die Nanokristallite ein mehr oder weniger elektrisch kurzgeschlossenes Netzwerk aus Tunnelkontakten bilden, sondern vielmehr durch die hochisolierenden extrem dünnen Grenzschichten *zwischen* den Halbkugeln selbst; an diesen Grenzstellen „ragen“ immer vereinzelt Kristallite heraus und bilden mit den benachbarten Halbkugeln nahezu ideale isolierte Tunnelbarrieren. Eine zweite Variante zur Deposition von leitfähigen Strukturen besteht darin, morphologisch möglichst homogene sowie topographisch gleichmäßige Formen abzuscheiden. Dies kann zum einen dadurch erreicht werden, daß kurze Dwellzeiten (zwischen 50 ms und 100 ms) und zum anderen kleine Pixelabstände für die Deposition verwendet werden. Es entstehen dabei die in Abb. 4.23 dargestellten Deponatwiderstände, bei denen die Perlenstruktur nicht mehr deutlich auftritt. Eine zusätzliche Annäherung an das kontinuierliche „Bulk-Material“ kann dadurch erreicht werden, daß die Strukturen in Mehrfachschleifen mit kurzen Dwellzeiten abgeschieden werden.

Alle Deponate wurden in unterschiedlichen Rasterelektronenmikroskopen der Fa. *JEOL* im Technologiezentrum der Deutschen Telekom AG sowie an dem Lithographiesystem LION der Fa. *Leica Microsystems* in Jena hergestellt. Der Druckbereich im Prozeßraum der REMs variierte während der Deposition in Abhängigkeit von den verwendeten Precursoren und den Vakuumkonditionen der einzelnen Maschinen zwischen 10^{-5} mbar und 10^{-7} mbar. Typische Werte für den Strahlstrom und die Beschleunigungsspannung lagen zwischen 10 pA und 200 pA bzw. zwischen 15 kV und 30 kV. Es wurden immer die kleinsten Objektiv-Aperturblenden sowie der kleinstmögliche Arbeitsabstand (zwischen 4 mm und 6 mm) zwischen Polschuh des Elektronenmikroskopes und der Probe verwendet, um möglichst feine Linienauflösungen bei der Deposition zu erzielen. Als Ausgangsmaterial wurde für die Erzeugung der Quantenpunkt-Perlenketten neben $Me_2Au(tfac)$ hauptsächlich $CpPtMe_3$ verwendet, das im Vergleich zu den goldhaltigen Acetylacetonaten in der Deponatphase erfahrungsgemäß die kleineren Kristallite ausbildet.

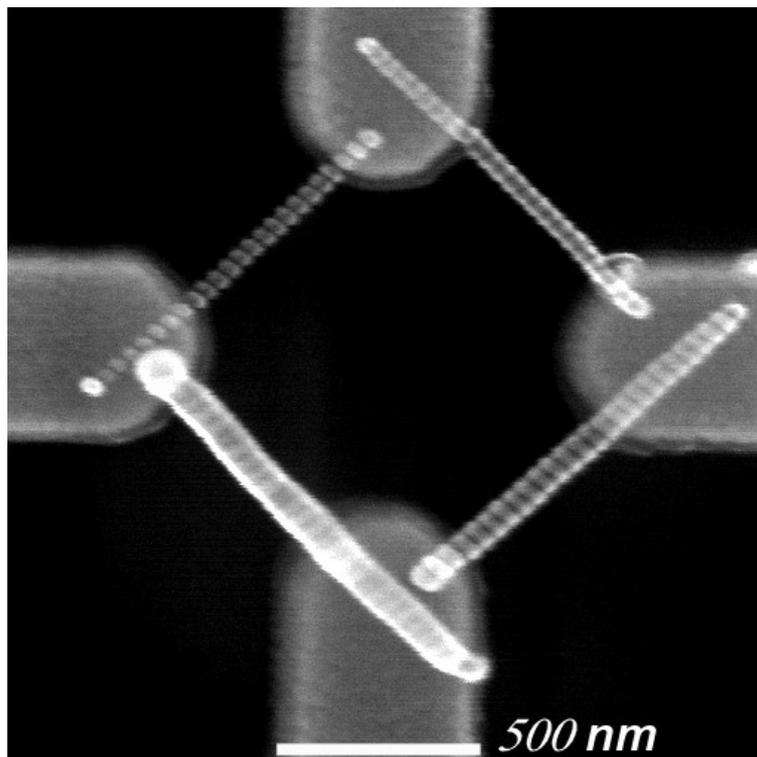


Abb. 4.21: Quantenpunkt-Perlenketten aus $CpPtMe_3$ zwischen elektrischen Kontakten (Deponat bei 15 kV, 170 pA am LEICA LION/Jena).

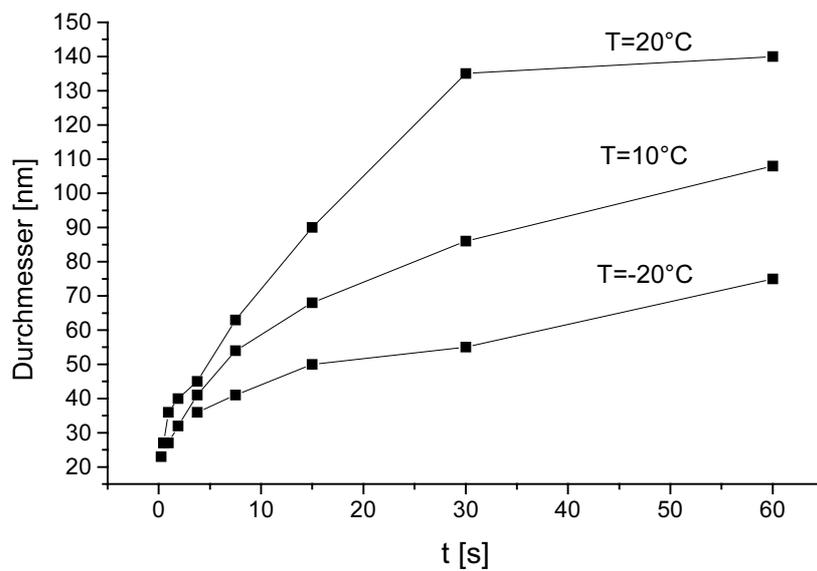


Abb. 4.22: Dosistest für laterale Auflösung von $CpPtMe_3$ auf einem Si/SiO_2 ($3 \mu m$)-Substrat in Abhängigkeit von der Precursortemperatur (Deponat bei 15 kV, 150 pA).

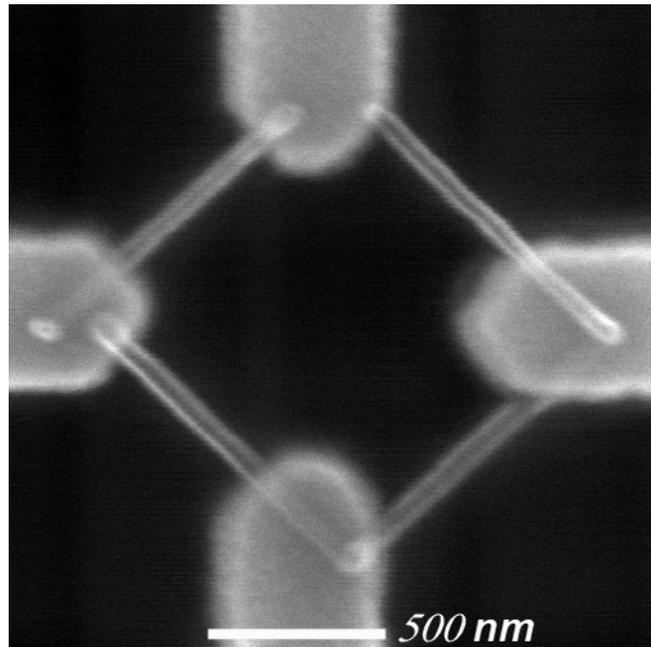


Abb. 4.23: Quasikontinuierliche Deponatwiderstände aus $CpPtMe_3$ (Deposition bei 15 kV, 170 pA).

4.3.3 Der elektrische Meßaufbau

Für die elektrische Charakterisierung der Deponate standen zwei Meßanordnungen zur Verfügung, die z. T. in früheren Diplomarbeiten aufgebaut wurden [28, S. 37]. Zum einen wurde ein Süss-Spitzenmeßplatz (PSM6) mit Lichtmikroskop verwendet, der es ermöglicht, bei Raumtemperatur und Normaldruck Strom-Spannungskennlinien aufzunehmen. Mit Hilfe von Mikroschrauben können die feinen Kontaktnadeln in allen drei Raumrichtungen bewegt und so die Goldkontakte der Anschlußstrukturen durch mechanischen Druck mit den Nadeln kontaktiert werden, wodurch ein „Bonding“ entfällt.

Der zweite Meßplatz besteht aus einer V2A-Stahl-Vakuumkammer und ermöglicht mittels eines Stickstoff-Kreislaufes für Flüssig- N_2 und eines Kupferblocks als Heizelement Messungen im Temperaturbereich zwischen 140 K und 680 K. Mit einer Pumpanlage aus Turbomolekular- und Membranpumpe kann in dem Rezipienten ein Druckbereich zwischen Atmosphärendruck und 10^{-5} mbar abgedeckt werden.

In beiden Meßvorrichtungen kamen für die Aufnahme der elektrischen Kennlinien ein programmierbares Multifunktionsmeßgerät (Keithley Electrometer 617) sowie eine

Konstantstromquelle (Keithley 220) mit IEEE-488-Schnittstellen zum Einsatz. Für die Messungen wurde eigens ein Steuerprogramm in Labview¹ entwickelt, das unter MS-Windows und einem Pentium 200-Rechner eine automatisierte Aufnahme der Kennlinien ermöglicht.

4.3.4 Meßergebnisse

Alle Messungen wurden in einer „Zweipunktanordnung“ mit konstantem Strom als Vorgabe durchgeführt. Gemessen wurde die resultierende Spannung, die von der Konstantstromquelle zur Erhaltung eines vorgegebenen Stromes in kleinen Schritten eingestellt wird. Als Meßobjekte dienen sowohl die zwischen den Goldkontakten aufgebrachten „Widerstandsbalken“ (Abb. 4.23), die nahezu frei von Unterbrechungen im elektronischen Transportkanal sind und damit eine quasikontinuierliche Verteilung von Nanokristalliten bilden, als auch die in Abb. 4.21 dargestellten perlenkettenförmigen Deponate. Bei letzteren wechseln sich Bereiche konzentrierter Kristallitanhäufungen (Zentren der Inseln) mit der isolierenden dielektrischen Matrix ab, so daß hier eine periodisch modulierte diskontinuierliche Materialverteilung entsteht. Beide Deponatvarianten zeigen in den elektrischen Messungen signifikante Unterschiede in ihren Kennlinien. Eine Diskretisierung der Strom-Spannungskennlinien bildet sich aber in den meisten Fällen nur bei den diskontinuierlichen Perlenketten aus. Als eine der Hauptursachen für die gemessenen Diskretisierungseffekte werden daher als eine naheliegende Vermutung die Unterbrechungen in der Materialverteilung identifiziert und physikalisch als eine direkte Ausprägung der Coulomb-Blockade interpretiert. Dagegen geht im Falle der quasikontinuierlichen Deponate bereits aus früheren Arbeiten der Transportmechanismus des „Variable Range Hoppings“ (*VRH*) als dominierende Leitungserscheinung hervor und stellt somit die Materialien auf eine ähnliche morphologische Rangstufe wie z. B. metallische Gläser oder Keramiken (Cermets) [28]. In Abb. 4.24 sind für ein in Mehrfachsleifen (Loops) hergestelltes quasikontinuierliches Deponat aus $CpPtMe_3$ die Strom-Spannungskennlinien in einem Temperaturbereich zwischen -120 °C und 20 °C aufgetragen, die aufgrund des glatten Kennlinienverlaufs die Annahme eines Quasi-Bulkmaterials erhärten.

¹ National Instruments Corp., Texas, USA

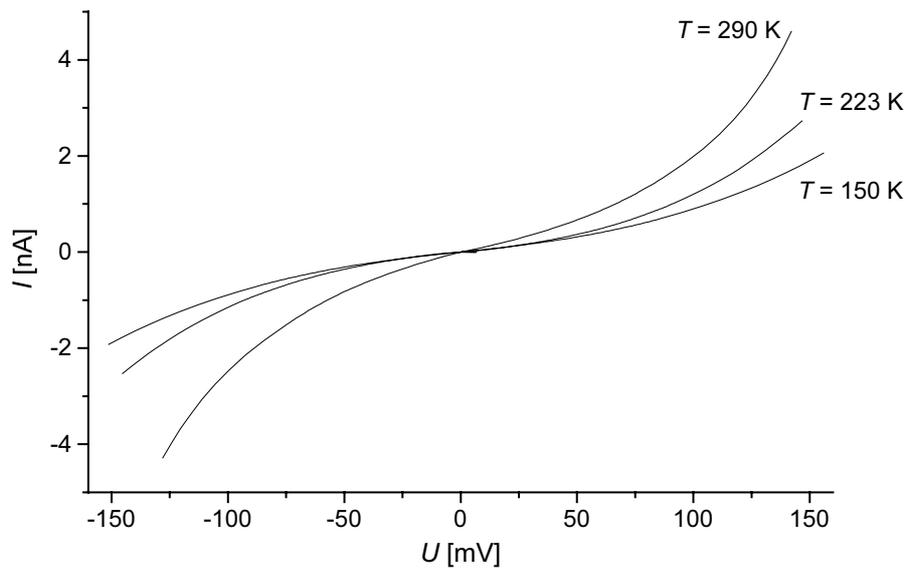


Abb. 4.24: I/U -Kennlinien von quasikontinuierlichen Deponaten aus $CpPtMe_3$ (25 kV, 150 pA).

Abb. 4.27 bis Abb. 4.40 stellen nachfolgend Strom-Spannungskennlinien von Quantenpunkt-Perlenketten-Deponaten dar, die bei Raumtemperatur (290 K) aufgenommen wurden. Abb. 4.27 zeigt die elektrische Messung an einem goldhaltigen Deponat (Ausgangsmaterial $Me_2Au(tfac)$, vgl. Kap. 2.2), das bei ca. $T = 35^\circ C$ beheizter Substratoberfläche erzeugt wurde. Die Kette ist insgesamt aus acht „makroskopischen“¹ Quantenpunkten mit Durchmessern von ca. 25 nm aufgebaut. Die ungewöhnliche Form der regelmäßigen Spannungsausschläge in Abb. 4.27 war sicherlich ein Grund für die Motivation, die Herstellung und die Untersuchung solcher Perlenketten intensiver zu studieren und ihre Erscheinungsformen kontrollierbar und (in gewissen Grenzen) reproduzierbar zu machen. Wie in Abb. 4.28 und Abb. 4.29 ferner gezeigt, lassen sich diese Spannungsausschläge zwar prinzipiell reproduzieren, sind aber bei wiederholten Messungen nicht reversibel. Es liegt in den Folgemessungen statt dessen eine Abnahme der Anzahl sowie eine Verschiebung der Peak-Spannungspositionen vor. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß die Kristallite, die mikroskopische Kondensatoren darstellen und Tunnelpfade bilden, mit jeder neuen Messung elektrostatisch stärker aufgeladen werden, so daß für jeden weiteren Meßvorgang nicht mehr von identischen

¹ Der Begriff „makroskopisch“ wird hier verwendet, um diese künstlichen Quantenpunkte begrifflich von den Nanokristalliten zu trennen, die die „mikroskopischen“ Quantenpunkte darstellen.

Anfangsbedingungen die Rede sein kann. Die Kapazitäten müßten hierzu erst wieder entladen werden. Dies kann geschehen, indem entweder das System sich selbst überlassen wird und die eingefangenen Elektronen aufgrund der Heisenbergschen Unschärferelation ihrem Ort „entkommen“ (dieser Prozeß kann mehrere Stunden dauern) – oder aber durch Umpolen der Spannungsrichtung.

Einen weiteren Ansatz für die Erklärung des irreversiblen Verhaltens in den Kennlinien liefert daneben die Betrachtung von elektrischen Formierungseffekten in den Materialien. Diese sind bereits aus früheren Arbeiten für Bulk-Deponat-Widerstände bekannt und entstehen als eine indirekte Folge der Wärmebildung des elektrischen Stromes, der mit einer Heizleistung von bis zu 12 mW eine Temperwirkung in den Deponaten hervorruft [28, S. 51]. Die zusätzliche Kraftwirkung von hohen elektrischen Feldstärken, wie sie bei den geringen Abmessungen im Zentrum der elektrischen Kontakte in der Größenordnung von $1 \cdot 10^7$ V/m entstehen können, begünstigt schließlich mikroskopische Ordnungsprozesse in einem elektrischen Formierungsprozeß: Gitterfehler werden verringert und Fehlstellen in den Kristalliten durch die Wärmeentwicklung des Stromes ausgeheilt. Diese Prozesse führen in den Kristallstrukturen zu insgesamt irreversiblen Strukturveränderungen: Die Bildung von Perkolationspfaden wird beschleunigt, wodurch aus isolierten Tunnelketten kurzgeschlossene Strompfade werden. Es erfolgt so eine zunehmende Glättung der Kurven, wie sie auf ähnliche Weise in den Materialien der quasikontinuierlichen Deponate in Erscheinung tritt. Die Wahrscheinlichkeit für diese Formierungseffekte steigt mit der Stromstärke, die für deutlich meßbare Strukturveränderungen wenigstens in den Mikroamperebereich kommen sollte [28]. In Abb. 4.30 und Abb. 4.31 sind weitere Messungen an zwei verschiedenen platinhaltigen Deponatketten aus $CpPtMe_3$ dargestellt, die zu einer Stufenausbildung (Staircase) in den Kennlinien führen. Stufenverhalten, das durch Coulomb-Blockade-Effekte hervorgerufen wird, ist eine Folge von seriell geschalteten Tunnelkontakten, die ungleiche oder asymmetrische Bauformen besitzen (vgl. Kap. 4.2.6, Abb. 4.13), eine direkte Folge der Überlagerung von unterschiedlichen Tunnelraten zum Gesamtstrom. Die Entstehung dieser Stufenfunktionen sind mit dem derzeitigen Herstellungsverfahren nur schwierig kontrollierbar, da sie weitgehend homogene Tunnelketten erfordern, die von vereinzelt stark abweichenden Tunnelbarrieren als Asymmetriezentren unterbrochen werden müssen. Bei diesen beiden vorliegenden Messungen nach Abb. 4.30 und Abb. 4.31 wurden im Zentrum zwischen zwei Anschlußkontakten im Abstand von ca. 600 nm jeweils 20 Quantenpunkte mit Durchmessern von etwa 30 nm deponiert, wobei die ersten 15

Quantenpunkte mit einer Dwelltime von 250 ms und die restlichen mit einer etwas geringeren Dwelltime von 180 ms belichtet wurden. Die dabei erzeugte Asymmetrie erfordert für eine klare Ausbildung der Stufen neben einigem experimentellen Geschick derzeit auch etwas Glück im Herstellungsprozeß, da die Ausbildung und Orientierung der Kristallite zueinander *zwischen* den Grenzoberflächen der Quantenpunkte mehr oder weniger zufällig erfolgt.

Der stromstabilisierte Betrieb wurde für die Messung der I/U -Kennlinien verwendet, um die Proben vor Zerstörung zu schützen, wie es durch Stromüberschläge im spannungsstabilisierten Betrieb der Fall sein kann, wenn die Proben plötzlich sehr hochohmig werden. Für die meßtechnische Auswertung und den Vergleich mit den in der Literatur verwendeten Quellen ist diese Darstellung jedoch unvorteilhaft. Für einen direkten Vergleich ist es daher günstiger, die stromstabilisierte Darstellung in die spannungsstabilisierte Form zu überführen, was, ohne das Ohmsche Gesetz zu verletzen, dadurch geschieht, daß die Meßpaare nach aufsteigenden Spannungen neu sortiert werden: $(I_k, U_k) \rightarrow (U_i, I_i)$. Diese Transformation ist in Abb. 4.25 für die stromstabilisierte Messung nach Abb. 4.27 sowie für alle nachfolgenden Kennlinien ab Abb. 4.32 dargestellt. Mit Hilfe dieser Transformationsvorschrift läßt sich nun für die Kennlinien eindeutig der differentielle Leitwert dI/dU auftragen, wie dies in Abb. 4.26 (für die Probe nach Abb. 4.25) geschehen ist. Eine Besonderheit kann man der Abb. 4.26 vorweg entnehmen: Trotz Erhöhung der Spannung fällt der differentielle Leitwert an bestimmten Stellen sprunghaft ab. In Kap. 4.4.3 und Kap. 4.4.4 wird dieses Phänomen im Zusammenhang mit einer sogenannten „NDR“-Charakteristik (Negative Differential Resistance) und der Entstehung von Einfang-Zuständen („Traps“) gedeutet, die an vereinzelt stark isolierten Kristalliten auftreten und durch eine Transistorwirkung ganze Tunnelpfade sperren können.

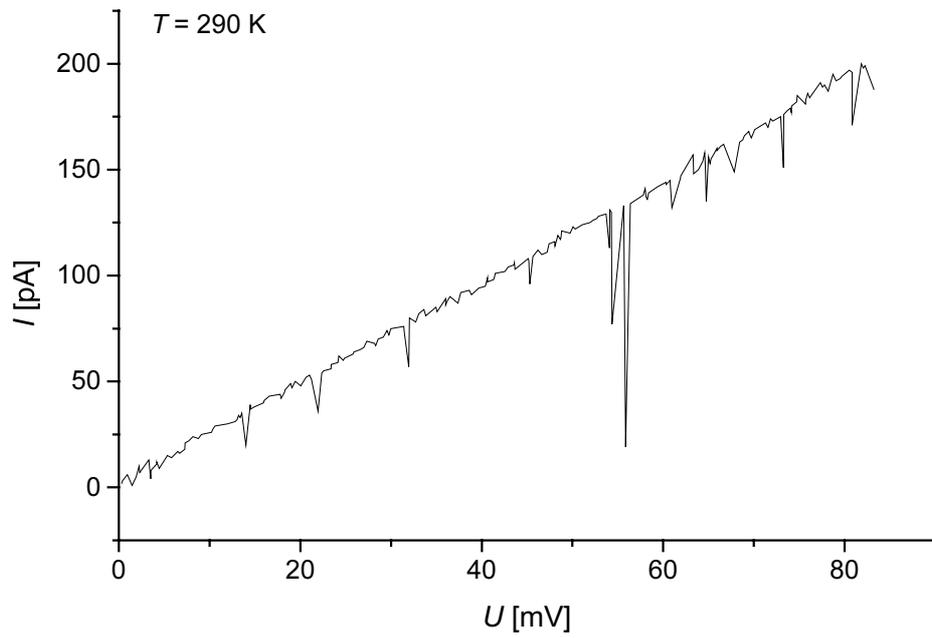


Abb. 4.25: Resultat der Transformation der Daten von Abb. 4.27 in die *spannungsstabilisierte* Darstellung.

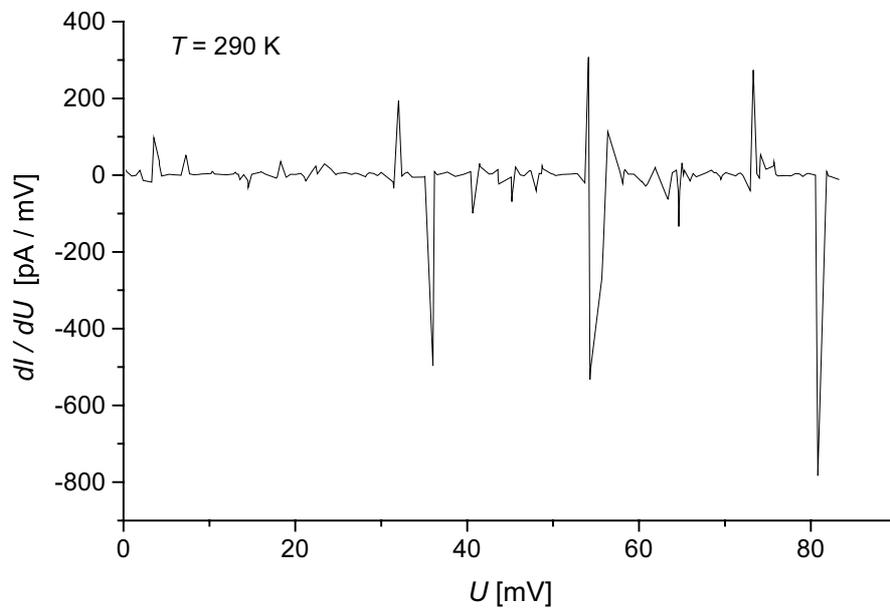


Abb. 4.26: Differentieller Leitwert dI/dU aus Abb. 4.25.

Eine besonders wichtige Erscheinung bei den SET-Effekten ist die Coulomb-Blockade-Spannung selbst. Als eine „Schwellspannung“ ist sie ähnlich wie der Eintritt einer Feldemission aus einer Metallkathode zu verstehen: Trotz Erhöhung der Spannung steigt der Strom zunächst nicht an, bis nach Überwinden der Potentialbarrieren abrupt ein Emissionsstrom einsetzt. Schwellspannungen treten oft bei langkettigen Quantenpunkten mit geringen Abmessungen auf, wenn diese keine zu weit entfernten Unterbrechungen oder allzu starke Schwankungen in der Modulation der Perlen aufweisen. In Abb. 4.33 ist die transformierte spannungsstabilisierte Kennlinie einer Perlenkette aus 30 Quantenpunkten ($CpPtMe_3$) dargestellt, die mit kurzen Pulsfolgen von ca. 50 ms in insgesamt vier identischen Schleifen deponiert wurde und somit über eine Gesamtdosiszeit von 200 ms pro Quantenpunkt verfügt. Durch einen sparsamen Einsatz von Mehrfachschleifen entstehen so gleichförmig modulierte Perlenketten mit Perlen-Durchmessern von ca. 20 nm, deren elektrische Kennlinien über ausgeprägte Schwellspannungen verfügen. In Abb. 4.34 ist eine unmittelbare, zeitlich wenige Minuten versetzte erneute Messung derselben Probe dargestellt. Abb. 4.34 und Abb. 4.33 entnimmt man nahezu konstant gebliebene Schwellspannungen von ca. 20 mV bzw. 15 mV. Ähnliches ist zu den drei Folgemessungen für eine weitere Probe aus $CpPtMe_3$ in den Abb. 4.35, Abb. 4.36 und Abb. 4.37 zu bemerken. Der gesamte (absolute) „Blockadebereich“ variiert, zählt man die negativen Offsetspannungen (für die der elektrische Strom ebenfalls unterdrückt ist) hinzu, hier zwischen 14 mV und 26 mV. Diese negativen Spannungen resultieren bei einem gleichzeitig in positiver Richtung vorhandenen elektrischen Strom scheinbar aus einem negativen Ohmschen Widerstand. Dieser ist aber eine Folge des stromstabilisierenden Regelkreises der Meßeinrichtung, da die Konstantstromquelle zur Aufrechterhaltung des vorgegebenen Stromes bei einer plötzlich hochohmig werdenden Probe notfalls durch eine Spannungsrichtungsumkehr entgegensteuert.

In der Abb. 4.38 ist eine weitere Messung für eine Probe aus $CpPtMe_3$ und in Abb. 4.39 wieder eine unmittelbare, zeitlich wenige Minuten versetzte Folgemessung gezeigt, die nun jedoch gezielt in beide Spannungsrichtungen durchgeführt wurde und zu einem asymmetrischen Kennlinienverlauf führt. Abb. 4.40 bestätigt dies für eine weitere Probe, die unter etwas veränderten Bedingungen hergestellt wurde.

Insgesamt entnimmt man den Kurven, daß sich Schwellspannungen für unterschiedliche Proben und in mehrfach wiederholten Messungen gut reproduzieren lassen, obwohl man hier genaugenommen von einer „qualitativen Reproduzierbarkeit“ oder „Tendenz“ sprechen sollte, die den Trend zu einer gezielten Kontrollierbarkeit der elektrischen Eigenschaften aufweist.

Unterdessen stellt es sich als schwierig heraus, die Unterdrückung des elektrischen Stromes als „reine Coulomb-Blockade“ zu interpretieren, da die den Messungen zugänglichen Schwellspannungen, die in der Größenordnung zwischen 15 meV und 50 meV liegen, von der destruktiven Raumtemperaturenergie ($kT \approx 26$ meV) stärker maskiert sein müßten. Man muß daher in dem hier vorliegenden Fall eines komplexen Netzwerkes aus einzelnen Kristallitinseln besser von der Solitonen-Schwellspannung (vgl. Anhang, Glg. (7-10) bzw. Glg. (7-11)) sprechen, da solche Systeme den hergestellten Strukturen in der Modellierung näherkommen. Auch fallen die zu erwartenden Blockade-Spannungen im Falle eines Solitonen-Transportes kleiner aus als im einfachen Tunnelement, was durch die entsprechenden Korrekturterme in Glgn. (7-10) und (7-11) (Anhang) zum Ausdruck kommt. Zusammenfassend sei die für die Kennlinien charakteristische Fülle an Erscheinungsformen der diskretisierten Kurven hervorgehoben. Die in der Bandbreite der gemessenen Phänomene von scharfen Spannungsausschlägen über Stufenfunktionen bis hin zu den Schwellspannungen reichenden Beobachtungen stellen insgesamt eine Herausforderung an eine einheitliche Interpretation der Effekte dar, welche auf wenige physikalische Prinzipien reduziert sein sollte. Im nächsten Kapitel findet daher eine grundlegende Deutung der Meßdaten im Kontext der Orthodoxen Theorie der Coulomb-Blockade statt, worin die meisten der hier beobachteten Effekte auf zwei fundamentale Prinzipien zurückgeführt werden: die Ausbildung von Einfang-Zuständen und den Mechanismus des negativen differentiellen Widerstandes (NDR). Deren Adaption und Berücksichtigung im Transportmechanismus durch Monte-Carlo-Simulationen führt für einen großen Teil der Messungen zu einem qualitativ guten Verständnis der Leitungerscheinungen in den Deponaten.

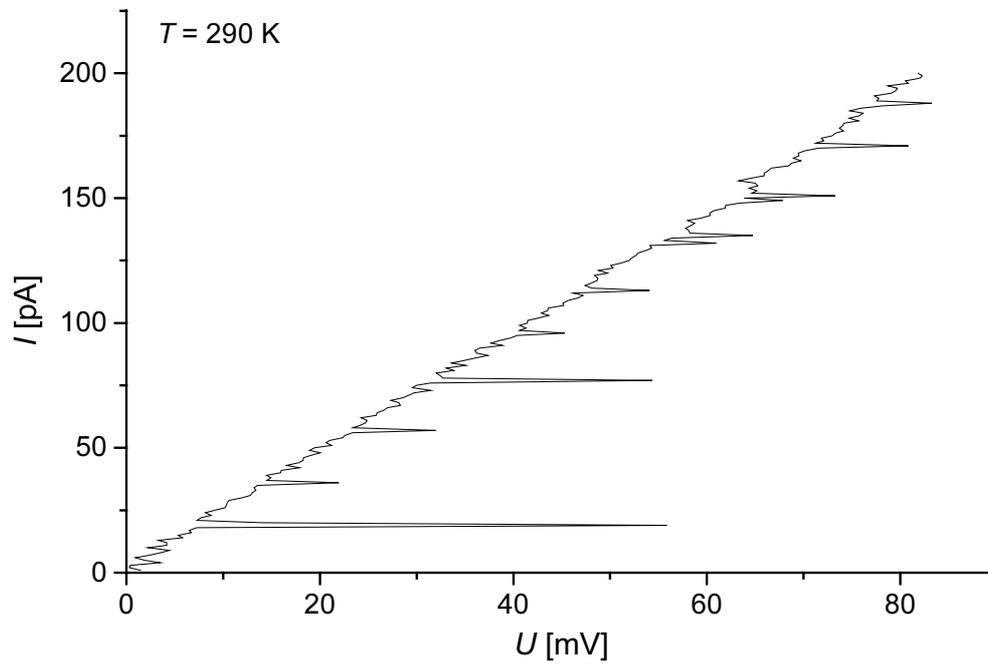


Abb. 4.27: I/U -Kennlinie von Serien-Quantenpunkten (stromstabilisiert, Deponat aus $CpPtMe_3$ bei 20 kV, 200 pA).

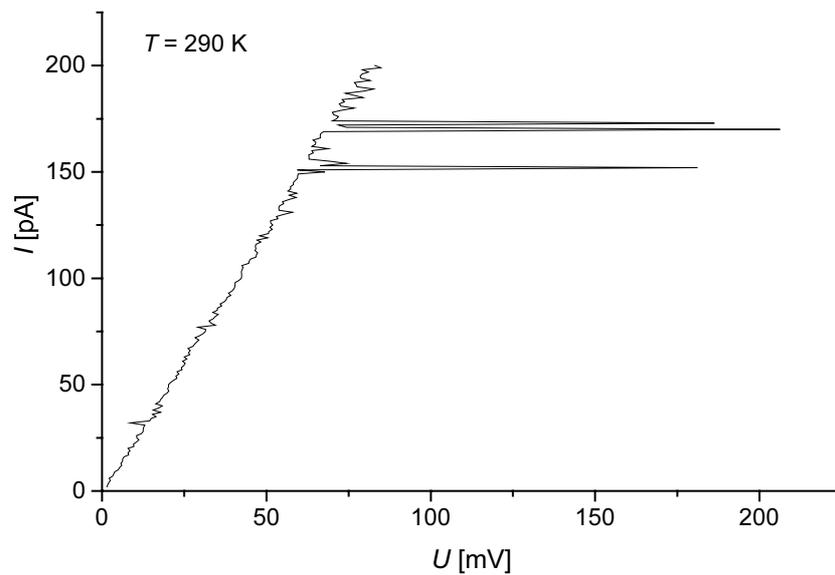


Abb. 4.28: Einige Minuten zeitlich versetzte Folgemessung für das Deponat in Abb. 4.27.

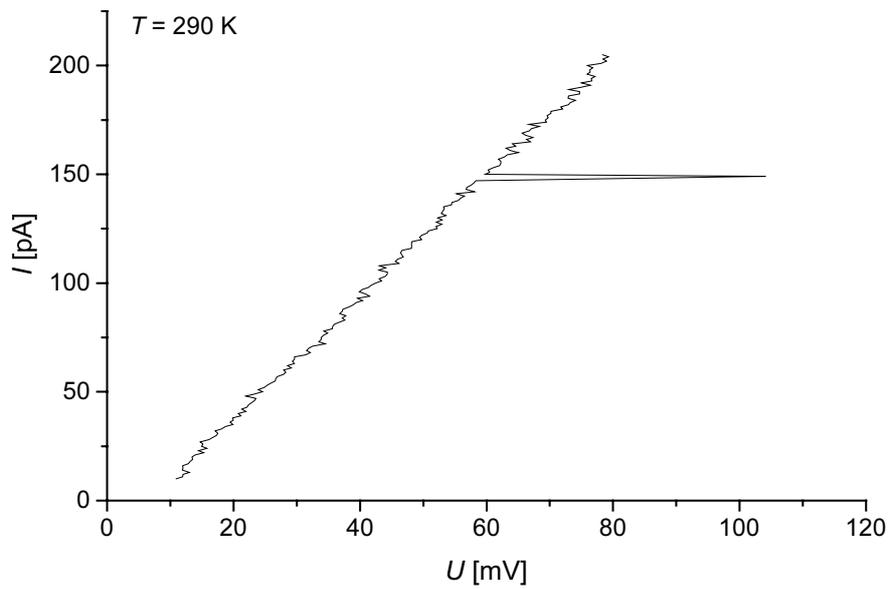


Abb. 4.29: Einige Minuten zeitlich versetzte und wiederholte Folgemessung für das Deponat in Abb. 4.27 (stromstabilisiert).

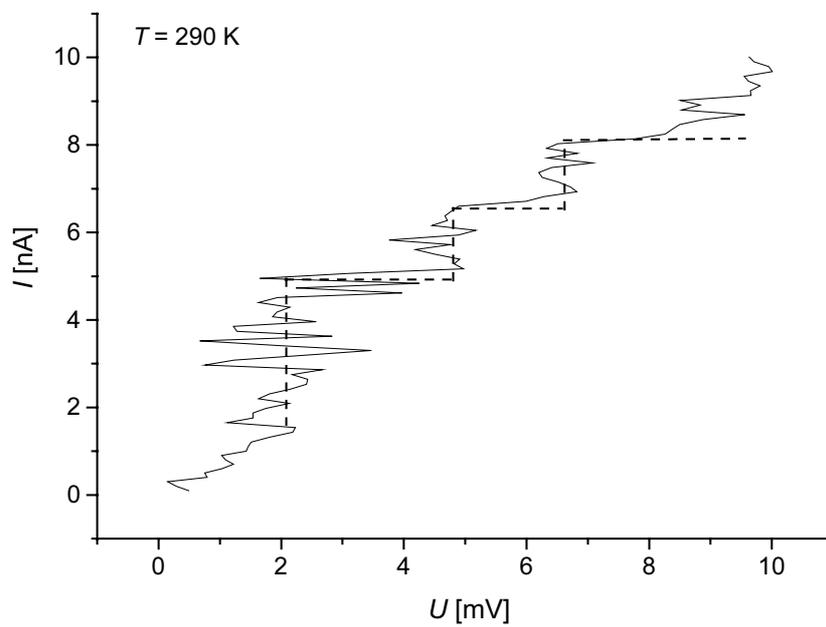


Abb. 4.30: Stufenbildung in der I/U -Kennlinie von Serien-Quantenpunkten (stromstabilisiert, Deponat aus $CpPtMe_3$ bei 15 kV, 150 pA).

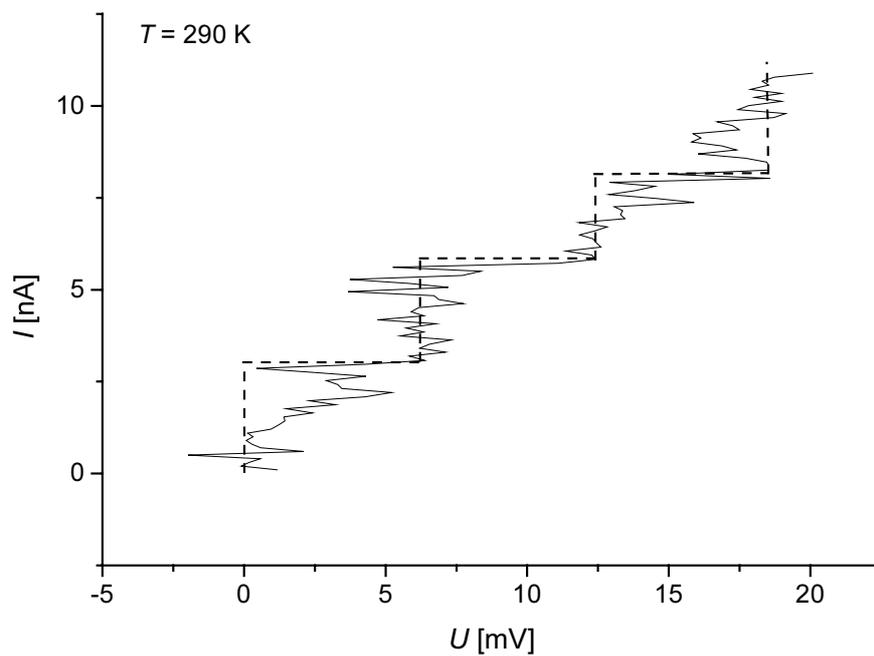


Abb. 4.31: Stufenbildung in der I/U -Kennlinie von Serien-Quantenpunkten (stromstabilisiert, Deponat aus $CpPtMe_3$ bei 20 kV, 100 pA).

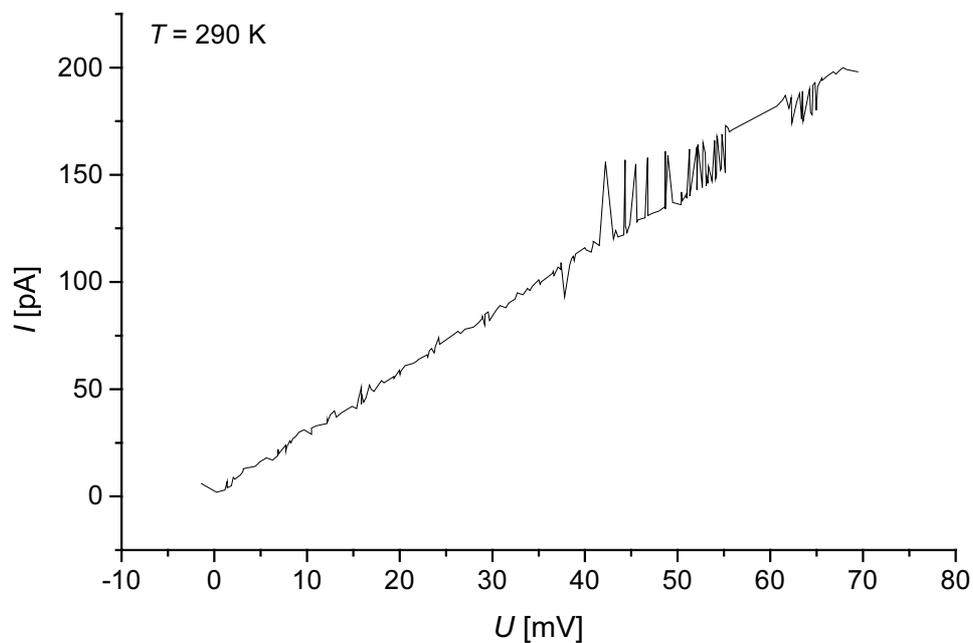


Abb. 4.32: I/U -Kennlinie von Serien-Quantenpunkten (spannungsstabilisiert, Deponat aus $CpPtMe_3$ bei 15 kV, 170 pA).

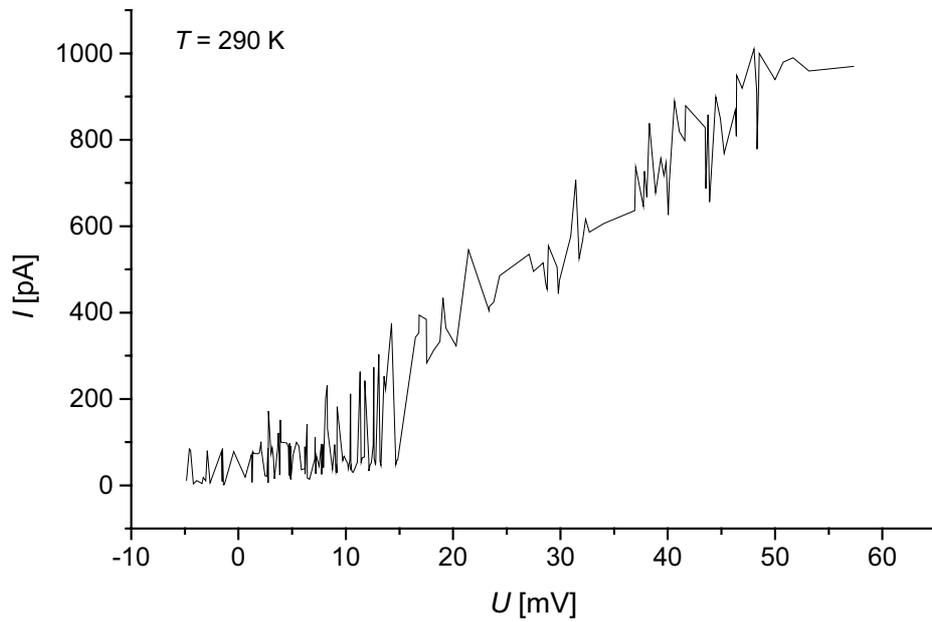


Abb. 4.33: I/U -Kennlinie mit „Schwellspannung“ von Serien-Quantenpunkten (spannungstabilisiert, Deponat aus $CpPtMe_3$ bei 15 kV, 170 pA).

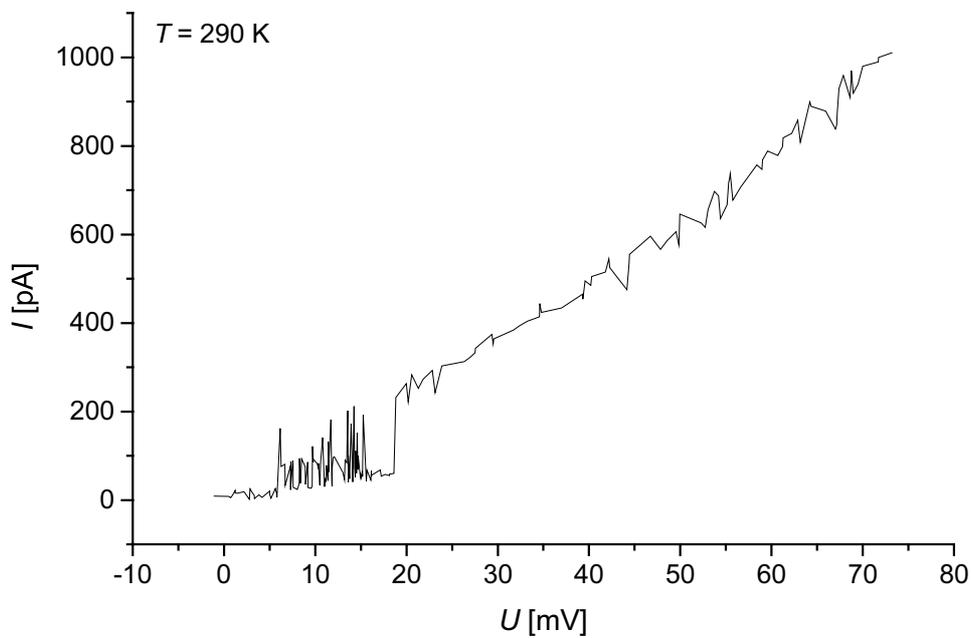


Abb. 4.34: Einige Minuten zeitlich versetzte Folgemessung für das Deponat in Abb. 4.33.

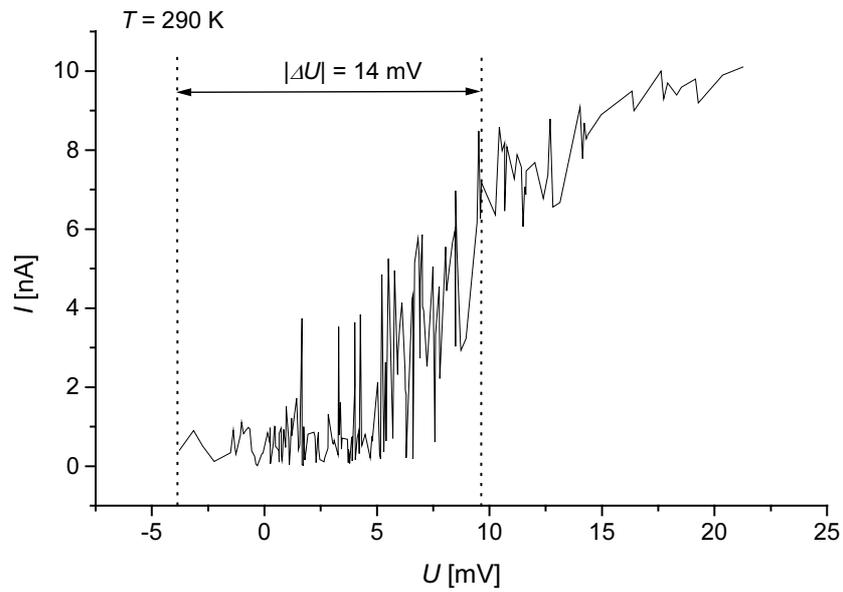


Abb. 4.35: I/U -Kennlinie von Serien-Quantenpunkten (spannungsstabilisiert, Deponat aus $CpPtMe_3$ bei 15 kV, 170 pA).

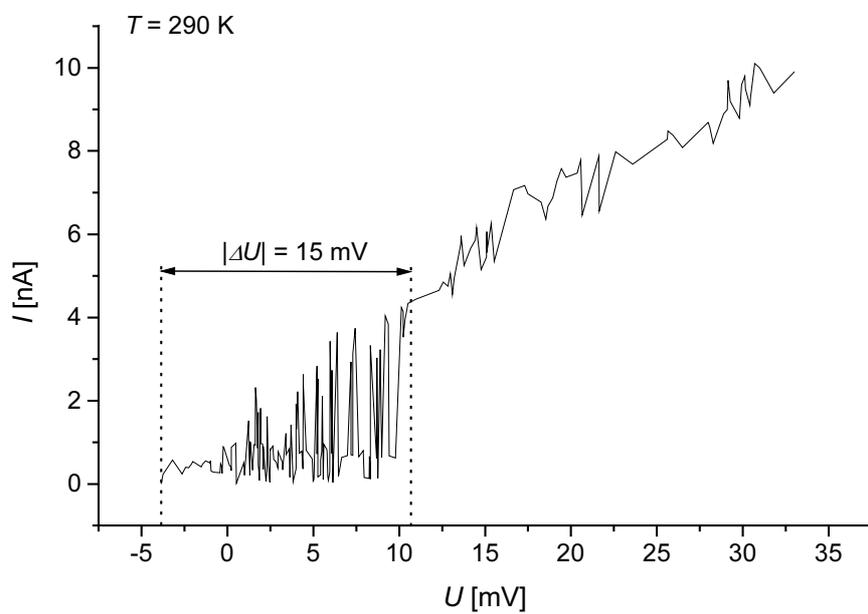


Abb. 4.36: Einige Minuten zeitlich versetzte Folgemessung für das Deponat in Abb. 4.35.

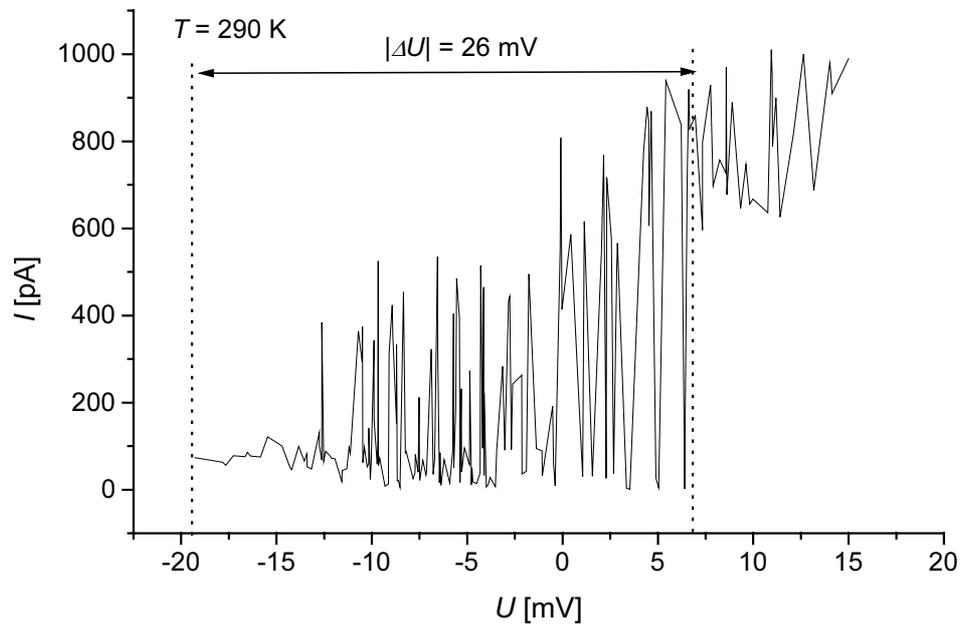


Abb. 4.37: Einige Minuten zeitlich versetzte und wiederholte Folgemessung für das Deponat in Abb. 4.35.

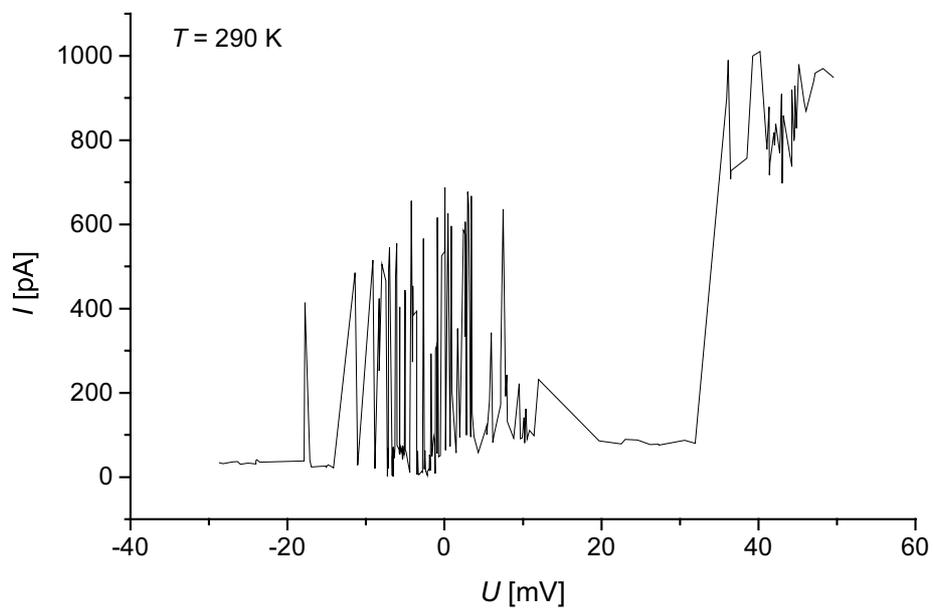


Abb. 4.38: I/U -Kennlinie von Serien-Quantenpunkten (spannungsstabilisiert, Deponat aus $CpPtMe_3$ bei 15 kV, 170 pA).

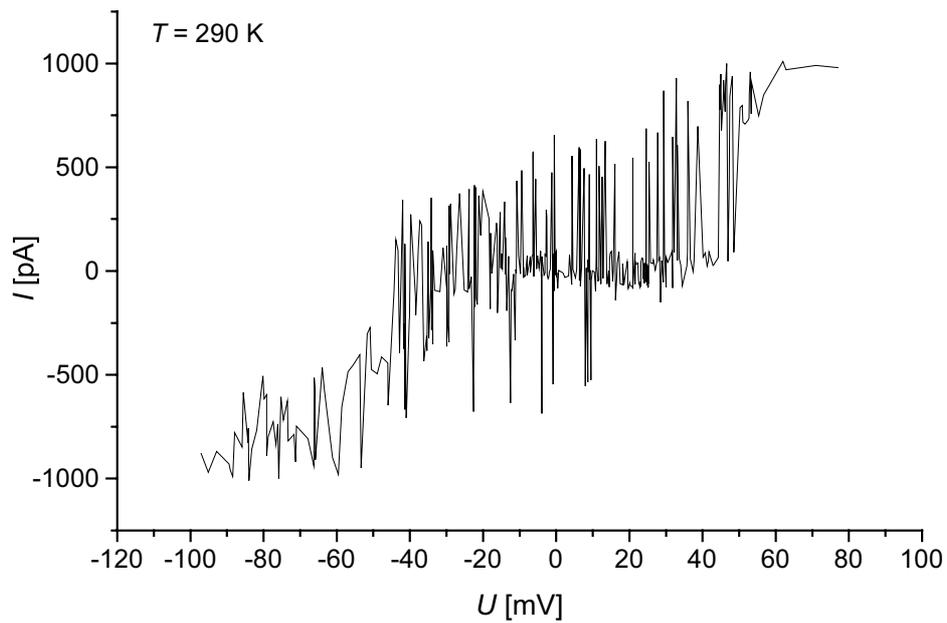


Abb. 4.39: Einige Minuten zeitlich versetzte Folgemessung in beide Spannungsrichtungen für das Deponat in Abb. 4.38.

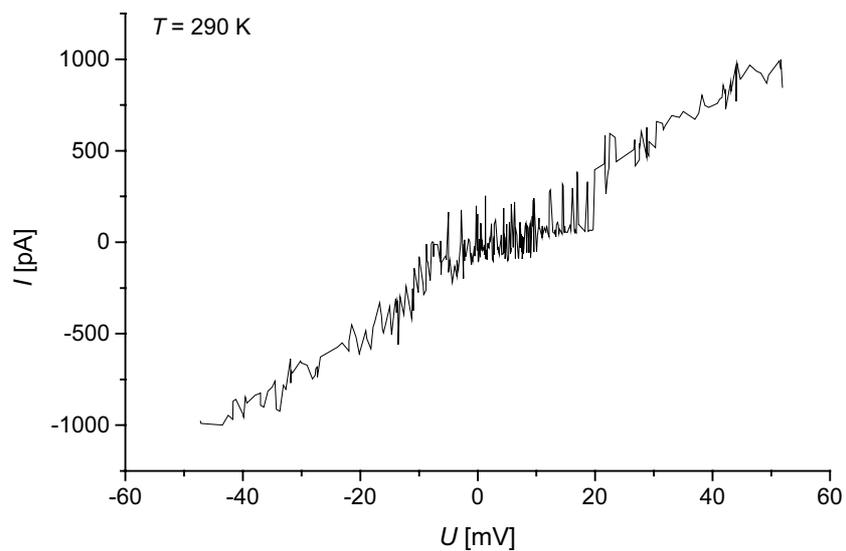


Abb. 4.40: I/U -Kennlinie in beide Spannungsrichtungen (spannungsstabilisiert, Deponat aus $CpPtMe_3$ bei 15 kV, 170 pA).

4.4 Modellierung des Transportmechanismus

Um reale Festkörper-Objekte wie z. B. eine komplex verkettete Ansammlung von Quantenpunkten richtig zu beschreiben, ist es notwendig, ein vereinfachtes Modell des Systems zu entwerfen. Eine mächtige Variante besteht darin, für das System eine Ersatzdarstellung zu finden, die die physikalischen Phänomene auf die notwendigen Erscheinungen reduziert, ohne aber dabei ihre physikalische Essenz aufzugeben. Albert Einstein kommentierte das Modellierungsverhalten der Physiker seiner Zeit (das sicherlich auch für unsere gelten dürfte) beiläufig mit dem „Physikalischen Imperativ“:

Mache alles so einfach wie möglich, aber nicht einfacher!

Im Falle unserer Quantenpunktsysteme könnte dies bedeuten, die elektrostatische Wechselwirkung der Elektronen untereinander und mit der Materie im Solitonenbild (vgl. Anhang) durch Kapazitäten zu beschreiben. Ihre Eigenschaft, auf bestimmten Inseln lokalisiert zu sein, könnte durch hohe „Tunnelwiderstände“ dargestellt werden. Man könnte so für den realen Festkörper ein Ersatzschaltbild entwerfen, das mit Hilfe grundsätzlicher Prinzipien der Elektrodynamik, z. B. der Kirchhoffschen Regeln, behandelt werden könnte. Der Einfluß externer Störungen (Randbedingungen) auf das modellierte Gebilde, wie z. B. das elektromagnetische Feld im Hintergrund, ließe sich durch eine zeitlich veränderliche, oszillierende Punktladung darstellen, die durch eine Kapazität an das Quantenpunkt-Netzwerk gekoppelt ist. Selbst eine räumliche Unordnung der Quantenpunkte, wie sie im Falle der metallorganischen Materialien als regellose Verteilung von verschieden großen Nanokristalliten in einer amorphen Matrix vorliegt, ließe sich durch eine statistische Zufallsverteilung von Widerständen und Kapazitäten repräsentieren. Entsprechend wurde bei der Modellierung der in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen vorgegangen.

4.4.1 Grundlegende physikalische Äquivalente

In einer ersten Näherung für eine reale Kette von Kristalliten, die auch zweidimensional geartet sein darf, ist in Abb. 4.41 der Ausschnitt des Ersatzschaltbildes als ein durch Kondensatoren und Widerstände gekoppeltes Netzwerk von kugelförmigen Inseln mit dazwischenliegenden Tunnelbarrieren (repräsentiert durch den Tunnelwiderstand R_T und die

Zwischenkapazität C_{12} zwischen zwei Kugeln) dargestellt. Außerdem ist jede Insel zusätzlich durch eine Streukapazität C_0 ($C_0 \ll C$) an die Umgebung gekoppelt. C_0 kann auch als eine aufs Unendliche (oder auf Masse) bezogene Selbstkapazität des Systems bezeichnet werden, was in dem hier vorliegenden Fall die dielektrische Matrix und ein unendlich ausgedehntes Substrat repräsentiert. Insgesamt enthält das gesamte System vier Freiheitsgrade: Tunnelwiderstände R_T , Kapazitäten C , die kapazitive Kopplung C_0 an die Umgebung und die Anzahl N der Kontakte.

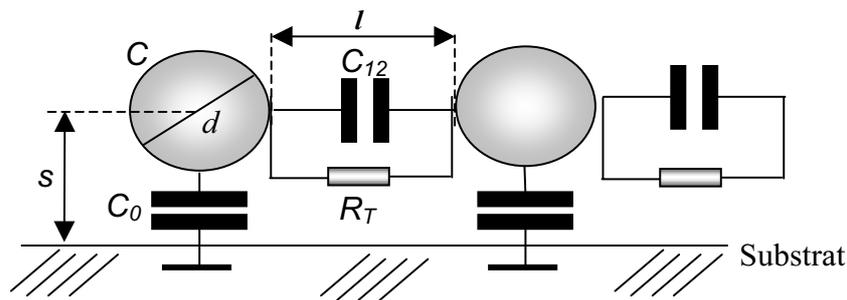


Abb. 4.41: Modellierung des nanokristallinen Verbundmaterials durch Kugel-Kondensatoren und Widerstände.

Komplizierte Anordnungen von Zwischenkapazitäten, wie sie in Abb. 4.41 dargestellt sind, können näherungsweise mit der Methode der Bildkraft berechnet werden. Man findet für die Zwischenkapazität C_{12} zweier Kugelkondensatoren und deren Selbstkapazität C_0 zu einer unendlich ausgedehnten Ebene (Bezeichnungen siehe Abb. 4.41) [72]:

$$C_{12} = \pi\epsilon\sqrt{l^2 + 2ld} \sum_{j=0}^{\infty} \left\{ \coth\left[\left(j + \frac{1}{2}\right) \operatorname{arccosh}\left(\frac{l}{d} + 1\right)\right] - 1 \right\} \quad (4-28)$$

$$C_0 = 2\pi\epsilon\sqrt{s^2 + 2sd} \sum_{j=0}^{\infty} \left\{ \coth\left[\left(j + \frac{1}{2}\right) \operatorname{arccosh}\left(\frac{s}{d} + 1\right)\right] - 1 \right\} \quad (4-29)$$

Die totale Gesamtkapazität des Systems aus zwei Kondensatoren mit Substrat ist $C = C_0 + C_{12}$, wobei die Kopplung an das Substrat immer als schwach ($C_0 \ll C_{12}$) angenommen wird. In der realen Umgebung sind strenggenommen die Konstellation und die geometrische Form aller Kristallpartikel untereinander zu berücksichtigen, um korrekte Werte für die Ladungsenergien und die Änderung der freien Energien zu erhalten. Für die Berechnung der Gesamtkapazität C_i eines Partikels müssen dann die Wechselwirkungen aller

anderen Partikel auf diesen Kristall, also die Kapazitätsmatrix C_{ij} , berücksichtigt werden. Allgemein gilt für die Ladung eines Kondensators i in einem System aus N Kapazitäten:

$$q_i = \sum_{j=1}^N C_{ij} \phi_j \quad (4-30)$$

Die Diagonalelemente C_{ii} der Kapazitätsmatrix bestimmen die Gesamtkapazität der einzelnen Kondensatoren, während alle anderen Elemente C_{ij} ($i \neq j$) ihre Relativkapazitäten kennzeichnen. Die elektrostatische Energie (Ladungsenergie) des gesamten wechselwirkenden Systems aus N Kondensatoren ergibt sich dann zu [72]:

$$E_C = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i \phi_i = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (\hat{C}^{-1})_{ij} q_i q_j \quad (4-31)$$

Dabei ist \hat{C}^{-1} die inverse Kapazitätsmatrix. Typische Werte für die hier durchgeführten Experimente mit kugelförmig angenommenen Kristalliten (Durchmesser zwischen 1 nm und 4 nm) liegen bei $C_{12} \approx 2 \cdot 10^{-19}$ F ... $2.5 \cdot 10^{-18}$ F bzw. $C_0 \approx 4 \cdot 10^{-20}$ F ... $1 \cdot 10^{-19}$ F mit $\epsilon \approx 11$ sowie für die Tunnelwiderstände bei $R_T \approx 100$ M Ω ... 3 G Ω .

4.4.2 Der Monte-Carlo-Simulationsprozeß

Mit den Ausführungen des vorangegangenen Kapitels 4.2 lassen sich die dynamischen Prozesse der elektronischen Transportvorgänge durch eine Monte-Carlo-Simulation beschreiben. Die statistischen Vorgänge, welche mit Hilfe einer externen Energiequelle (z. B. einer Spannungsquelle) zu gerichteten Tunnelvorgängen reguliert werden, bilden nach einer gewissen Einschwingzeit im System ein thermo- und elektrodynamisches Quasi-Gleichgewicht. Der Simulationsprozeß sieht in diesem Gleichgewicht für ein verkettetes System aus Inseln (Knotenpunkten) und Tunnelementen folgendermaßen aus (Abb. 4.42):

1. Initialisiere das System, indem für jeden Knotenpunkt Überschußladungen q_i vorgegeben werden, die über ein Potential ϕ_i verfügen.
2. Bestimme nach Glg. (4-7) für jedes Tunnelement die Tunnelrate Γ_i indem bei jedem Tunnelprozeß die Änderung der freien Energie ΔF (Glg. (7-9) ermittelt wird.
3. Für jedes Tunnelement: Bestimme aus der Tunnelrate die Tunnelzeit τ und gewichte sie mit einer Zufallszahl $0 < r < 1$: $\tau = -\ln(r)/\Gamma$. „Gewinner“ für den nächsten berücksichtigten Tunnelvorgang ist der Tunnelkontakt mit der kürzesten Zeit.
4. Gleichgewicht erreicht ($\sum \Gamma_i = 0$)? Wenn ja, Ende, ansonsten berechne alle Ladungen an den Knotenpunkten neu und gehe zurück zu Schritt 1.

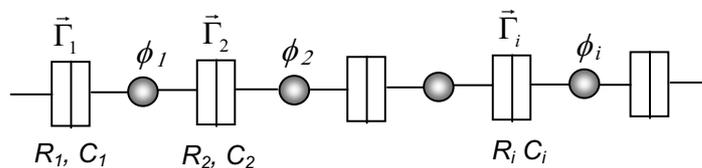


Abb. 4.42: Gekoppelte Inseln und Tunnelemente für die Berechnung in den Monte-Carlo-Simulationen.

Derzeit existieren drei von unterschiedlichen Arbeitsgruppen entwickelte sogenannte „universelle Einzel-Elektronen-Simulatoren“, die den hier dargestellten Prozeß auf beliebige Netzwerke von Tunnelementen anwenden können. Zum einen sind das aus der Arbeitsgruppe von Likharev selbst die Programme MOSES (unter MS-DOS) von R. Chen [73], das ein reiner Monte-Carlo-Simulator ist, sowie SENECA (unter Unix) von L. Fonseca [77], das statt einer Monte-Carlo-Simulation die Master-Glg. (4-11) löst. Letzteres hat gegenüber der Monte-Carlo-Simulation den Vorteil, daß auch sehr seltene Ereignisse wie das Co-Tunneln (typischerweise in 1 von 1 Milliarde Tunnel-Ereignissen) besser aufgelöst werden, da die Mastergleichung eine exakt-deterministische Lösung (allerdings auf Kosten der Rechenzeit) darstellt. Für die meisten in dieser Arbeit durchgeführten Simulationen wurde das an der TU Wien entwickelte Programm SIMON von C. Wasshuber [74] verwendet, das aufgrund seiner graphischen Oberfläche unter Unix besonders flexible Anpassungen und Änderungen an den modellierten Systemen ermöglicht. SIMON verwendet eine Kombination aus Monte-Carlo-Simulation und Lösung der Master-Gleichung, so daß mit moderaten Simulationszeiten auch Co-Tunnelprozesse aufgelöst werden können. Schaltungstheoretisch basieren diese universellen Simulatoren auf dem Theorem von Thevenin bzw. Norton,

wonach beliebige Konfigurationen von elektronischen Bauteilen immer ein äquivalentes reduziertes Ersatzschaltbild aus einer Serienschaltung (oder Parallelschaltung) einer komplexen Impedanz und Spannungsquelle (oder Stromquelle) besitzen (z. B. [75]).

Simulator	Gruppe	Methode	Co-Tunneln
SENECA (Unix)	Fonseca/Likharev, Uni NY	Master-Gleichung	Ja
MOSES (Dos)	Chen, NY	Monte-Carlo	Nein
SIMON (Unix)	Wasshuber, TU-Wien	Master/Monte-Carlo	Ja

Tabelle 2: Verfügbare universelle Einzel-Elektronen-Simulatoren.

4.4.3 Einfang-Zustände und der Mechanismus des negativen differentiellen Widerstandes (NDR)

Schon die ersten Simulationen zeigten, daß durch eine einfache Hintereinanderschaltung von Tunnelkontakten zu linearen 1-D- oder 2-D-Netzwerken die beobachteten elektronischen Effekte in den elektronenstrahlinduzierten Deponaten, wie etwa die scharfen regelmäßigen Spannungsausschläge oder ausgeprägten Schwellspannungen, nicht erklärt werden können. Das Material muß daher in seiner realen Unvollkommenheit unter Berücksichtigung von Fehlerstellen und Unregelmäßigkeiten betrachtet werden. Diese entstehen beim Herstellungsprozeß der Quantenpunkte auf natürliche Weise in der regellosen Verteilung der Nanokristallite (vgl. Abb. 4.43 a): Es existieren über die gesamte Quantenpunkt-Perlenkette verteilt sowohl durchgehende Tunnelpfade als auch solche, die plötzlich unterbrochen sind und daher zu einer Sackgasse für die bis dahin gelangten Elektronen werden (Abb. 4.43 b). Ebenso können kontinuierliche Stromkanäle als Perkolationspfade existieren, die, elektrisch kurzgeschlossen, die gesamten SET-Eigenschaften der Deponate zerstören. Die Entstehung von unterbrochenen Tunnel- oder Strompfaden aus den Nanopartikeln ist vermutlich an den Grenzstellen zwischen den makroskopischen Quantenpunkten am stärksten begünstigt und verantwortlich für die Ausbildung der Diskretisierungseigenschaften in den Kennlinien. Dies wird vor allem durch die elektrischen Messungen belegt, wonach gleichmäßige oder quasikontinuierliche „Bulk-Deponate“ dieses Verhalten in den I/U -Kennlinien nicht zeigen [28]. Wie man der gestrichelten Einkreisung in Abb. 4.43 a) entnehmen kann, stehen sich an der Grenzfläche der beiden benachbarten makroskopischen Quantenpunkte im oberen Bereich zwei Kristallite gegenüber, die einen durchgehenden Tunnelpfad weiterführen, während der

untere Kristallit in dem linken Quantenpunkt keinen gegenüberliegenden Nachbarn besitzt, so daß der Tunnelpfad hier unterbrochen wird. Im oberen Bereich von Abb. 4.43 b) ist dieser Sachverhalt noch einmal im gestrichelten Kreis dargestellt, wobei durchgehende und unterbrochene Tunnelpfade durch Punkte dargestellt sind.

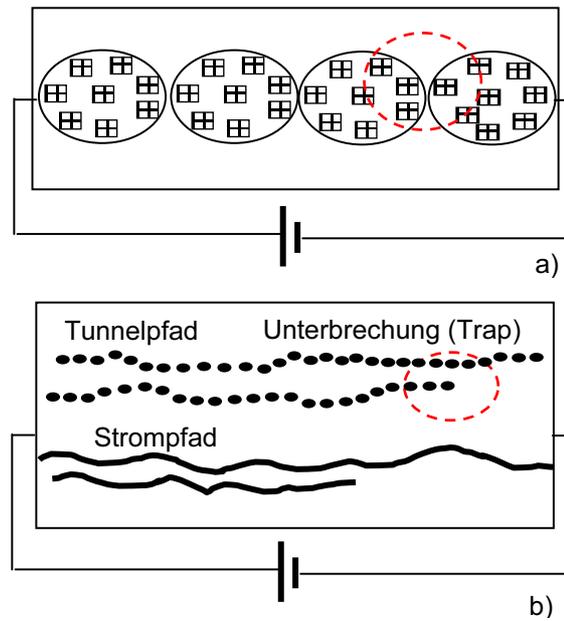


Abb. 4.43: a) Nanokristalline Quantenpunkte in Serie, b) die darin möglichen Tunnel- und Strompfade.

Im folgenden wird dieser Sachverhalt für die Interpretation herangezogen, und es wird im besonderen der Frage nachgegangen, was mit Elektronen geschieht, die an den Ort eines elektrisch isolierten Kristalliten transportiert werden, und vor allem, wie diese Elektronen mit benachbarten, durchgehenden Tunnelpfaden in Wechselwirkung treten können. Zur Modellierung eines solchen „Defektes“ in einem elektronischen Ersatzschaltbild ist es vorteilhaft, in gewohnter Weise Kristallite durch „Knotenpunkte“ oder „Inseln“ zu modellieren und die dielektrische Verbindung zwischen ihnen durch Tunnelkontakte darzustellen. Dadurch entsteht die in Abb. 4.44 gezeigte Anordnung, die im Kontext der Orthodoxen Theorie auch als „Single-Electron-Trap“ oder „Memory Cell“ bekannt ist [76]. Ihre Wirkungsweise ist wie folgt: Von dem negativen Pol der Spannungsquelle wird ein Ladungs-Soliton (vgl. Anhang) durch die Kette „gepumpt“, bis es an der Kapazität C_{Trap} gestoppt wird. Schaltet man die Spannung wieder aus, so ist das Soliton am letzten Knotenpunkt eingefangen, da die Coulomb-Blockaden der zurückliegenden Tunnelkontakte das „Wegdiffundieren“ verhindern. Eine natürliche Befreiung des Solitons erfolgt entweder

durch thermische Aktivierung (kT) oder, indem das System sich selbst überlassen wird, durch das Co-Tunneln, das eine direkte Folge der Heisenbergschen Unschärferelation ist.

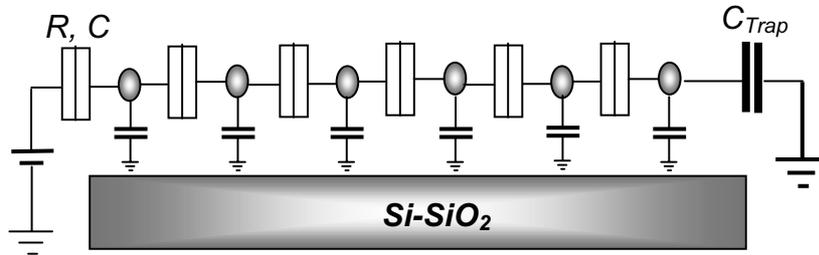


Abb. 4.44: Entstehung von Einfangstellen („Traps“) durch unterbrochene Tunnelketten (Memory Cell).

Letzteres Ereignis nimmt aber umgekehrt proportional mit der Länge N der Kette ab (vgl. Glg. (4-16)), so daß bei geringen thermischen Energien für die eingefangenen Zustände Lebensdauern von typischerweise $\tau = RC > 12$ Stunden resultieren können [58], [77], [78], [79]. In Abb. 4.45 sind in einer Monte-Carlo-Simulation die im letzten Knotenpunkt der Kette akkumulierten Ladungen berechnet worden. Man erkennt, daß die elektronische Anordnung nach Abb. 4.44 wie eine „Elektronen-Schachtel“ (*Single Electron Box*) für die Elektronen wirkt, da mit kontinuierlich ansteigenden Spannungen die Ladung in regelmäßigen Abständen um einen diskreten Wert erhöht wird.

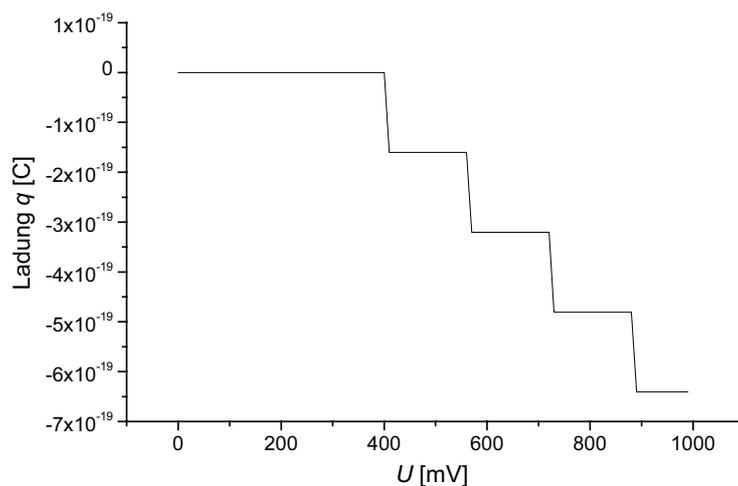


Abb. 4.45: Monte-Carlo-Simulation: Akkumulierte Ladungen einer „SET-Trap-Kette“ in Abhängigkeit von der Spannung ($C_0/C=0.1$, $R = 100 \text{ M}\Omega$, $C = C_{Trap} = 10^{-18} \text{ F}$).

Auf künstliche Weise lassen sich diese Einfang-Zustände aufheben und die Solitonen-Zustände befreien, indem die anliegende Spannung umgepolt wird. Damit ist die Möglichkeit gegeben, Einfang-Zustände gezielt auf ihre Ladung hin „auszulesen“, weswegen Anordnungen dieser Art oft als Speicherbausteine vorgeschlagen werden, bei denen ein eingefangenes Soliton ein Bit repräsentieren soll [76].

Um die Wechselwirkung eingefangener Elektronen auf die geschlossenen Tunnelpfade in angemessener Weise beschreiben zu können, sind noch einige Überlegungen nötig, die die gegenseitige Abstoßung von gleichartigen Ladungen betreffen. Die Abstoßung wird durch eine kapazitive Kopplung beschrieben. Der dabei wirkende Mechanismus ist in der Schaltung nach Abb. 4.46 dargestellt. Die rechte gestrichelt gezeichnete rechteckige Umrandung stellt die „Elektronen-Schachtel“ dar und ist in ihrer Funktionalität der in Abb. 4.44 dargestellten Schaltung äquivalent: Gespeist von der externen Spannungsquelle U wird die Elektronen-Schachtel im Knotenpunkt mit Elektronen gefüllt, die aufgrund der vorgeschalteten Tunnelemente (R_{NDR} , C_{NDR}) die Falle nicht mehr von allein verlassen können. Der linke gestrichelt umrandete Bereich der Schaltung stellt einen einfachen Doppelkontakt (R , C) dar, der allerdings mit einer Kapazität C_K an die Elektronen-Schachtel gekoppelt ist, deren Bedeutung gleich klar wird. In dem Graphen in Abb. 4.47 ist der Strom I dargestellt, der mit Hilfe einer Monte-Carlo-Simulation (SIMON, vgl. Kap. 4.4.2) berechnet wurde. Man sieht eine deutliche Ausbuchtung in der sonst stetigen Kurve, deren Ausprägung in ihrer Breite stark von der Koppel-Kapazität C_K abhängt. Dieser Effekt wird in der Literatur oft als NDR (Negative Differential Resistance) bezeichnet, da er trotz Erhöhung der Spannung einen Abfall des Stromes bewirkt [80]. Sein physikalischer Ursprung geht auf die Transistor-(Schalter-)Wirkung der in der Elektronen-Schachtel akkumulierten Ladungen auf den Knotenpunkt des Doppelkontaktes zurück (vgl. Abb. 4.46).

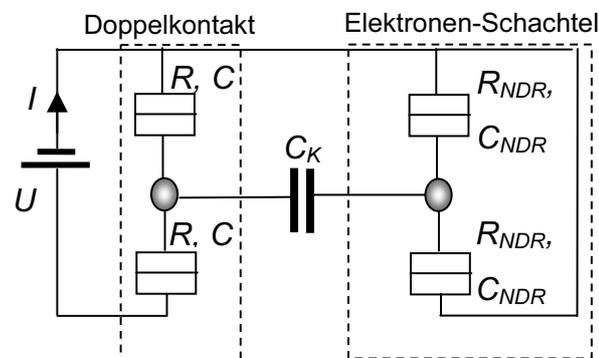


Abb. 4.46: Schaltkreis für die Entstehung des negativen differentiellen Widerstandes (NDR).

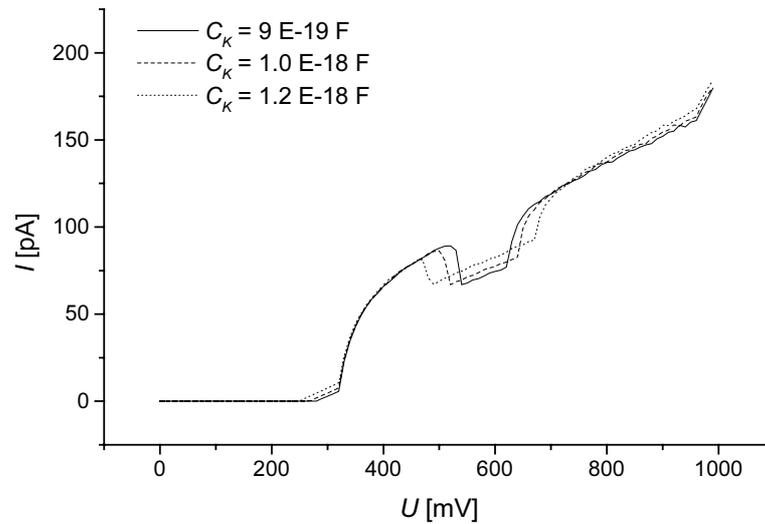


Abb. 4.47: Monte-Carlo-Simulation der Entstehung von „Ausbuchtungen“ in der I/U -Kennlinie durch den NDR-Effekt ($R = 100 \text{ M}\Omega$, $R_{NDR} = 200 \text{ M}\Omega$, $C = 10^{-19} \text{ F}$, $C_{NDR} = 5 \cdot 10^{-19} \text{ F}$, $T = 0 \text{ K}$).

Im nächsten Abschnitt werden diese beiden Prinzipien aus „eingefangenen Solitonen-Zuständen“ und der „repulsiven Wirkung des NDR -Mechanismus“ auf kombinatorische Weise dazu adaptiert, die unterschiedlichen Erscheinungsformen der elektrischen Kennlinien durch eine geeignete Wahl der Kopplungskapazität C_K und des „Einfang-Widerstandes“ R_{Trap} nachzubilden.

4.4.4 Simulationsergebnisse

In Abb. 4.48 sind die beiden Anordnungen aus Einfang- und NDR-Schaltkreis des vorhergehenden Abschnittes zu einer einzigen Schaltung aus neun bzw. zehn Tunnelementen zusammengefaßt und dienen als elektronisches Ersatzschaltbild für die in Abb. 4.43 b) skizzierten Tunnelpfade mit neu hinzukommender Coulomb-Wechselwirkung über C_K . Jede Insel könnte in der Skizze einen makroskopischen Quantenpunkt darstellen und jedes Tunnelement einen Kristallit an den Grenzflächen dieser Punkte. Mit R_{Trap} bzw. C_{Trap} sind der Widerstand des letzten Tunnelkontaktes bzw. die „abschließende“ Kapazität in der Einfang-Kette bezeichnet. R und C stellen die (identischen) Tunnelwiderstände bzw. Kapazitäten aller übrigen Tunnelkontakte dar. C_0 kennzeichnet die Streu- oder Selbstkapazität gegen die Masse und ist viel kleiner als die übrigen Kapazitäten ($C_0 / C < 0.1$). In der Monte-Carlo-Simulation wird die Spannung in kleinen Schritten erhöht und anschließend der Gesamtstrom erfaßt. Pro Spannungsschritt und Tunnelkontakt werden dabei gemäß der

Tunnelratengleichung (4-7) in SIMON insgesamt 10^6 zufällige Tunnelereignisse berücksichtigt und mit jedem Ereignis die Änderung der freien Energie ΔF für das gesamte System neu berechnet. Es ergeben sich so auf einem Mehrbenutzer-Unix-System für jede in dieser Arbeit durchgeführte Berechnung Simulationszeiten zwischen 15 min und mehreren Tagen.

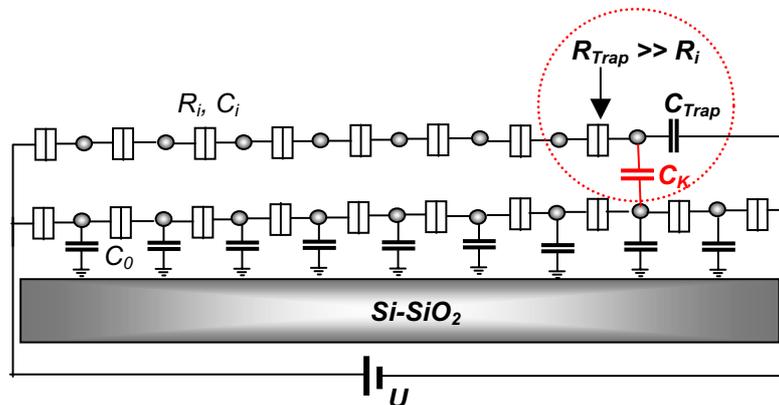


Abb. 4.48: Kombination von Elektronen-Einfangstelle („Elektronen-Trap“) und NDR als Ersatzschaltbild für die Wechselwirkungen unterbrochener Tunnelketten mit durchgängigen Ketten¹.

Die Simulationen zeigen, daß die erzielten Resultate sehr sensibel von der Kopplungskapazität C_K und dem Einfang-Widerstand R_{Trap} abhängen. In Abb. 4.49 bis Abb. 4.52 sind für $T = 0$ K Simulationen gezeigt, bei denen C_K von $5 \cdot 10^{-20}$ F auf $8 \cdot 10^{-19}$ F erhöht wurde ($R = 6$ M Ω , $C = 3 \cdot 10^{-19}$ F, $R_{Trap} = 6$ G Ω , $C_{Trap} = 3 \cdot 10^{-19}$ F). Hieraus ist ersichtlich, daß mit einer ausreichend starken kapazitiven Kopplung der anfängliche Schwellspannung-Bereich von ca. 1.75 V (Abb. 4.49) auf über 2 V gesteigert werden kann, wodurch gleichzeitig die scharfen Oszillationen an der Schwelle mit jeder Erhöhung von C_K weiter „ausgebügelt“ werden, bis sie schließlich bei $8 \cdot 10^{-19}$ F (Abb. 4.52) völlig verschwinden. Dieser Effekt ist wie folgt zu verstehen: Durch eine Erhöhung der Kopplungskapazität werden die stärker in Erscheinung tretenden abstoßenden Coulomb-Wechselwirkungen zwischen den eingefangenen Elektronen und den darunterliegenden Leitungselektronen des durchgehenden Tunnelpfades besser wirksam. Der reguläre Strompfad wird bei Spannungserhöhung wegen der wachsenden Einfangladungs-Zahl auf der letzten Insel bis zu einer Schwellspannung abgeschnürt und dann wieder geöffnet. Dieses „Blockadeverhalten“, das durch die Kopplung initiiert wird, ist charakteristisch für alle untersuchten 1-D-Tunnelketten, unabhängig von deren Länge.

¹ Der Übersichtlichkeit halber sind nur die Streukapazitäten der unteren Tunnelelement-Reihe eingezeichnet. In den Simulationen erhält jedes Tunnelelement eine eigene Streukapazität C_0 .

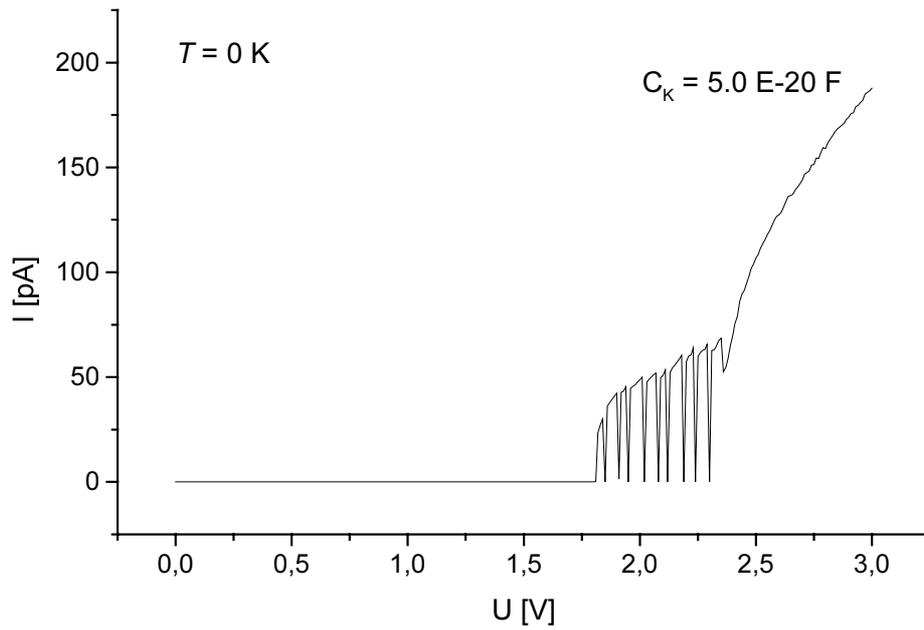


Abb. 4.49: Monte-Carlo-Simulation: Variation der Kopplungskapazität $C_K = 5 \text{ E-}20 \text{ F}$.

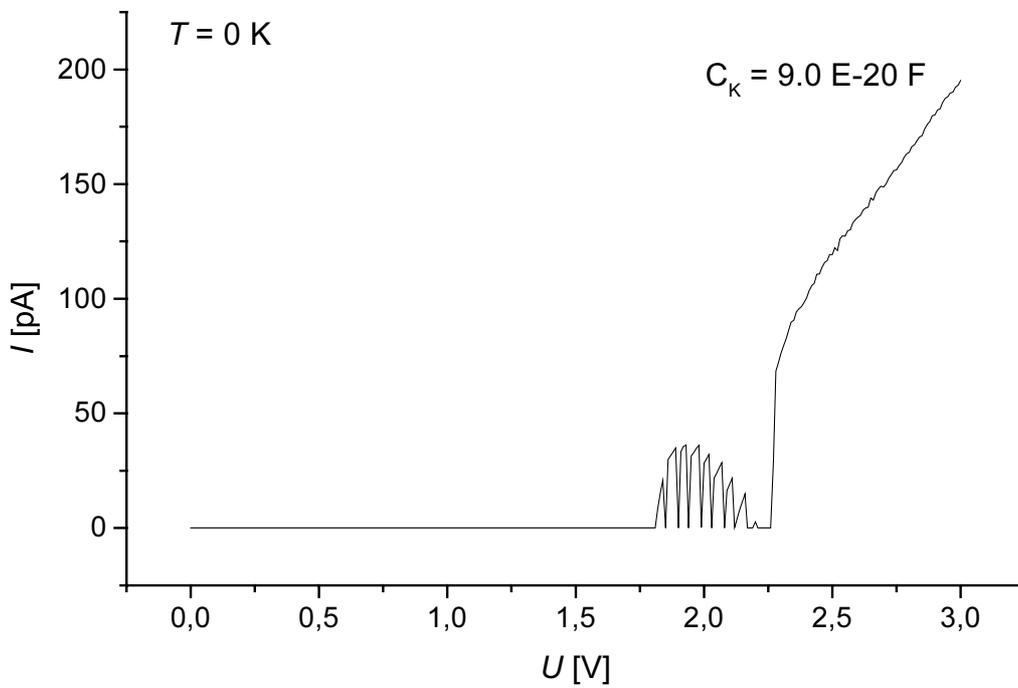
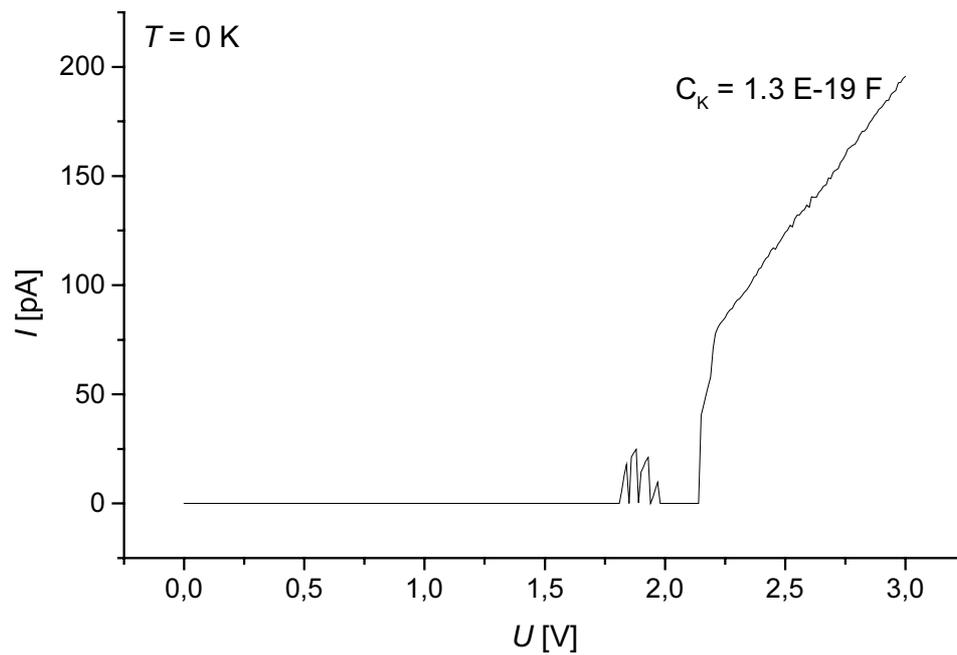
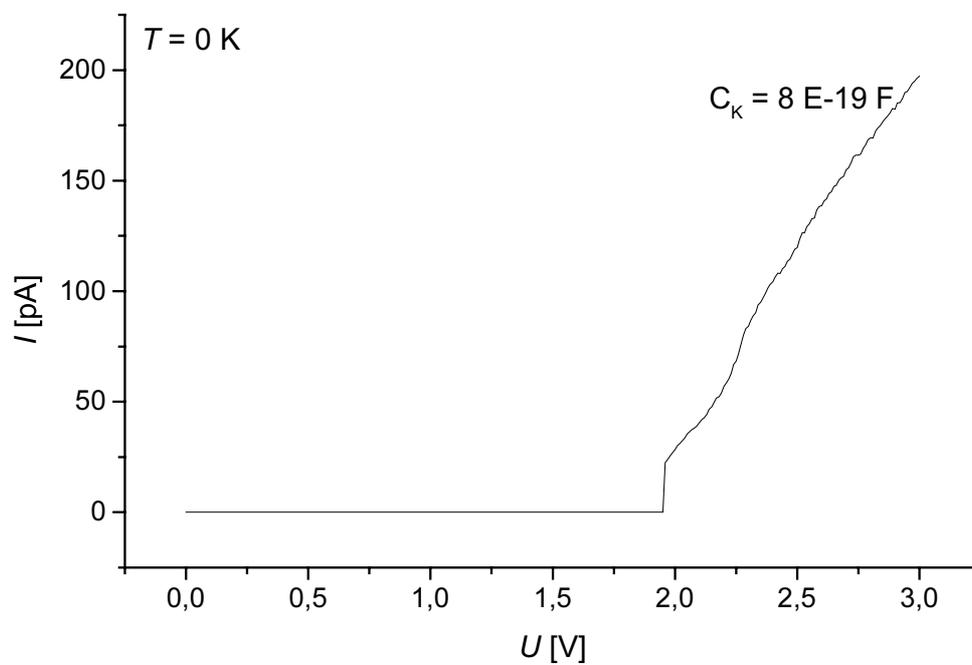


Abb. 4.50: Monte-Carlo-Simulation: Variation der Kopplungskapazität $C_K = 9 \text{ E-}20 \text{ F}$.

Abb. 4.51: Monte-Carlo-Simulation: Variation der Kopplungskapazität $C_k = 1.3 \text{ E-19 F}$.Abb. 4.52: Monte-Carlo-Simulation: Variation der Kopplungskapazität $C_k = 8 \text{ E-19 F}$.

In den Simulationen nach Abb. 4.53 bis Abb. 4.56 ($R = 6 \text{ M}\Omega$, $C = 3 \cdot 10^{-19} \text{ F}$, $C_K = 3 \cdot 10^{-18} \text{ F}$, $C_{Trap} = 5 \cdot 10^{-20} \text{ F}$, $T = 0 \text{ K}$) wird durch entsprechende Variationen die physikalische Bedeutung des Einfang-Widerstandes R_{Trap} klar: Die zackigen Spannungsausschläge rühren von dem NDR-Effekt her. Mit kleiner werdenden Beträgen für R_{Trap} wird der Lokalisationsgrad der in der Einfangstelle befindlichen Ladungen abgeschwächt, so daß eine stärkere Anhäufung von Elektronen an diesem Punkt verhindert wird. Die Folge davon sind partiell schwächer greifende NDR-Effekte, was zu einer Abflachung bis fast sogar zum Verschwinden der oszillierenden Spannungsausschläge führt (Abb. 4.56).

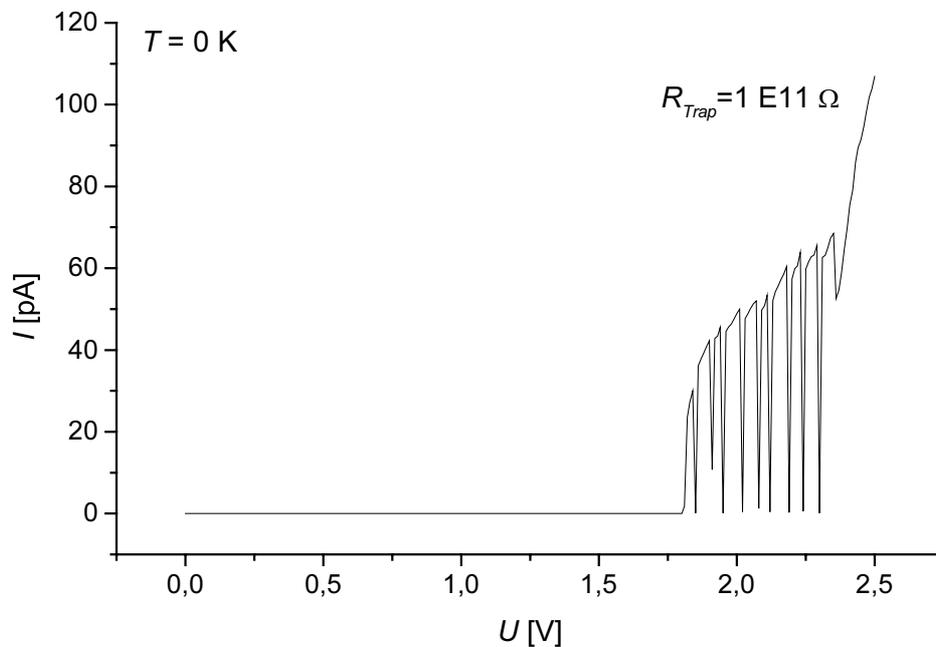
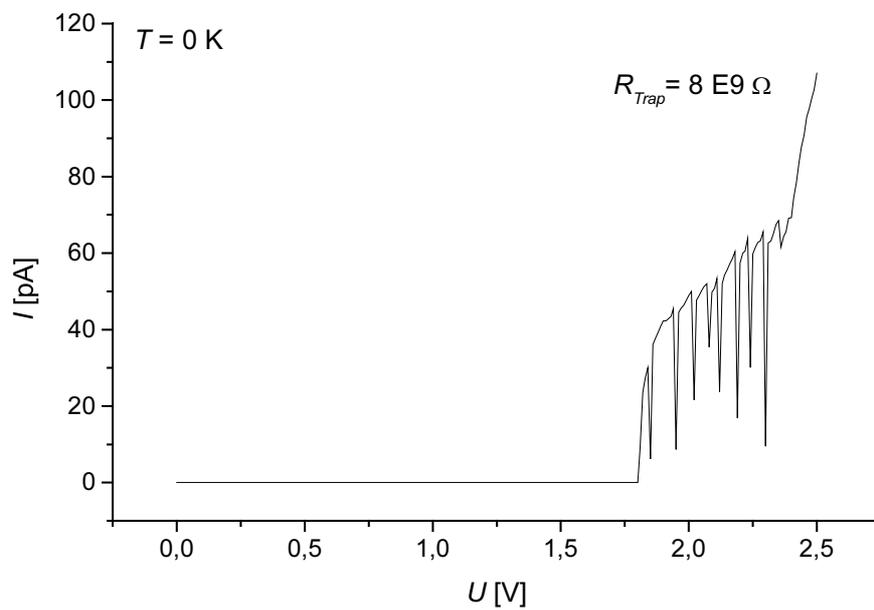
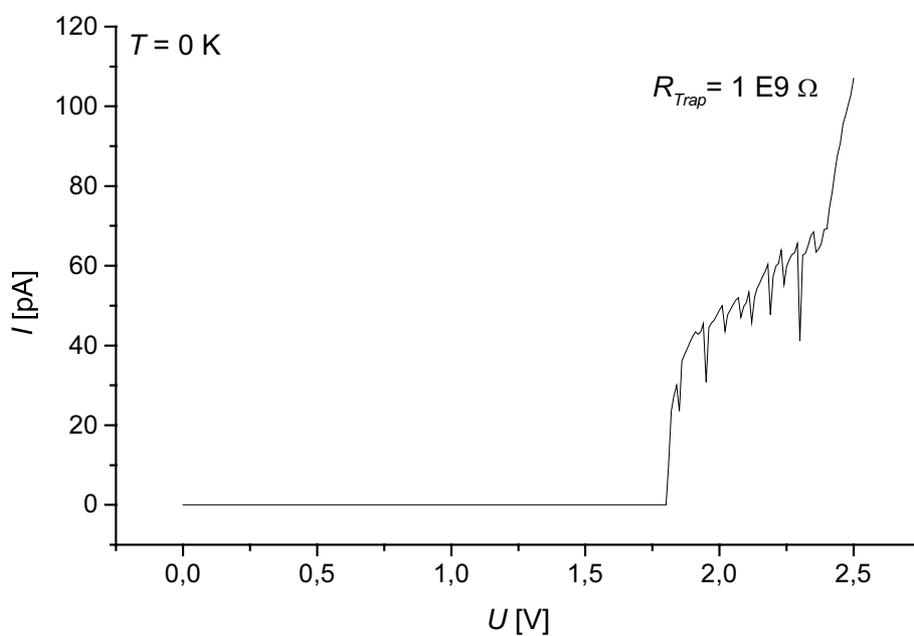


Abb. 4.53: Monte-Carlo-Simulation: Variation des Einfang-Widerstandes $R_{Trap} = 1 \text{ E}11 \Omega$.

Abb. 4.54: Monte-Carlo-Simulation: Variation des Einfang-Widerstandes $R_{\text{Trap}} = 8 \text{ E9 } \Omega$.Abb. 4.55: Monte-Carlo-Simulation: Variation des Einfang-Widerstandes $R_{\text{Trap}} = 1 \text{ E9 } \Omega$.

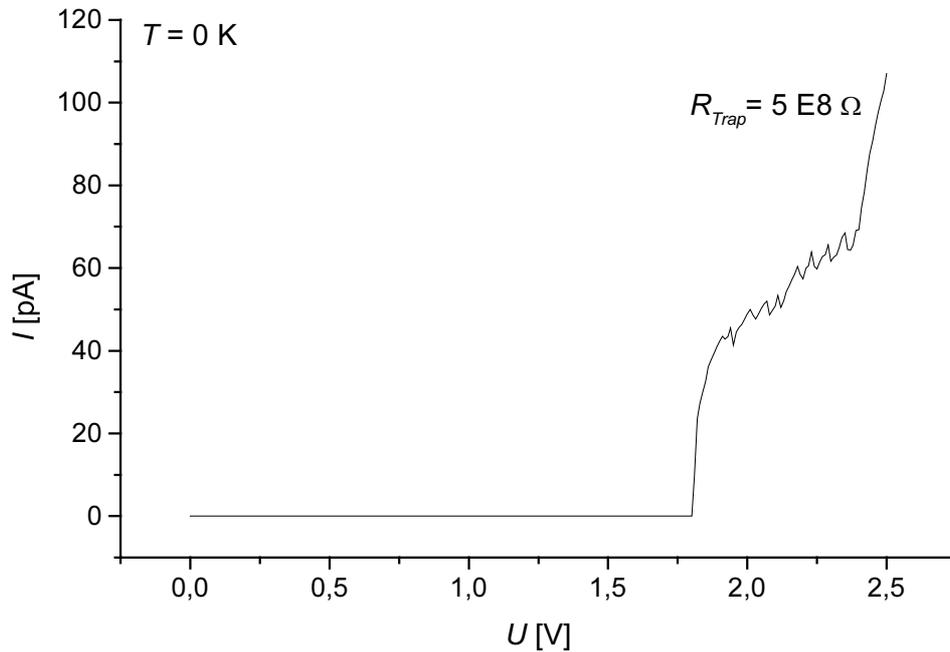


Abb. 4.56: Monte-Carlo-Simulation: Variation des Einfang-Widerstandes $R_{\text{Trap}} = 5 \text{ E}8 \ \Omega$.

Realistischere Näherungen erhält man durch die Berücksichtigung von höheren Temperaturen. Dies ist in der Simulation nach Abb. 4.57 ($R = 6 \text{ M}\Omega$, $C = 3 \cdot 10^{-19} \text{ F}$, $C_K = 3 \cdot 10^{-18} \text{ F}$, $R_{\text{Trap}} = 6 \cdot 10^{16} \ \Omega$, $C_{\text{Trap}} = 5 \cdot 10^{-20} \text{ F}$) für Raumtemperatur ($T = 290 \text{ K}$) geschehen. In Abb. 4.58 und Abb. 4.59 sind Ausschnittvergrößerungen für den unteren und oberen Detailbereich dieser I/U -Kurve zu sehen. Ein direkter qualitativer Vergleich mit den Meßdaten kann für das diskretisierte Verhalten der Spannung in Abb. 4.25 und Abb. 4.32 erfolgen.

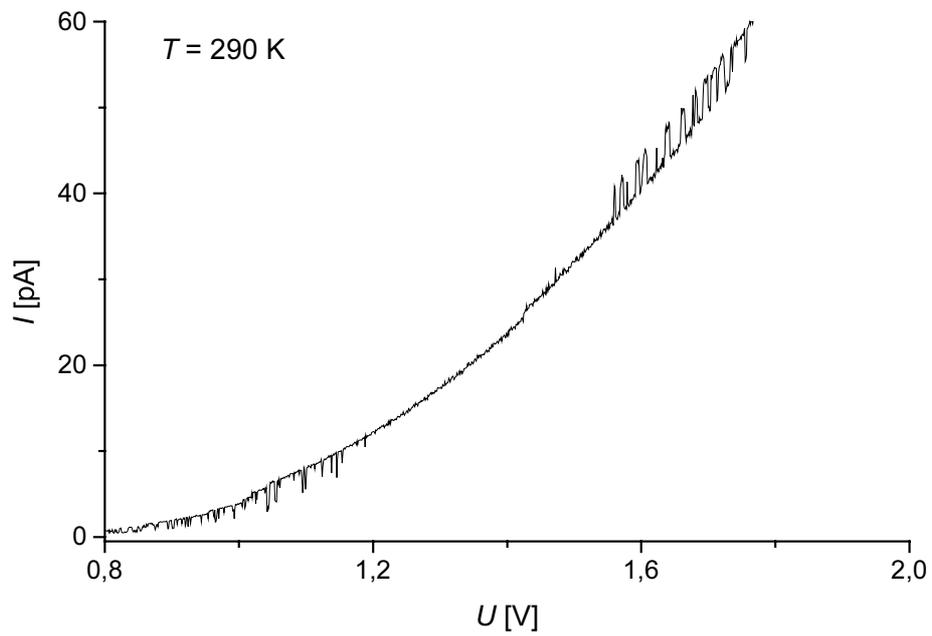


Abb. 4.57: Monte-Carlo-Simulation für Raumtemperatur ($T = 290$ K).

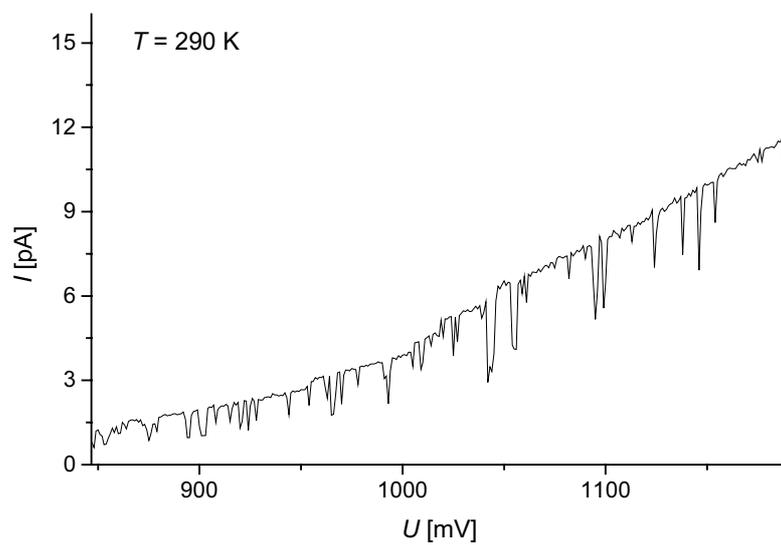


Abb. 4.58: Monte-Carlo-Simulation für Raumtemperatur ($T = 290$ K, Ausschnitt des unteren Bereiches von Abb. 4.57).

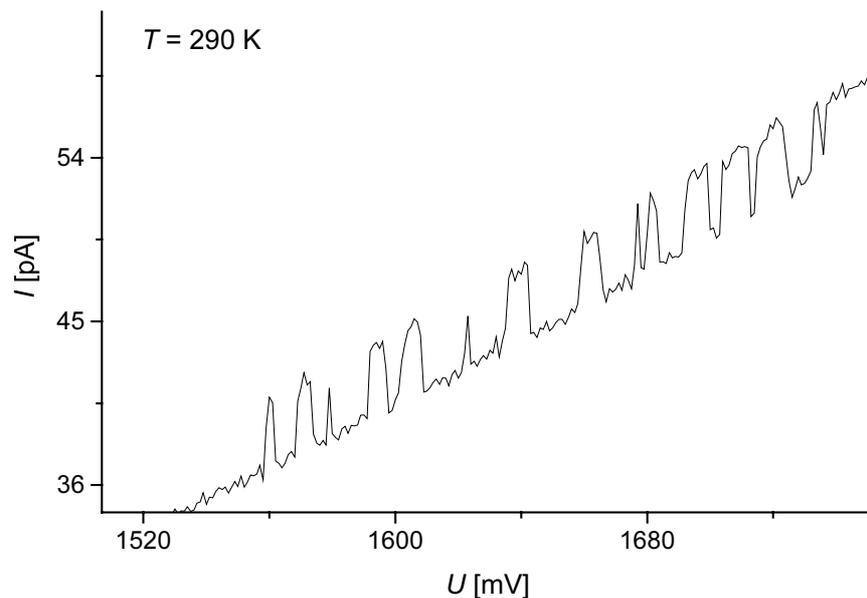


Abb. 4.59: Monte-Carlo-Simulation für Raumtemperatur ($T = 290 \text{ K}$, Ausschnitt des oberen Bereiches von Abb. 4.57).

Eine weitere Verbesserung des Modells läßt sich erzielen, indem berücksichtigt wird, daß sich zusätzlich alle „Inseln“ bzw. Nanokristallite der oberen und unteren Kette der Schaltung nach Abb. 4.48 durch Coulomb-Wechselwirkungen gegenseitig beeinflussen können. In Abb. 4.60 ist dies durch eine kapazitive Kopplung zwischen allen Knotenpunkten berücksichtigt worden¹. In diesem Fall wirkt jeder Kondensator als Kopplungskapazität, wobei näherungsweise als Kopplungskapazität die Kapazitäten der Tunnelelemente verwendet wurde ($C_K = C_i$). Abb. 4.61 ($R = 6 \text{ M}\Omega$, $C = 3 \cdot 10^{-19} \text{ F}$, $C_K = 3 \cdot 10^{-19} \text{ F}$, $R_{\text{Trap}} = 6 \cdot 10^{16} \Omega$, $C_{\text{Trap}} = 5 \cdot 10^{-20} \text{ F}$) zeigt entsprechende Monte-Carlo-Simulationen unter Raumtemperaturbedingungen, bei denen sich größere gegenläufige Bereiche abwechseln, wie dies auch in den Messungen beobachtet wird (vgl. Abb. 4.32). Außerdem tritt die Schwellspannung jetzt in wesentlich ausgeprägterer Form in Erscheinung.

¹ Der Übersichtlichkeit halber sind nur die Streukapazitäten der unteren Tunnelement-Reihe eingezeichnet. In den Simulationen erhält jedes Tunnelement eine eigene Streukapazität C_θ .

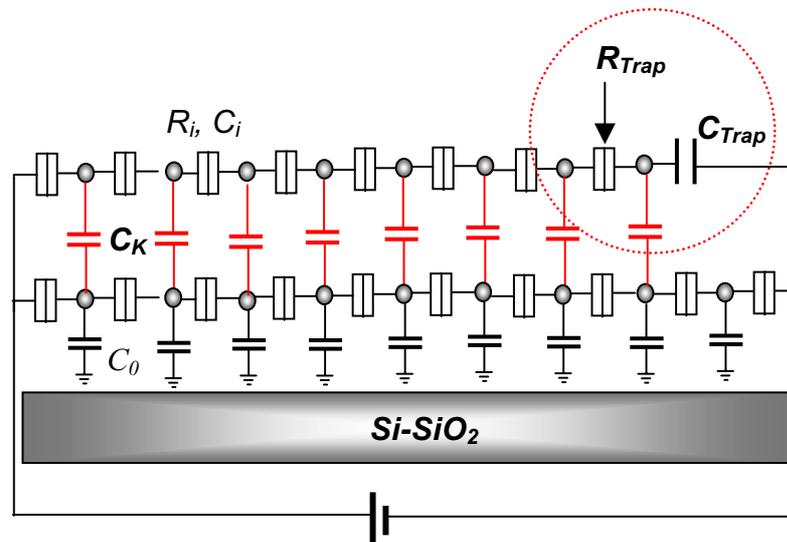


Abb. 4.60: Berücksichtigung der Coulomb-Wechselwirkung zwischen allen Knotenpunkten durch kapazitive Kopplung.

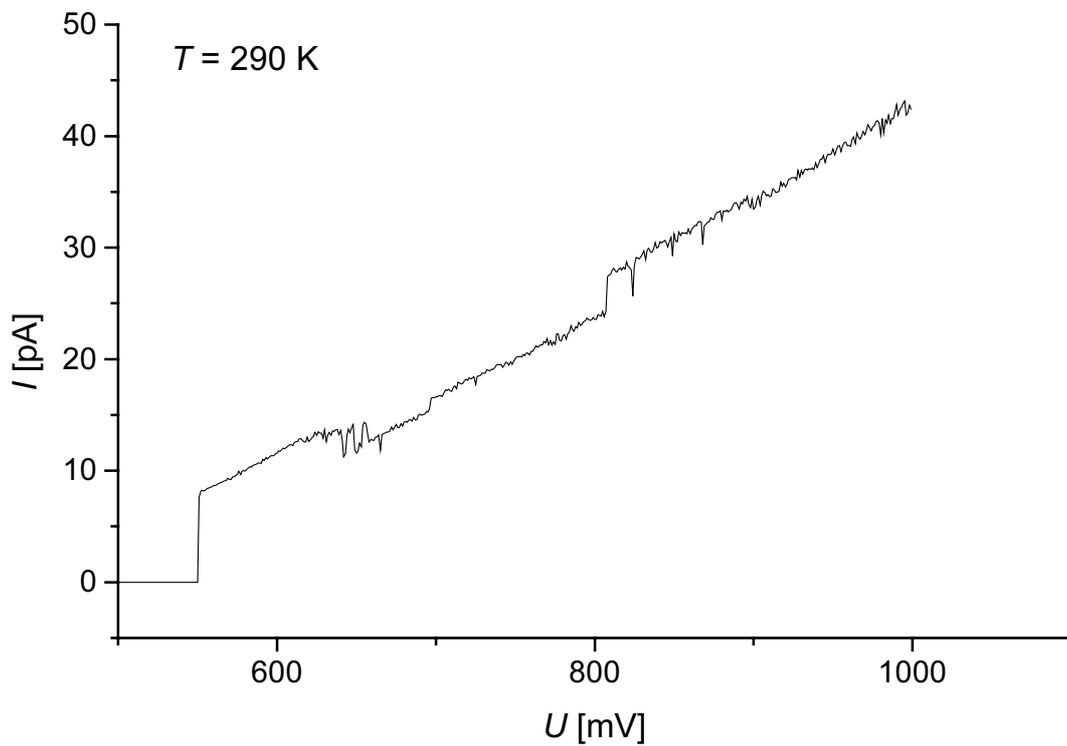


Abb. 4.61: Monte-Carlo-Simulation bei $T = 290$ K für kapazitiv gekoppelte Einfang-Ketten nach Schaltung

4.4.5 Der „Über-SET“-Transistor

Es stellt sich unterdessen die Frage nach einer zweckmäßigen Umsetzung der Ergebnisse für die Nutzbarmachung in realen SET-Bauteilen. Kleinste Objekte in der unteren Nanometerskala sind – in allen mikrostrukturierenden Disziplinen – schwierig herzustellen; Einzelektroneneffekte sind darüber hinaus naturgemäß extrem störanfällig gegenüber äußeren und inneren Schwankungen wie elektromagnetischen Fluktuationen, dem Co-Tunneln, Hintergrundladungen und Temperatureinflüssen. Es wird in diesem letzten Abschnitt daher insbesondere der Frage nachgegangen, inwieweit sich Einzelektroneneffekte auch bei makroskopischen Dimensionen der Quantenpunktobjekte (die sich experimentell einfacher realisieren lassen) ausbilden können; und vor allem, wie die erwähnte Störanfälligkeit in beliebigen mikroelektronischen Systemen zumindest reduziert werden kann. Dies führt zu der Idee, makroskopisch dimensionierte Quanten-Bauelemente z. B. aus den granularen Materialien der Elektronenstrahlinduzierten Deposition aufzubauen, indem die innere nanokristalline Struktur der Deponate mit Kristallitgrößen zwischen 1 nm und 3 nm Durchmesser als ein System von nahezu idealen Tunnelementen genutzt wird. Die weiteren Überlegungen gehen bei der Entwicklung eines „Über-SET-Transistors“¹ von zwei Hauptprinzipien aus, die bei der Addition von seriell geschalteten Kondensatoren zu berücksichtigen sind:

1. Die Gesamtkapazität einer Reihenschaltung von Kondensatoren ist immer kleiner als die kleinste Einzelkapazität: $C = \left(\sum_i 1/C_i\right)^{-1} < C_i$.
2. Jeder Kondensator einer Reihenschaltung erhält die gleiche Ladung: $q = C_i V_i = CV = const$ oder $q = C \sum_i q_i / C_i$.

Die Umsetzung dieser beiden Prinzipien in SET-Bauelemente kann man sich wie folgt veranschaulichen: Die Hintereinanderschaltung von Tunnelementen zu einer linearen Kette besitzt aufgrund der reziproken Addition der Kapazitäten in ihrer Gesamtheit eine Ersatzdarstellung, die einem einzigen Tunnelkontakt mit vergrößerter Gesamt-Blockade entspricht. Denn die Ladungen sind an jedem Punkt der Kette identisch. In den Simulationen

¹ Der Begriff „Über-SET-Transistor“ soll die makroskopischen Ausmaße der hier vorgeschlagenen Quanten-Bauelemente umschreiben.

nach Abb. 4.62 ($R = 6 \text{ M}\Omega$, $C = 3 \cdot 10^{-19} \text{ F}$, $C_0 = 5 \cdot 10^{-20} \text{ F}$) ist das Verhalten der Coulomb-Blockade in Abhängigkeit von der Anzahl der Tunnelemente (von 1 bis 7) dargestellt.

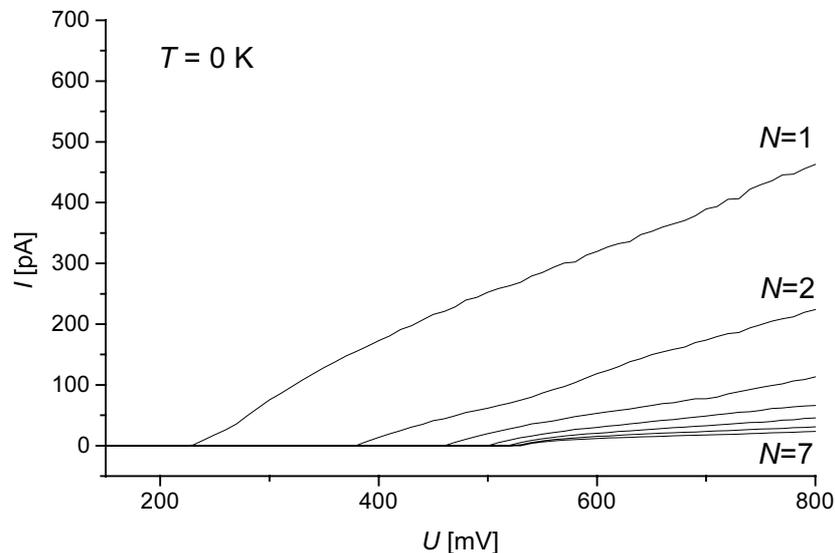


Abb. 4.62: Monte-Carlo-Simulation: Abhängigkeit der Coulomb-Blockade von der Anzahl der Tunnelemente in einer linearen Reihenschaltung.

Man erkennt, daß sich die Schwellspannung durch Hintereinanderschaltung von Tunnelementen nicht beliebig vergrößern läßt, sondern einem Grenzwert zustrebt. Definiert man mit $\kappa_i = C/C_i$ eine Kopplungskonstante zwischen den Kapazitäten, wobei C die Gesamtkapazität des Systems darstellt, so lassen sich weitere Aussagen bezüglich der Reihenschaltung von Tunnelkontakten treffen: Wie man sich leicht überzeugen kann, ist die gesamte Spannung V der Reihenschaltung gegeben durch

$$V = \sum_i V_i = \sum_i \frac{q}{C_i} = \frac{q}{C} \quad d.h. \quad V_i = \frac{q}{C_i} = \frac{C}{C_i} V \quad (4-32)$$

Dies bedeutet, daß von der anliegenden Gesamtspannung an jedem Kondensator i nur die effektive Spannung $V_i = \kappa_i V$ abfällt. Damit läßt sich über den Energieaustausch sowie die Kopplung des i -ten Tunnelkontaktes an die Umgebung folgendes aussagen: Die Änderung der elektrostatischen Energie (= freien Energie) bei einem Tunnelvorgang setzt sich zusammen aus der Änderung der Ladungsenergie der Insel und der Arbeit, die von der externen Spannungsquelle geleistet wird. Letztere beträgt für das Tunneln durch den i -ten Kontakt

gerade $\kappa_i eV$, wobei gerade die Ladung $\kappa_i e$ bewegt wird; erst wenn ein Elektron durch sämtliche Kontakte der Kette transferiert wurde, muß die Elementarladung e durch den Schaltkreis geflossen sein, womit dann die gesamte geleistete Arbeit wieder insgesamt eV beträgt ($\sum \kappa_i = 1$). Dies entspricht im wesentlichen dem Bild der Solitonen-Darstellung von Tunnel-Netzwerken (Anhang). Die externe künstliche Spannungsquelle V ist dabei jedoch nur ein „Modell“ für alle denkbaren energetischen Störeinflüsse wie z. B. elektromagnetische Energiequellen, die von den metallischen Elektroden auf ein beliebiges Tunnelement der Kette wirken können. Im Vergleich zum Einzelkontakt erscheint hier der Einfluß einer äußeren Umgebung für den i -ten Kontakt um den Faktor κ_i reduziert. Serien-Kapazitäten bewirken damit eine „Dämpfung“ aller energetischen Störeinflüssen an den Elektroden, woraus eine teilweise Entkopplung des Tunnelkontaktes von der Umgebung benachbarter Tunnelkontakte resultiert. Wegen $C = (\sum_i^N 1/C_i)^{-1} \rightarrow 0$ für $N \rightarrow \infty$ und daraus $\kappa \rightarrow 0$ folgt, daß diese energetische Entkopplung von der Umgebung um so größer sein wird, je länger die Kette ist ($V_i \rightarrow 0$). Für N identische Kondensatoren in Reihe gilt speziell $\kappa = 1/N$. Neben dieser Entkopplung oder „Immunität“ gegenüber Störeinflüssen ist eine weitere wichtige Eigenschaft von linearen Tunnelketten in Betracht zu ziehen, die vornehmlich der Operation von langkettigen Tunnelementen zugute kommt: der Unterdrückung von Co-Tunnel-Ereignissen. Wegen der reziproken Abhängigkeit des Co-Tunnelstromes $I_{Co} \sim 1/R_T^N$ von der Anzahl der Tunnelemente fallen diese Ereignisse, die die Coulomb-Blockade zerstören können, mit der Länge der Kette (oder aber durch große Tunnelwiderstände!) rasch ab (vgl. Glg. (4-16), Kap. 4.2.4). Das Phänomen des Co-Tunnelns ist vor allem für Spannungen unterhalb der Blockadespannung von Bedeutung, da in diesem Bereich bei fehlender thermischer Aktivierung nach der Orthodoxen Theorie kein Strom fließen dürfte. Ein realistischer Entwurf des „Über“-SET-Transistors, der auf experimentell vernünftige Weise umgesetzt werden kann, erfordert jedoch einige weitere Verfeinerungen in der Konstruktion. In der Praxis wird es schwierig sein, einzelne Kristallite mit Durchmessern zwischen 1 nm und 2 nm exakt seriell anzuordnen, so daß für den Tunnelstrom mehrere parallele Pfade gleichzeitig zu berücksichtigen sind. Dies führt im ganzen näherungsweise zu 2-D-Netzwerken, wofür Simulationswerkzeuge existieren. Jedes Tunnelement aus diesem Netzwerk kann in der Umgebung mit seinen Nachbarn in Wechselwirkung treten: entweder kapazitiv oder durch den Austausch von Ladungen zwischen den Elementen. Insgesamt

entsteht durch die Einführung der 2. Dimension zu einem flächigen Netzwerk von Tunnelementen aber wieder ein destruktiver Einfluß auf die Coulomb-Blockade, da das gesamte Netzwerk nunmehr aus einzelnen SET-Transistoren aufgebaut ist, die ihre Strompfade gegenseitig ein- bzw. ausschalten können.

In Abb. 4.63 ($R = 6 \text{ M}\Omega$, $C = 3 \cdot 10^{-19} \text{ F}$, $C_0 = 5 \cdot 10^{-20} \text{ F}$) ist dieses gegenläufige Verhalten der Blockade-Spannung mit wachsender „Breite“ des Netzwerks für ein Netz mit rechtwinkliger Einheitszelle ähnlich dem 2-D-Solitonen-Netzwerk von Abb. 7.2 (Anhang) illustriert. Für die Herstellung von SET-Bauelementen mit hoher Blockadespannung muß daher ein möglichst großes „Aspekt-Verhältnis“ (Längen-/Breitenverhältnis) erreicht werden.

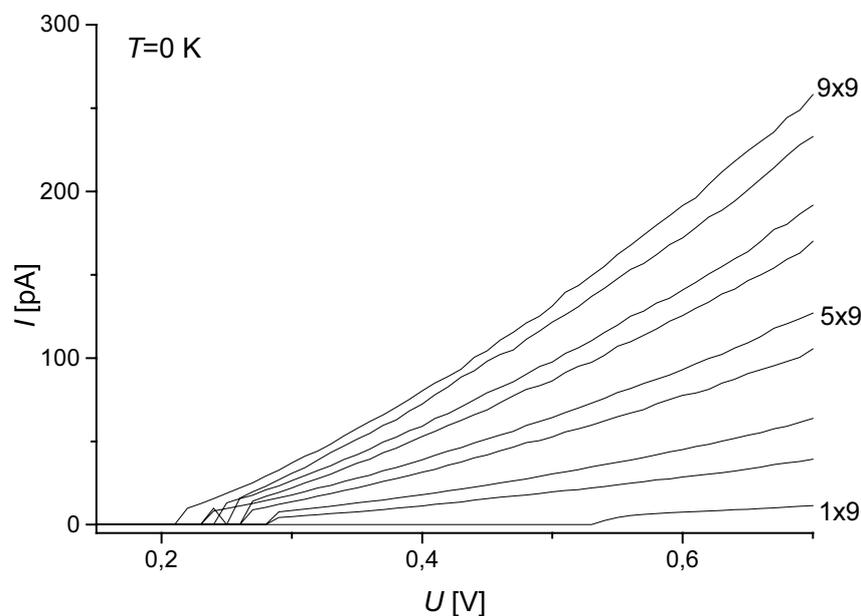


Abb. 4.63: Monte-Carlo-Simulation: Abhängigkeit der Coulomb-Blockade von der Anzahl der parallelen Tunnelzweige in einem rechtwinkligen 2-D-Netzwerk.

In Abb. 4.64 ist die Schaltung eines hexagonalen 2-D-Netzwerkes (2-D-Netzwerke wurden für die Modellierung in dieser Arbeit den „natürlicheren“ 3-D-Netzwerken vorgezogen, da für diese bereits eine Vielzahl von universellen Simulatoren vorhanden ist, vgl. Kap. 4.4.2) von Tunnelkontakten zu einem „makroskopischen“ (oder Über-)SET-Transistor gezeigt, bei dem jede Insel mit ihren nächsten Nachbarn über Tunnelbarrieren sowohl kapazitiv als auch durch den Austausch von Ladungen in Wechselwirkung treten kann. Jede Insel ist mit einer eigenen Kapazität C_0 an eine gemeinsame Gate-Spannung V_{Gate} angeschlossen (im Bild der Übersicht

halber nur für die unterste Zeile eingezeichnet), so daß alle Kontakte kollektiv und simultan geschaltet werden können. Bei einer Umsetzung durch das nanokristalline Verbundmaterial der elektronenstrahlinduzierten Deponate könnten den Inseln Nanokristallite entsprechen und den Tunnelbarrieren die dielektrische Matrix. Erwartet wird im Schalterbetrieb des Transistors bei konstant gehaltener Vorspannung V_{Bias} ein oszillierender Gesamtstrom I in Abhängigkeit von der Gatespannung. Zur richtigen Konstruktion muß insbesondere der Einfluß externer Störquellen berücksichtigt werden, wie sie z. B. durch strukturelle Unordnung der Kristallite oder durch beliebig im Netzwerk platzierte Hintergrundladungen hervorgerufen werden. Ebenso zählen zu diesen Störursachen alle thermischen Fluktuationen kT , die im System auf das Blockadeverhalten einwirken können.

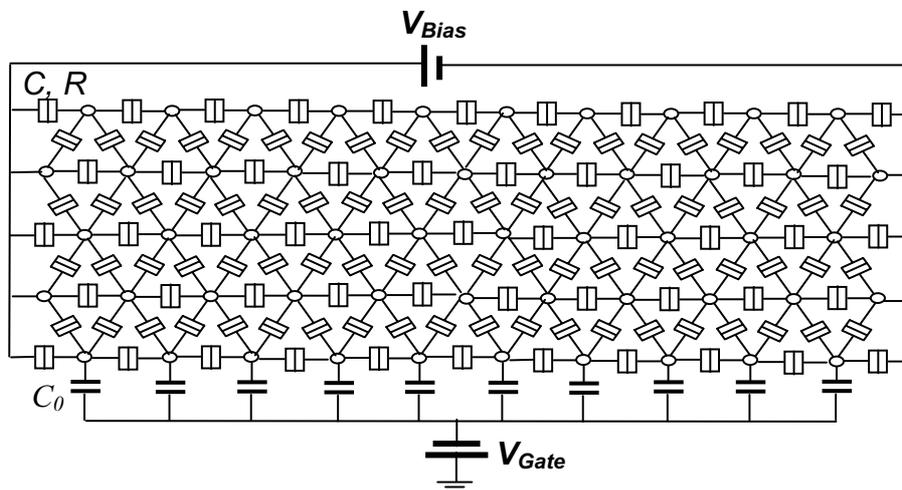


Abb. 4.64: Ersatzschaltbild des Über-SETs aus Tunnelkontakten (2-D-hexagonales Netzwerk, zur Übersichtlichkeit sind nur die untersten Streukapazitäten C_0 eingezeichnet).

In Abb. 4.65 und Abb. 4.66 sind diese Überlegungen in entsprechende Monte-Carlo-Simulationen für ein 2-D-hexagonales Netzwerk mit einem Aspekt-Verhältnis von 1 : 7.5 (4 x 30-Netzwerk) gemäß Schaltung Abb. 4.64 umgesetzt ($V_{Bias} = \text{const.} = 0.4 \text{ V}$, $R = 6 \text{ M}\Omega$, $C = 3 \cdot 10^{-19} \text{ F}$, $C_0 = 3 \cdot 10^{-19} \text{ F}$). Abb. 4.65 verdeutlicht, daß sogar bei $T = 290 \text{ K}$ (rechte Achse, durchgezogene Linie) durch Variation der Gatespannung V_{Gate} eine Transistorwirkung (vgl. Kap. 4.2.5, Abb. 4.11) zu erwarten ist (Vergleich mit $T = 0 \text{ K}$, linke Achse, gepunktete Linie). In Abb. 4.66 wurde für dieselbe Anordnung die strikte Gittersymmetrie gelockert, indem eine strukturelle Unordnung der Kristallitgrößen und -abstände durch eine Zufallsverteilung der Tunnelwiderstände sowie der Kapazitäten mit einer Streuung von $\pm 10 \%$ um die Ursprungswerte nachgeahmt wurde. Außerdem wurde für jeden Knotenpunkt eine zufällige Hintergrundladung $a \cdot (-e)$ mit $-1 \leq a \leq 1$ zugelassen.

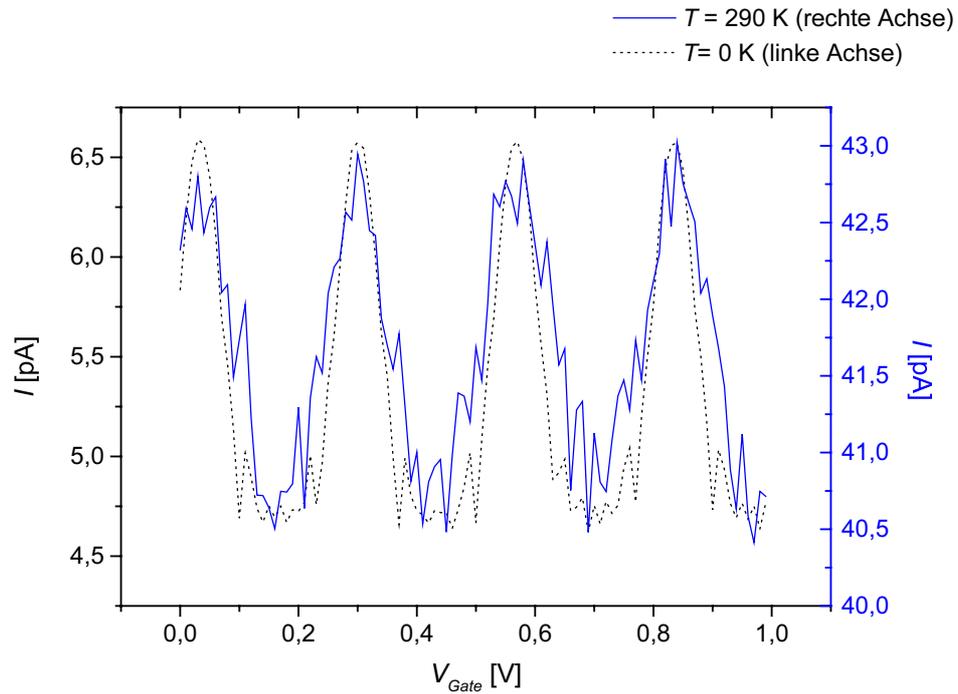


Abb. 4.65: Monte-Carlo-Simulation: Transistorverhalten des Über-SETs bei $T = 0$ K und $T = 290$ K.

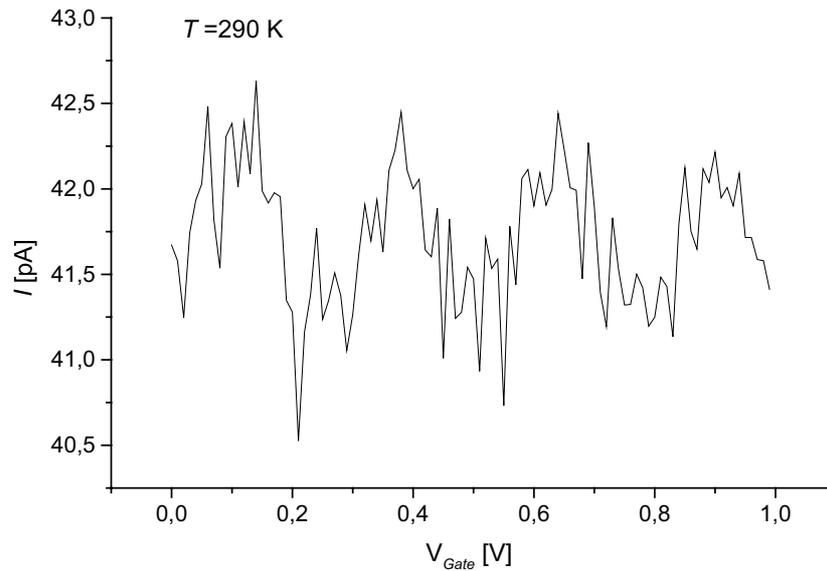


Abb. 4.66: Monte-Carlo-Simulation: Transistorverhalten des Über-SETs bei $T = 290$ K, Hintergrundladung zufällig: $q' = -e \dots e$, Unordnung (C und R): 10 %. (Übrige Bez. wie Abb. 4.65.)

Man entnimmt der Kennlinie auch unter diesen „ungünstigen“ Bedingungen bei $T = 290$ K ein ausgeprägtes „Schalter-Verhalten“, dessen Entstehen auf die oben diskutierten Merkmale zurückzuführen ist. Weitere Simulationen zeigen, daß das Ergebnis nahezu unabhängig von der speziellen Ausprägung der Unordnung ist und nur von deren betragsmäßiger Höhe und der Größe des Netzwerks abhängt. Zum einen sind ab einer Unordnung von etwa $\pm 70\%$ in den Kennlinien kaum noch Regelmäßigkeiten zu beobachten, zum anderen verhalten sich große Netzwerke mit hohem Aspekt-Verhältnis stabiler gegen den Unordnungsparameter.

Im besonderen findet eine deutliche Reduktion des Einflusses der Hintergrundladungen auf die Blockade-Spannung statt. In Kap. 4.2.6 (vgl. Abb. 4.12) wurde gezeigt, daß solche Hintergrundladungen, die kapazitiv wirken, in einzelnen Tunnelkontakten die Coulomb-Blockade nahezu vollständig auslöschen oder auf ein Maximum verstärken können. In gekoppelten Netzwerken wird dieser Einfluß dadurch reduziert, daß mit wachsender Anzahl der Tunnelemente im statistischen Mittel genauso viele konstruktive wie destruktive Störladungen um die Coulomb-Blockade konkurrieren. Die Einflüsse heben sich im Mittel auf.

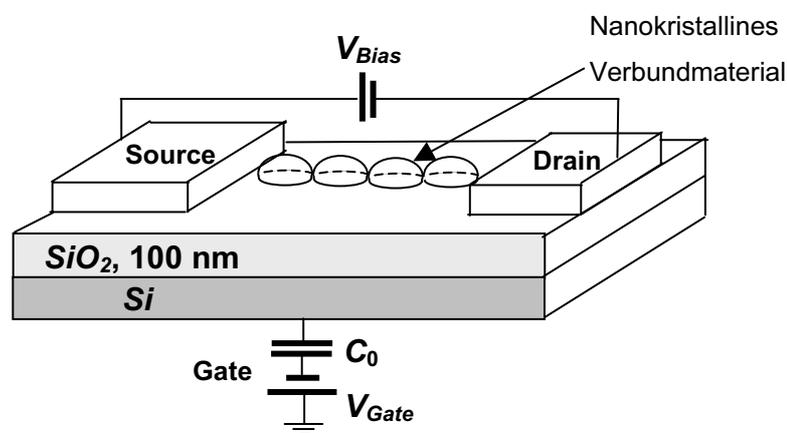


Abb. 4.67: Umsetzung des Über-SET-Transistors auf einem SiO_2 - Si -Substrat, das gleichzeitig als „Gate-Vorrichtung“ verwendet wird.

In Abb. 4.67 ist eine schaltungstechnische Umsetzung des Netzwerks auf einem SiO_2 - Si -Substrat gezeigt, das gleichzeitig als Gate-Vorrichtung verwendet wird. Zwischen elektronenstrahlolithographisch hergestellten Anschlußkontakten „Source“ und „Drain“ wird das elektronenstrahlinduzierte Deponatmaterial durch aneinander angrenzende Deponathalbkugeln aufgetragen. Die Schalterwirkung zwischen Source und Drain geschieht dadurch, daß durch die Gatespannung alle Tunnelemente durch die SiO_2 -Schicht „kollektiv“

gleichzeitig geschaltet werden. Nachteilig in Kauf zu nehmen ist beim Über-SET neben den gegenüber einzelnen Quantenpunkten größeren Abmessungen und der damit verbundenen niedrigeren Integrationsdichte, daß mit wachsenden Tunnelwiderständen (oder Kettenelementen) wg. $\tau = RC$ auch die Operationszeiten größer werden. Zusammenfassend kann man den Simulationsergebnissen entnehmen, daß sich bei einer moderaten Unordnung der Gesamtkonstellation von wechselwirkenden Tunnelementen bis hin zur Raumtemperatur Blockade-Effekte erreichen lassen. Ganze Netzwerke verhalten sich dabei in ihrer Gesamterscheinung auf der Basis der Orthodoxen Theorie wie einzelne Transistoren.

4.4.6 Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Teil der Arbeit wurden die experimentellen Ergebnisse Monte-Carlo-Simulationen unterworfen, die vor allem eines zum Ausdruck bringen: die Beschreibung der Leitungseigenschaften über einfache, nicht wechselwirkende Pfade in den Netzwerken von Quantenpunkten bzw. Tunnelementen reicht nicht aus, um die Diskretisierung in den Kennlinien zu erklären. Vielmehr müssen Störstellen und Unregelmäßigkeiten in den Deponaten berücksichtigt werden, die zum einen durch den Herstellungsprozeß gar nicht zu vermeiden sind, zum anderen aber auch gezielt eingebracht werden können. So lassen sich die Deponate mit einer geeigneten Depositionsanweisung zu einer diskontinuierlichen Materialverteilung mit regelmäßigen Deponatanhäufungen (Perlenketten) modulieren. Die Grenzstellen zwischen den so entstehenden eng aneinandergrenzenden Perlen stellen dabei besonders geeignete Trennlinien zur Ausbildung von Tunnelkontakten im Sinne der Orthodoxen Theorie dar. Zwei wesentliche Schlußfolgerungen können den Monte-Carlo-Simulationen damit entnommen werden: Tunnelpfade werden zwischen dielektrisch verketteten Nanokristalliten gebildet, die, falls sie an einer Stelle der Kette elektrisch unterbrochen sind, zu Elektronen-Einfangstellen oder „Elektronenfallen“ (Traps) werden. Eine Akkumulation solcher Elektronen an einer dieser Fehlstellen macht die Betrachtung von Coulomb-Abstoßungskräften zu benachbarten (intakten) stromtragenden Tunnelpfaden notwendig. Dies führt in der Modellvorstellung zum Mechanismus des „negativen differentiellen Widerstandes“ (NDR), der auf eine Transistorwirkung der mit Ladungen akkumulierten Fehlstelle zurückzuführen ist. Den stromtragenden Tunnelkanälen in der Umgebung der Störstelle werden damit die Leitungskanäle periodisch abgeschnürt (geschaltet). Zwei Parameter spielen dabei eine wesentliche Rolle, die die Form und

Ausprägung der Kennlinien bestimmen: die Kopplungs-Kapazität (C_K), die die elektrostatische Wechselwirkung zwischen eingefangenen Ladungen und den Leitungskanälen beschreibt, sowie der Einfang-Widerstand (R_{Trap}), der ein Maß für die Lokalisation bzw. Lebensdauer eines eingefangenen Zustandes ist. Man erhält in diesem Modell eine qualitative Übereinstimmung mit den Meßdaten, wenn man die Simulationen schließlich auf die Raumtemperatur ausdehnt, bei der die Meßkurven aufgenommen wurden. Auf Grundlage dieser Ergebnisse eröffnet sich dem Verfahren der Elektronenstrahlinduzierten Deposition eine einzigartige Möglichkeit zur Strukturierung von nanokristallinem Verbundmaterial zu mehrdimensionalen Quantenpunkt-Netzwerken, die sich in ihrer Gesamtheit wie einzelne Quantenpunkte (Über-SETs) verhalten. Folgende gegenüber dem Einzeltunnelkontakt verbesserte Eigenschaften lassen sich ableiten, die insgesamt zu einem stabileren Betrieb gegenüber thermischen, elektromagnetischen und quantenmechanischen Fluktuationen führen:

1. Vergrößerung der Blockade-Spannung durch Hintereinanderschaltung von Kondensatoren, die durch Kristallite gebildet werden. Dadurch findet eine Ausweitung der Betriebsbedingungen zu höheren Temperaturen statt. Ein hohes Aspekt-Verhältnis (Längen-Breiten-Verhältnis) ist dabei wünschenswert.
2. Stabilität gegen Co-Tunneln: Wegen $I_{Co} \sim 1/R_T^i$ werden auf die Coulomb-Blockade destruktiv wirkende Co-Tunnelströme (I_{Co}) mit wachsender Länge der Tunnelketten (i) bzw. höheren Tunnelwiderständen (R_T) zunehmend unterdrückt.
3. Stabilität gegen Hintergrundladungen: Zufällig verteilte Störladungen, die sich beliebig im System an Fehlstellen anlagern können und in einfachen Tunnelkontakten i. a. zur Zerstörung der Coulomb-Blockade führen, werden in ihrer Wirkung mit wachsender Anzahl der Tunnelemente im statistischen Mittel unterdrückt.
4. Entkopplung von der Umgebung: Eine Hintereinanderschaltung von Tunnelementen führt, ähnlich wie ein hoher Tunnelwiderstand, zu einer Dämpfung aller energetischen Fluktuationen E (z. B. elektromagnetische Felder an den Elektroden), die außen an das System angreifen: $\kappa_i E$, wobei die Dämpfungskonstante $\kappa_i = C/C_i < 1$ allein von den Kapazitäten C_i und der Gesamtkapazität C der Reihenschaltung abhängt.
5. Stabilität gegen strukturelle Unordnung: Coulomb-Blockade-Erscheinungen bei Raumtemperatur sind, entsprechend den Simulationen, auch dann noch deutlich zu verzeichnen, wenn durch eine zufällige Streuung um einen Initialwert die Kapazitäten

und Tunnelwiderstände des Systems statistisch verteilt werden. Allerdings tritt aber bereits bei 10 % Streuung der Parameter eine erhebliche Abschwächung der Signale ein.

Punkte 1, 2 und 4 erfordern ein möglichst hohes, Punkte 3 und 5 ein möglichst gleichmäßig verteiltes Aspekt-Verhältnis, um die benannten störenden Effekte wirkungsvoll auszuschalten. Nachteilig in Kauf zu nehmen sind bei diesen Anforderungen größere Abmessungen in der Realisierung von SET-Bauelementen und damit eine geringere Packungsdichte mikroelektronischer Einheiten sowie die mit hohen Tunnelwiderständen zwangsläufig verbundenen langsameren Schaltzeiten. Letztere sind mit der Lebensdauer lokalisierter Zustände durch die Beziehung $\tau = RC$ verknüpft.

5 Zusammenfassung

Gegenstand dieser Arbeit war die Untersuchung der optischen und elektronischen Eigenschaften von metallorganischen Materialien, die mit dem Verfahren der *Elektronenstrahlinduzierten Deposition* hergestellt wurden. Da es sich bei diesen noch relativ unerforschten Endprodukten um Materialmengen von wenigen Nanogramm Gewicht und geometrische Abmessungen im *Sub- μm -Bereich* handelt, wurden hierzu neue Verfahren der Herstellung, Strukturierung und Charakterisierung entwickelt. Sowohl die optischen als auch die elektronischen Eigenschaften dieser Deponate besitzen einen gemeinsamen physikalischen Nenner in ihrer inneren Morphologie: ein nanokristallines dielektrisches Verbundmaterial, das aus metallischen Kristalliten und organischen Polymeren gebildet wird. Demnach lassen sich die Deponate physikalisch als mikroskopische Zwei-Phasen-Mixturen von Metall-Nichtmetall-Kompositen auffassen, innerhalb derer die optischen und elektronischen Gesetze (Brechung, Reflektion, elektronische Tunnelvorgänge etc.) ihre Anwendung finden. Im Hinblick auf die Durchführung der Untersuchungen war das Augenmerk auf zwei potentielle industrielle Anwendungen gerichtet, die mit dem Verfahren der Elektronenstrahlinduzierten Deposition verwirklicht werden können: den Photonischen Kristallen und den Einzelelektronen-Phänomenen bei Raumtemperatur.

Da die hergestellten Strukturen z. T. deutlich unterhalb der Größenordnung der für die Untersuchung eingesetzten Lichtwellenlänge liegen ($\lambda = 1.55 \mu\text{m}$), wurde zur Umgehung der Nachteile der konventionellen optischen Charakterisierungsverfahren (die z. B. zur Bestimmung des Brechungsindex i. a. großflächige Proben erfordern) eine Methode entwickelt, mit der optische Untersuchungen an nanometerskalierten Gitterstäben durch Beugungsexperimente im Fernfeld durchgeführt werden können. Damit wird ein Verfahren bereitgestellt, das eine speziell der periodischen Probengeometrie der Photonischen Kristalle angepasste Charakterisierung von Materialstrukturen mit optischer Bandlücke ermöglicht. Gleichmaßen können mit dem Verfahren ausgeprägte Beugungserscheinungen der Deponate im Fernfeld beobachtet werden. Das mathematische Grundgerüst bildet dabei eine rigorose Streutheorie, die als Lösung der Helmholtz-Gleichung an dielektrischen Zylindern mit periodischen Randbedingungen den Experimenten zugrunde gelegt wird und sowohl für die praktische Dimensionierung des Versuchsaufbaus als auch für die theoretische Auswertung der Meßdaten dient. Die experimentelle Durchführbarkeit wurde am Beispiel der

Brechungsindexbestimmung unter Berücksichtigung der Intensitätsverhältnisse an Stäben mit wenigen hundert nm Durchmesser gezeigt.

Ein weiteres wichtiges Ziel der Arbeit lag in der Untersuchung der elektronischen Eigenschaften der Deponate, wobei dieses Vorhaben mit einer besonderen Motivation für die Realisierung von Einzelelektronen-Tunnelphänomenen bei Raumtemperatur und deren Modellierung auf Basis der „Orthodoxen Theorie“ begleitet war. Die Herstellung und Kontrolle der Eigenschaften von Einzelelektronen-Tunnelementen (SETs, Single Electron Tunneling Devices, z. B. den Einzelelektronen-Transistoren), welche bei hohen Temperaturen mit einer abzählbar kleinen Anzahl von Elektronen noch arbeiten, dürfte wohl eine der größten Herausforderungen in der heutigen Festkörperelektronik sein. Obwohl die Idee dazu bis auf die 80er Jahre des vergangenen Jahrhunderts zurückgeht, konnten nennenswerte Ergebnisse nur unter „Laborbedingungen“ mit entsprechend hohem experimentellem Aufwand erzielt werden. In der vorliegenden Arbeit wird ein neuer Weg gegangen, um die beiden wesentlichen Bedingungen der orthodoxen Theorie für die Operationsfähigkeit der Bauteile, nämlich die Kleinheit der Kapazitäten und hohe Tunnelwiderstände, durch das ungeordnete nanokristalline Netzwerk der metallorganischen Deponate zu erfüllen. Die Leitmotivation hierzu liegt in der hochohmigen organischen Matrix der Deponate, die mit darin eingebetteten elektrisch isolierten Nanokristalliten (die mit Durchmessern zwischen 1 nm und 2.5 nm ausgezeichnete Quantenpunkte bilden) eine ideale Umgebung für den Betrieb von Einzelelektronen-Tunnelementen bereitstellen. Ein stabiler Betrieb unter hohen Temperaturen und eine ausgeprägte Resistenz gegen quantenmechanische Fluktuationen (z. B. dem Co-Tunneln oder Hintergrundladungen) wird durch den Aufbau von *nanokristallinen Netzwerken*, die in der Arbeit als „Über-SET“ bezeichnet werden, erreicht. Mit Hilfe der entwickelten speziellen Technik, die sich einer gezielten Modulation von Deponatmaterial bedient, lassen sich Nanokristallite elektrisch gerade bis zur quantenmechanischen Tunnelgrenze voneinander isolieren und als Quantenpunkte betreiben. Die dabei beobachtbaren vielfältigen Phänomene bei Raumtemperatur, z. B. diskretisierte I/U -Kennlinien oder das Blockade-Verhalten der Spannung, können in Monte-Carlo-Simulationen qualitativ gedeutet und, selbst von struktureller Unordnung unbeeinflusst, auf zwei physikalische Grundprinzipien zurückgeführt werden: der Entstehung von Einfangzuständen (*Traps*) für Elektronen an Grenzstellen und dem Mechanismus des *negativen differentiellen Widerstandes* (NDR, Negative Differential Resistance). Beide Effekte fungieren in einer gegenseitigen Kombination zueinander durch Coulomb-Wechselwirkungen zu einem mikroskopischen Schalter für den gesamten Meßstrom.

6 Ausblick

Das Herstellungsverfahren der Elektronenstrahlinduzierten Deposition erweist sich aus zwei besonders hervorzuhebenden Gründen als ein hoffnungsvoller Kandidat für die Mikrostrukturierung von Materie: Zum einen sind die geforderten Abmessungen im Submikrometerbereich mit einem vergleichbar geringen Aufwand und einem einzigen Prozeßschritt (der Deposition) realisierbar. Zum anderen lassen sich die optischen und elektronischen Eigenschaften schon während der Herstellung durch eine geeignete Auswahl und Variation der Depositionsparameter gezielt beeinflussen, womit eine Anpassung der Materialien an die Anforderungen, z. B. an den Brechungsindex oder die elektrische Leitfähigkeit, kontrollierbar ist. Die gezeigte Methode zur Brechungsindexbestimmung unter Einbeziehung der beugenden Eigenschaften könnte mit Hilfe der Maxwellschen Theorie zu einem geeigneten Verfahren der optischen Charakterisierung von neuartigen Materialien mit kleinsten Mengen weiterentwickelt werden. Eine Verallgemeinerung unter Einbeziehung des komplexen Brechungsindex könnte es ermöglichen, das Verfahren auch auf die Bestimmung der Extinktion und damit z. B. für die Untersuchung des Absorptionsverhaltens auszuweiten. Auch für die Nanoelektronik ergeben sich völlig neue Wege, da das nanokristalline Verbundmaterial ein nahezu ideales Umfeld für das Studium von Einzelelektronen-Effekten bei Raumtemperatur darstellt und Prototypen für elektronische Bauelemente mit dem Verfahren sehr schnell erstellt werden können.

Dennoch dürfen die Ergebnisse und Möglichkeiten nicht darüber hinwegtäuschen, daß das Verfahren der Elektronenstrahlinduzierten Deposition sowie seine Endprodukte noch relativ unerforscht sind, obwohl es nun schon seit fast 50 Jahren das Forschungsinteresse unter verschiedenen Aspekten gefunden hat (eines davon war, den damals als „Kontamination“ bezeichneten Effekt zu eliminieren). Insbesondere Fragen zur Materialcharakterisierung in der Optik und Elektronik (z. B. für Bauteile mit photonischen Bandlücken bei $1.55 \mu\text{m}$ Wellenlänge oder der Einzelelektronen-Elektronik unter Raumtemperaturbedingungen) sind von zentraler Bedeutung geworden, da gerade in diesen physikalischen Disziplinen die meisten Anwendungsfelder für das Herstellungsverfahren liegen dürften. Zu groß erscheinen momentan hier die Freiräume, innerhalb derer man mit geringfügigen Änderungen im Herstellungsprozeß (z. B. Variation der Ausgangsmaterialien, Strahlcharakteristiken) zu stark variierenden Resultaten in den physikalischen Eigenschaften kommt. Hier ist vor allem noch einiges an Wissenschafts- und Ingenieursarbeit notwendig, um die Entstehung der optischen und elektronischen Eigenschaften in Abhängigkeit vom Herstellungsprozeß besser zu verstehen und systematisch zu untersuchen. Aspekte der Qualitätssicherung, wie etwa die Langlebigkeit oder die mechanische und thermische Stabilität der Strukturen (z. B. unter Langzeitbestrahlung mit Laserlicht) wurden hier noch nicht einmal angeschnitten. Diese werden aber zentrale Schlüsselthemen sein, wenn das Verfahren für einen industriellen Einsatz attraktiv gemacht werden soll.

7 Anhang: Ausbreitung von Ladungs-Solitonen in gekoppelten Systemen

Komplexe Systeme von zusammenschalteten Tunnelkontakten zu ganzen Netzwerken sind von essentieller Wichtigkeit für die Modellierung der in der Natur (in weniger idealer Form) vorliegenden nanokristallinen Systeme, wie die der elektronenstrahlinduzierten Deponate. Ein einfaches Modell für solche Netzwerke ist in Abb. 7.1 dargestellt, das das nanokristalline Verbundmaterial als eine Aneinanderreihung von Tunnelkontakten zeigt. Den Tunnelbarrieren entspricht die dielektrische Matrix mit Widerstand R_T und Kapazität C .

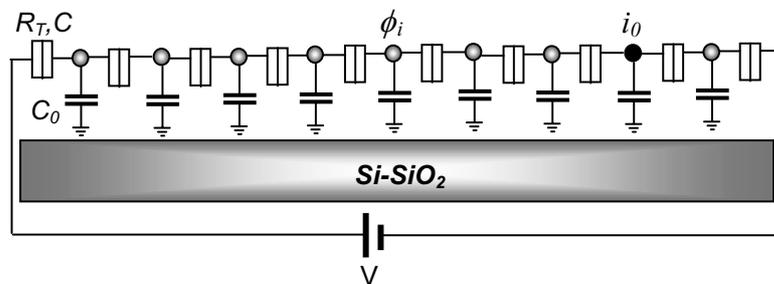


Abb. 7.1: 1-D-Netzwerk von Tunnelkontakten mit Streukapazitäten auf einem Substrat.

Die Knotenpunkte (Inseln) repräsentieren die Nanokristallite oder „Quantenpunkte“. Ferner werden identische Streukapazitäten C_0 zwischen den Kristalliten und dem Substrat ($Si-SiO_2$) eingeführt, die man als „Eigenkapazitäten“¹ der Kristalle bezeichnen könnte. Das System ist elektrodynamisch vollständig durch die elektrostatischen Potentiale ϕ_i an den Knotenpunkten festgelegt. Diese Potentiale lassen sich mit Hilfe einer quasikontinuierlichen Poisson-Gleichung ermitteln [81]:

$$\nabla^2 \phi_i(r) - \lambda^{-2} \phi_i(r) = 0 \quad \text{mit} \quad \lambda = \arccos(1 + C_0 / 2C) \quad (\text{Solitonenlänge}) \quad (7-1)$$

Unter der Annahme, daß sich auf dem i_0 -ten Kontakt nur ein einziges Elektron befindet und ferner die Potentiale von Tunnelkontakt zu Tunnelkontakt sich nur langsam mit den

¹ Eigenkapazität C_0 , bezogen auf das Unendliche (Masse).

Inselabständen ändern, ergibt sich am i -ten Kontakt für $C \gg C_0$ als Lösung näherungsweise [82]:

$$\phi_i = \frac{e}{C_{eff}} e^{-\lambda|i-i_0|} \quad \text{wobei} \quad C_{eff} = \sqrt{C_0^2 + 4CC_0} \quad (7-2)$$

Diese Potential- oder Ladungsverteilung wird Einzelelektronen-Soliton oder Ladungssoliton genannt und ist mit seiner Gesamtladung

$$C_0 \sum_{i=-M}^M \phi_i = -e \quad (7-3)$$

auf einen Bereich von $2M$ -Tunnelkontakten ausgedehnt, wobei

$$M = \lambda - 1 \approx \sqrt{C/C_0} . \quad (7-4)$$

Die Energie des Ladungssolitons ist mit $E = e^2 / 2C_{eff}$ wegen $C \gg C_0$ beträchtlich größer als die eines Elektrons in einem einzelnen Kontakt ($e^2 / 2C$). Ein weiteres Merkmal des Solitons ist, daß es zwar dispersionsfrei (es behält seine Form während der Bewegung bei), aber dissipativ ist. Um es von einem Kontakt zum anderen zu bewegen, wird also zusätzliche Anregungsenergie für den Tunnelvorgang benötigt. Negative Lösungen der quasikontinuierlichen Poisson-Gleichung führen zu den sogenannten Antisolitonen, die physikalisch durch das Entfernen von Elektronen aus der Tunnelkette oder durch eine Injektion des Pluspols entstehen und identische Potentialverteilungen, aber mit umgekehrtem Vorzeichen besitzen. Antisolitonen werden beim Wandern eines Solitons durch das Gitter gebildet, da jedes Hinzufügen eines Elektrons auf einen Tunnelkontakt zugleich immer mit einem Entfernen des Solitons aus einem benachbarten Kontakt verbunden ist. Die Bewegung der Solitonen geschieht daher stets als gepaarte Bewegung, was die elementare Anregung in gekoppelten Netzwerken darstellt. Solitonen mit umgekehrten Ladungsvorzeichen ziehen sich an, während sich Solitonen mit gleichen Vorzeichen abstoßen. Wegen ihrer identischen vorzeichenverkehrten Ladungsverteilungen können sich Solitonen und Antisolitonen durch ihre anziehende Wirkung gegenseitig auslöschen. Die lineare 1-D-Tunnelkette nach Abb. 7.1 läßt sich auf den zweidimensionalen Fall verallgemeinern (vgl. Abb. 7.2) und auf analoge Weise hierfür die quasikontinuierliche Poisson-Gleichung (7-1) lösen [82]:

$$\phi_{ij}(r) = -\frac{e}{2\pi C} \ln \frac{r}{\lambda} \quad (7-5)$$

mit der Solitonenlänge

$$\lambda = (C/C_0)^{1/2} \quad \text{für} \quad \lambda \gg r = (i^2 + j^2)^{1/2} \gg 1 \quad (7-6)$$

Die Verteilung (7-5) ist in Abb. 7.3 für ein quadratisches 2-D-Netzwerk aus 49 x 47 Tunnelkontakten als Soliton-Antisoliton-Lösung graphisch dargestellt [83]. Zweidimensionale Netzwerke können als eine gegenüber den 1-D-Netzwerken verbesserte Näherung für granulare Systeme betrachtet werden.

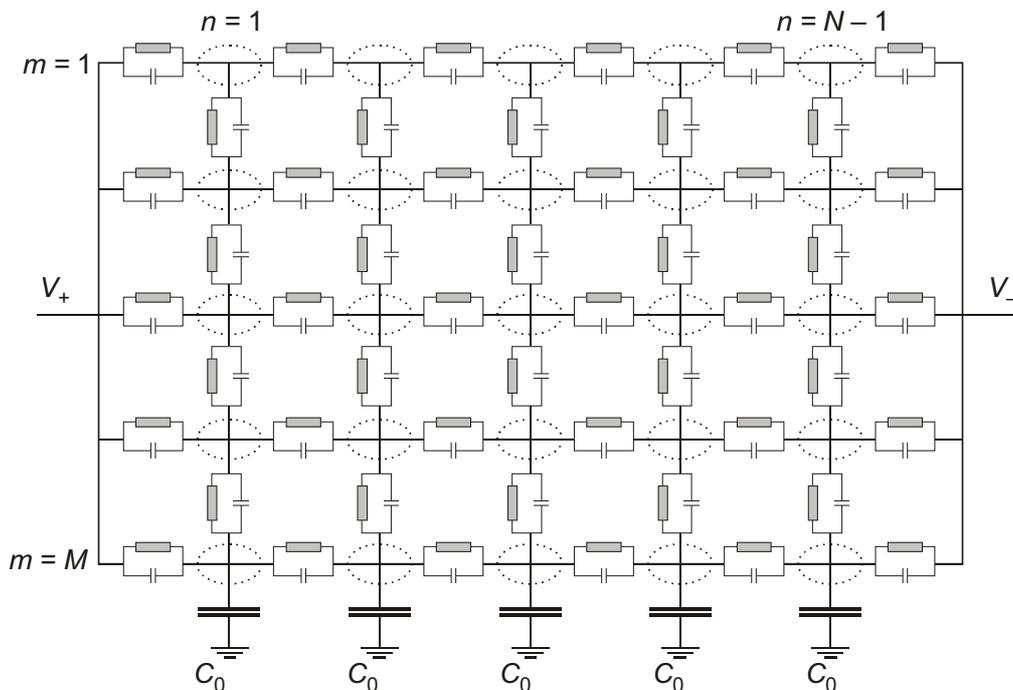


Abb. 7.2: 2-D-Netzwerk von quadratisch angeordneten Tunnelkontakten mit Streukapazitäten C_0 .¹

Legt man an das System eine Spannung an, so werden Ladungssolitonen von der Spannungsquelle in das Gitter injiziert. Sie werden dabei vom negativen Pol der Spannungsquelle in das Gitter gespeist, während sie vom positiven Pol angezogen werden. Die (oben und unten) auf Masse liegenden Ränder des Gitters sind positiver als der Minuspol der Spannungsquelle, so daß Solitonen dazu neigen, bei asymmetrischen Gitterverteilungen

¹ Jeder Tunnelkontakt des Netzwerkes besitzt eine eigene Streukapazität C_0 . Der Übersicht halber sind aber nur die Streukapazitäten der untersten Zeile (bei $m=M$) eingezeichnet.

aus dem Gitter zu „fallen“. Entsprechend konzentrieren sich Antisolitonen bevorzugt im Zentrum des Gitters, da sie von den Rändern abgestoßen werden.

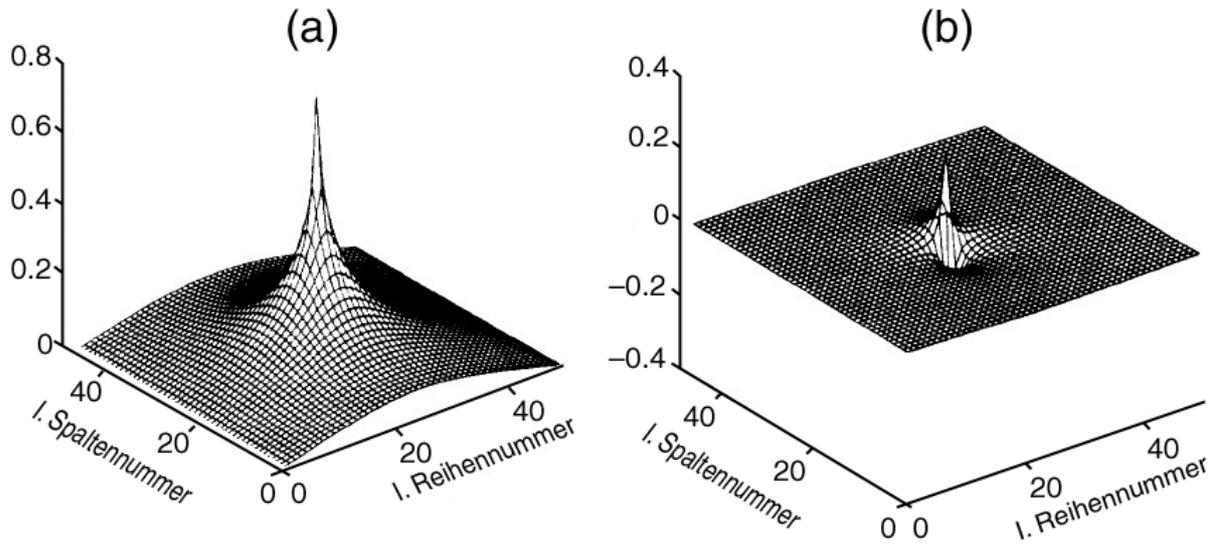


Abb. 7.3: Ladungs-Soliton (a) und -Antisoliton (b) im quadratischen 49 x 47-Netzwerk ($C/C_0 = 400$). [83]

Zur Bestimmung der freien Energie (Gibbs-Energie) geht man davon aus, daß von den beiden Polen der Spannungsquelle insgesamt $k_{+,m}$ positive bzw. ($k_{-,m}$) negative Ladungsträger in die m -te Zeile injiziert werden. Durch Bilanzierung aller Potentiale (siehe Abb. 7.2 für die Notation) ergibt sich damit [82]:

$$\begin{aligned}
 F = & \sum_{n=1}^{N-1} \sum_{m=1}^M \frac{C_0}{2} \phi_{n,m}^2 + \sum_{n=1}^N \sum_{m=1}^M \frac{C}{2} (\phi_{n,m} - \phi_{n-1,m})^2 \\
 & + \sum_{n=1}^{N-1} \sum_{m=1}^{M-1} \frac{C}{2} (\phi_{n,m} - \phi_{n,m+1})^2 - \sum_{m=1}^M (V_- Q_{-,m} + V_+ Q_{+,m})
 \end{aligned} \quad (7-7)$$

mit

$$Q_{-,m} = ek_{-,m} + C(V_- - \phi_{1,m}) \quad \text{und} \quad Q_{+,m} = ek_{+,m} + C(V_+ - \phi_{M,m}) \quad (7-8)$$

Die Änderung der freien Energie vor (F) und nach (F') der Injektion ist dann:

$$\Delta F = F - F' = -\frac{e}{2} (\phi_{n,m} + \phi'_{n,m} - \phi'_{n',m'} - \phi_{n',m'}) \quad (7-9)$$

Mit Kenntnis von ΔF lassen sich die Tunnelraten $\Gamma_{(n,m) \rightarrow (n',m')}$ beim Übergang des Solitons von einer Insel (n, m) auf die andere (n', m') durch Glg. (4-7) bestimmen. Sind die Abmessungen des Netzwerks sehr viel größer als die Solitonenlänge λ ($i, j \gg 1, \lambda^{-1}$), so existiert eine Schwellspannung, ab der erst ein Stromfluß durch das Netzwerk möglich wird [82]. Für das 2-D-Netzwerk ist diese Spannung gegeben durch

$$V_s = \frac{e}{2C_0} \left(1 - \frac{2}{\pi}\right) \sqrt{\frac{C_0}{C}} \quad \text{für } C_0 \ll C \quad \text{und} \quad V_s = \frac{e}{2C_0} \quad \text{für } C_0 \gg C \quad (7-10)$$

und für das 1-D-Netzwerk durch:

$$V_s = \frac{e}{\sqrt{C_0^2 + 4CC_0 + C_0}} \quad \text{für } C_0 \ll C \quad (7-11)$$

Diese Schwellspannung ist die Verallgemeinerung der Coulomb-Blockade eines einfachen Tunnelkontaktes auf den 1-D- bzw. 2-D-Fall von gekoppelten Tunnelementen und unabhängig von der Anzahl der Tunnelemente. Man entnimmt den Glgn. (7-10) und (7-11), daß es in 1-D-Netzwerken leichter ist, eine große Coulomb-Lücke zu erzielen, als im 2-D-Fall. So beträgt z. B. für $C/C_0 = 10$ im 2-D-Netzwerk die Schwellspannung gegenüber dem einfachen Tunnelkontakt nur $0.6 (e/C)$, während sie für die lineare Kette mit $1.4 (e/C)$ gegenüber dem 2-D-Netzwerk mehr als doppelt so groß ist. Andererseits führt eine Parallelisierung von Leitungspfaden im 2-D-Netzwerk zu höheren Strömen, was die Detektierbarkeit des Stroms insbesondere bei hochohmigen Tunnelkontakten verbessert. Die allgemeine Strom-Spannungskennlinie eines eindimensionalen Netzwerks nähert sich im Grenzwert hoher Spannungen (oberhalb der Schwellspannung) asymptotisch der des 2-D-Netzwerks und beträgt

$$I(V) \approx \frac{M}{NR} (V - V_{off} \text{ sign}(V)) \quad (7-12)$$

Literaturverzeichnis

- [1] R. Schier. *Fernsehgesteuerte Elektronenstrahl-Mikroaufzeichnung*. Optik 29, 416 (1969).
- [2] A. E. Ennos. *The Origin of Specimen Contamination in the Electron Microscope*. Brit. J. Appl. Phys. 4, 101 (1953).
- [3] J. T. Fourie. *A Theory of Surface-Originating Contamination and a Method for its Elimination*. Scanning Electron Microscopy II (SEM, AMF O'Hara, Illinois, 1979) 87.
- [4] L. Reimer und W. Wächter. *Contribution to the Contamination Problem in Transmission Electron Microscopy*. Ultramicroscopy 3, 169 (1978).
- [5] S. Matsui und K. Mori. *New Selective Deposition Technology by Electron Beam Induced Surface Reaction*. J. Vac. Sci. Technol. B 4(1). 299 (1986).
- [6] V. Scheuer. *Untersuchungen zur elektronenstrahlinduzierten Schichtabscheidung aus adsorbierten Metallcarbonylen*. Diplomarbeit, Technische Hochschule Darmstadt (1986).
- [7] R. Zapf-Gottwick. *Herstellung und Charakterisierung von Kohlenstoff-Mikrostrukturen*. Dissertation, Technische Universität Darmstadt (1989).
- [8] J. Kretz. *Additive Lithographie mit elektronenstrahlinduzierter Deposition*. Diplomarbeit, Technische Hochschule Darmstadt (1994).
- [9] C. Schössler. *Feldemissionsexperimente mit metallorganischen Deponaten*. Diplomarbeit, Technische Hochschule Darmstadt (1994).
- [10] K. Gamo und S. Namba. *Ion Beam Assisted Etching and Deposition*. J. Vac. Sci. Technol. B 8 (6), 1927 (1990).
- [11] P. D. Prewett, M. Gentili, R. Maggiora et. al. *FIB Repair of Clear and Opaque Defects in X-Ray Masks*. Microel. Engineering 17, 249 (1992).
- [12] S. Matsui, T. Ichihashi, M. Baba und A. Satoh. *Electron Beam Induced Selective Etching and Deposition Technology*. Superlattices and Microstructures 7 (4), 295 (1990).
- [13] R. W. Christy. *Formation of Thin Polymer Films bei Electron Bombardment*. J. Appl. Phys. 31(9), 1680 (1960).
- [14] D. Kunze, O. Peters und G. Sauerbrey. *Zeitschrift f. angew. Phys.* 22, 69 (1967).
- [15] K. H. Müller. *Elektron-Mikroschreiber mit geschwindigkeitsgesteuerter Strahlführung*. Optik 33, 296 (1971).
- [16] M. Rudolph. *Herstellung und Materialcharakterisierung elektronenstrahlinduzierter Mikrostrukturen*. Diplomarbeit Technische Hochschule Darmstadt (1994).
- [17] K. T. Kohlmann von Platen, J. Chlebek, M. Weiss, H. Oertel und W. H. Brünger. *Resolution Limit in Electronbeam Induced Tungsten Deposition*. J. Vac. Sci. Technol. B 11, 2219 (1993).

-
- [18] T. Ichihashi und S. Matsui. *J. Vac. Sci. Technol. In Situ Observation on Electron Beam Induced Vapour Deposition by transmission electron microscopy*. B 6, 1869 (1988).
- [19] A. P. Hickmann. *Dissociative Attachment of Electrons to Vibrationally Excited H₂*. Phys. Rev. A 43 (7), 3495 (1991).
- [20] R. L. Jackson und G. W. Tyndall. *Kinetic and Mechanism of Laser-Induced Photochemical Deposition from the Group 6 Hexacarbonyls*. J. Appl. Phys. 64, 2092 (1988).
- [21] K. T. Kohlmann von Platen, L. M. Buchmann, H. C. Petzold und W. H. Brüngrer. *Electron Beam Induced Tungsten Deposition: Growth Rate Enhancement and Application in Microelectronics*. J. Vac. Sci. Technol. B 10, 2690 (1992).
- [22] R. R. Kunz und T. M. Mayer. *Catalytic Growth Rate Enhancement of Electron Beam Induced Deposited Iron Films*. Appl. Phys. Lett. 50, 962 (1987).
- [23] E. B. Flint, J. Messelhäuser und H. Suhr. *Laser-Induced CVD of Rhodium*. Appl. Phys. A 53, 430 (1991).
- [24] S. Matsui, K. Mori. *New Selective Deposition Technology by Electron Beam Induced Surface Reaction*. J. Vac. Sci. Technol. B 4, 299 (1986).
- [25] K. L. Lee und M. Hatzakis. *Direct Electron Beam Patterning from Nanolithography*. J. Vac. Sci. Technol. B 7, 1941 (1989).
- [26] M. Weber. *Der Prozeß der Elektronenstrahlinduzierten Deposition*. Dissertation Technische Hochschule Darmstadt (1995).
- [27] M. Rüb. *Hochauflösende Elektronenstrahlinduzierte Schichtabscheidung in einem Elektronenstrahl-Projektionsgerät*. Diplomarbeit Technische Hochschule Darmstadt (1989).
- [28] A. Kaya. *Hopping-Transport in polykristallinen elektronenstrahlinduzierten Deponaten*. Diplomarbeit Technische Hochschule Darmstadt (1997).
- [29] B. Abeles. Appl. Solid State Sci 6 (1) (1976).
- [30] P. W. Anderson. *Absence of Diffusion in Certain Random Lattices*. Phys. Rev. 109, 1492 (1958).
- [31] A. L. Efros und B. I. Shklovskii. *Coulomb Gap and Low Temperature Conductivity of Disordered Systems*. J. Phys. C: Solid State Phys. 8 L49 (1975).
- [32] H. W. P. Koops, C. Schössler, A. Kaya und M. Weber. *Conductive Dots, Wires and Supertips for Field Electron Emitters Produced by Electron-Beam Induced Deposition on Samples having Increased Temperatures*. J. Vac. Sci. Technol. B 14 (6), 4105 (1996).
- [33] H. W. P. Koops, A. Reinhardt, F. Klabunde, A. Kaya, R. Plontke. *Vapour Supply Manifold for Additive Nanolithography with Electron Beam Induced Deposition*. Microel. Engineering 57-58, 909-913 (2001).
- [34] E. Yablonovitch. *Inhibited Spontaneous Emission in Solid-State Physics and Electronics*. Phys. Rev. Lett. 58, 2059 (1987).

-
- [35] S. John. *Strong Localization of Photons in Certain Disordered Dielectric Superlattices*. Phys. Rev. Lett. 58, 2486 (1987).
- [36] J. Joannopoulos, R. Meade und J. Winn. *Photonic Crystals. Molding the Flow of Light*. Princeton University Press (1995).
- [37] M. Bayindir, B. Temelkuran und E. Özbay. *Propagation of Photons by Hopping: A Waveguide Mechanism Through Localized Coupled Cavities in Three-Dimensional Photonic Crystals*. Phys. Rev. B 61, 11855 (2000).
- [38] J. S. Foresi, P. R. Villeneuve. *Photonic-Bandgap Microcavities in Optical Waveguides*. Nature 390, 143 (1997).
- [39] P. Meinhold, E. Wagner. *Partielle Differentialgleichungen*. BSB B. G. Teubner Verlagsgesellschaft. 6. Auflage (1990).
- [40] Prof. U. Seelig. *Optik 1 + 2*. Technische Hochschule Darmstadt. Vorlesungsskript (1996).
- [41] D. Felbacq, G. Tayeb und D. Maystre. *Scattering by a Random set of Parallel Cylinders*. J. Opt. Soc. Am. A / Vol. 11, No. 9 (1994).
- [42] F. K. Kneubühl. *Repetitorium der Physik*. Teubner Studienbücher, 4. Aufl (1990).
- [43] 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).
- [44] C. A. Neugebauer, M. W. Webb. *Electrical Conduction Mechanism in Ultrathin, Evaporated Metal Films*. J. Appl. Phys. 33, 74, (1962).
- [45] H. R. Zeller, I. Giaever. *Tunneling, Zero-Bias Anomalies, and Small Superconductors*. Phys. Rev. 181. 789 (1996).
- [46] J. Lambe, R. C. Jaklevic. *Charge Quantization Studies Using a Tunnel Capacitor*. Phys. Rev. Lett. 22, 1371 (1996).
- [47] J. B. Barner, S. T. Ruggiero. *Observation of the Incremental Charging of Ag Particles by Single Electrons*. Phys. Rev. Lett. 59, 807 (1987).
- [48] S. T. Ruggiero, J. B. Barner. *Particle Size Effects in Single Electron Tunnel Systems*. Z. Phys. B: Condensed Matter 85, 333 (1991).
- [49] 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).
- [50] 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).
- [51] D. Anselmetti, T. Richmond, A. Baratoff, G. Borer et al. *Single-Electron Tunneling at Room Temperature with Adjustable Double Barrier Junctions*. Europhys. Lett. 25 (4), 297 (1994).
- [52] M. Dorogi, J. Gomez, R. Osifchin und R. P. Andres. *Room-Temperature Coulomb Blockade from a Self-Assembled Molecular Nanostructure*. Phys. Rev. B (52), 9071 (1995).

-
- [53] K. Matsumoto, M. Ishii, K. Segawa et al. *Room Temperature Operating of a Single Electron Transistor Made by the Scanning Tunneling Microscope Nanooxidation Process for the TiO_x / Ti-System*. Appl. Phys. Lett. 68 (1), 34 (1996).
- [54] Y. Takahashi, M. Nagase, M. Namatsu et al. *Silicon Single Electron Transistors Operating at Very High Temperatures*. Electron. Lett. (31), 136 (1995).
- [55] W. Nolting. *Grundkurs Theoretische Physik*. Vieweg Verlag, 3. Auflage (2000).
- [56] D. V. Averin und K. K. Likharev. *Mesoscopic Phenomena in Solids*. Ed.: B. L. Altshuler, P. A. Lee, R. A. Webb (Elsevier, Amsterdam, 1991).
- [57] C. W. Gardiner. *Handbook of Stochastic Methods*. Springer Series in Synergetics. Springer-Verlag, Berlin. 2. Aufl. (1985).
- [58] D. V. Averin und A. A. Odintsov. *Macroscopic Quantum Tunneling of the Electric Charge in Small Tunnel Junctions*. Phys. Letters A, 140(5):251-257 (1989).
- [59] D. V. Averin und Y. V. Nazarov. *Virtual Electron Diffusion During Quantum Tunneling of the Electric Charge*. Phys. Rev. Letters 65(19): 2446-2449 (1990).
- [60] T. M. Eiles, G. Zimmerli, H. D. Jensen und J. M. Martinis. *Thermal Enhancement of Cotunneling in Ultra-Small Tunnel Junctions*. Phys. Rev. Lett. 69, 148 (1992).
- [61] C. Pasquier et al. *Quantum Limitation on Coulomb Blockade Observed in a 2D Electron System*. Phys. Rev. Lett. 70, 69 (1993).
- [62] D. J. Paul, J. Cleaver, H. Ahmed und T. Whall Phys. *Co-Tunneling of Holes in Silicon-Based Structures*. Rev. B 49, 16514 (1994).
- [63] A. E. Hanna, M. T. Tuominen und M. Tinkham, *Observation of Elastic Macroscopic Quantum Tunneling of the Charge Variable*. Phys. Rev. Lett., 68 (21): 3228-3231 (1992).
- [64] L. J. Geerligs, D. V. Averin und J. E. Mooij. *Observation of Macroscopic Quantum Tunneling through the Coulomb Energy Barrier*. Phys. Rev. Lett., 65(24): 3037-3040 (1990).
- [65] T. A. Fulton, P. L. Gammel und L. N. Dunkleberger. *Determination of Coulomb-Blockade Resistances and Observation of the Tunneling of Single Electrons in Small-tunnel-Junction Circuits*. Phys. Rev. Lett., 67(22):3148-3151 (1991).
- [66] 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).
- [67] M. J. Yoo et al. *Scanning Single-Electron Transistor Microscopy: Imaging Individual Charges*. Science 276, 579 (1997).
- [68] R. J. Schoelkopf et al. *The Radio-Frequency Single-Electron Transistor (RF-SET): A Fast and Ultrasensitive Electrometer*. Science 280, 1238 (1998).
- [69] J. P. Pekola, K. P. Hirvi, J. P. Kauppinen und M. A. Paalanen. *Thermometry by Arrays of Tunnel Junctions*. Phys. Rev. Lett. 73, 2903 (1994).

-
- [70] S. Farhangfar et al. *One Dimensional Arrays and Solitary Tunnel Junctions in the Weak Coulomb Blockade Regime: CBT Thermometry*. J. Low Temp. Phys. 108, 191 (1997).
- [71] S. V. Dubonos, B. N. Gaifullin, H. F. Raith et al. *Evaluation, Verification and Error Determination of Proximity Parameters α , β and η in Electron Beam Lithography*. Microel. Engineering 21, 293 (1993).
- [72] S. A. Roy. *Simulation Tools for the Analysis of Single Electronic Systems*. PhD thesis, University of Glasgow (1994).
- [73] R. H. Chen. *MOSES: A General Monte Carlo Simulator for Single-Electronic Circuits*. The Electrochem. Soc., Meeting Abstracts, Vol. 96-2, 576 (1996).
- [74] C. Wasshuber und H. Kosina. *A Single Electron Device and Circuit Simulator*. Superlatt. and Microstruct., Vol. 21, No. 1, 37 (1997).
- [75] D. A. Calahan, A. B. Macnee, E. L. McMahon. *Introduction to Modern Circuit Analysis*. Holt, Rinehart and Winston, New York (1974).
- [76] K. Nakazato und H. Ahmed. *The Multiple-Tunnel Junction and its Application to Single-Electron Memory and Logical Circuits*. Japanese J. Appl. Phys. 34 (Teil 1, 2B), 700 (1995).
- [77] L. R. C. Fonseca, A. N. Korotkov, K. K. Likharev und A. A. Odintsov. *Numerical Study of the Dynamics and Statics of Single Electron Systems*. J. Appl. Phys. 78 (5), 3238 (1995).
- [78] P. Dresselhaus, J. Li, J. E. Lukens und K. K. Likharev. *Measurement of Single Electron Lifetimes in a Multijunction Trap*. Phys. Rev. Lett. (72), 3226-3229 (1994).
- [79] L. Ji, P. Dresselhaus, S. Hahn, K. Lin, W. Zheng und J. Lukens. *Fabrication and Characterization of Single Electron Transistors and Traps*. J. Vac. Sci. Technol. B (12), 3619-3622 (1994).
- [80] C. P. Heij, D. C. Dixon, P. Hadley und J. E. Mooij. *Negative Differential Resistance Due to Single Electron Switching*. Appl. Phys. Lett. Vo. 74, No. 7, 1042 (1999).
- [81] 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).
- [82] 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, 319 (1991).
- [83] P. Delsing, C. D. Chen, D. B. Haviland, Y. Harada, T. Cleason. *Charge Solitons and Quantum Fluctuations in Two-Dimensional Arrays of Ultrasmall Josephson Junctions*. Phys. Rev. B 50 (6), 3959 (1994).

Danke!

Mein besonderer und herzlicher Dank gilt Herrn Prof. Dr. Hartmut Roskos, der diese Arbeit ermöglicht, gefördert und zu allen Phasen der Entwicklung mit Interesse und Offenheit für das Neue begleitet hat! In stets freundlicher Atmosphäre sind einige der wichtigsten und grundlegenden Gedanken der Arbeit entstanden!

Meinen herzlichen Dank möchte ich außerdem aussprechen an

... Herrn Dr. Ottokar Leminger¹ für die wertvollen Diskussionen zur Modellierung und Algorithmandarstellung der rigorosen Streutheorie an dielektrischen Stäben, die zum Gelingen der Beugungsexperimente beigetragen haben!

... Herrn Dr. Rainer Plontke (LEICA Microsystems GmbH, Jena) und Herrn Dr. Michael Hübner (IAP, Uni-Jena) für die sehr gute experimentelle Zusammenarbeit bei der Integration des Gassystems an den LION8 sowie für die Einweisung und Bereitstellung des LION für die Quantenpunkt-Depositionen!

... Herrn Dr. Thomas Wagner (LOT-Oriel, Darmstadt) und Herrn Dr. Hans-Hermann Belz (Nicolet GmbH, Offenbach) für die sehr angenehme Zusammenarbeit und Beratung zu allen optischen Themen, insbesondere für die Einführung in die Michelson-Interferometrie und Mikroellipsometrie!

... meine langjährigen Kollegen Herrn Dr. Rudi Schmidt, Herrn Dipl.-Ing. Ottmar Hoinkis, Herrn Dipl.-Ing. Andreas Reinhardt, Herrn Dr. Martin Honsberg für die fruchtbaren Jahre des wissenschaftlichen Austausches sowie für die vielfältige und ausgezeichnete technische und experimentelle Unterstützung bei der Probenherstellung und Charakterisierung in den Fernfeldexperimenten! Herrn Dr. Rudi Schmidt und Herrn Dipl.-Phys. Michael Budach danke ich für die kritische Durchsicht des Manuskriptes, Natalie Birdwell und Uwe Schröder für deren gründliche Endkorrektur und das Layout.

... Herrn Dr. Frank Sporleder¹ für die Ermöglichung der Arbeit und Bereitstellung von Forschungseinrichtungen im Hause der Deutschen Telekom AG!

Allen Mitgliedern des Physikalischen Instituts, insbesondere Frau Marion Jordan und der Arbeitsgruppe Ultrakurzzeit-Spektroskopie danke ich für die sehr freundliche und harmonische Zeit des Austausches und die vielen angenehmen Stunden, nicht nur zu physikalischen Themen!

Diese Arbeit wurde freundlicherweise finanziell und technisch von Corning NY und der Deutschen Telekom AG, Forschungsinstitut sowie von T-Nova (heute T-Systems), Darmstadt unterstützt.

¹ Deutsche Telekom AG, ehemals Forschungsinstitut, heute T-Systems.

Lebenslauf

Alexander Kaya

Geboren am 5. August 1965 in Kirikkale/Türkei

Staatsangehörigkeit: deutsch

Familienstand: verheiratet, eine Tochter

- | | |
|-----------|--|
| 1973 | Einschulung, Diesterwegschule, Darmstadt |
| 1987 | Allgemeine Hochschulreife, Heinrich-Emanuel-Merck-Gymnasium, Darmstadt |
| 1987/88 | Grundwehrdienst, Kassel |
| 1988–97 | Studium der Physik an der Technischen Hochschule Darmstadt |
| 1997 | Diplomarbeit am Forschungsinstitut der Deutschen Telekom AG, Thema:
„Hopping-Transport in polykristallinen elektronenstrahlinduzierten
Deponaten“, Technische Hochschule Darmstadt |
| Seit 1998 | Wissenschaftlicher Mitarbeiter u. Doktorand am Physikalischen Institut,
Johann Wolfgang Goethe-Universität, Frankfurt/Main und am
Forschungsinstitut der Deutschen Telekom AG, Darmstadt |