
Rastertunnelmikroskopische Charakterisierung von Tunnelkontakten zur Herstellung Coulomb-blockierter Systeme bei Raumtemperatur

Christof Dietrich



Ulm 2006

Rastertunnelmikroskopische Charakterisierung von Tunnelkontakten zur Herstellung Coulomb-blockierter Systeme bei Raumtemperatur

Christof Dietrich

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades Dr. rer. nat.
Der Fakultät für Naturwissenschaften der Universität Ulm

vorgelegt von
Christof Dietrich
aus Nürnberg,
2006

Amtierender Dekan: Prof. Dr. Klaus-Dieter Spindler

Erstgutachter: Prof. Dr. P. Ziemann

Zweitgutachter: Prof. Dr. R. J. Behm

Tag der Promotion: 21 Juli 2006

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	x
1 Grundlagen	1
1.1 Theoretische Vorbetrachtungen zum Tunneln	1
1.2 Das Modell von Tersoff und Hamann	3
1.3 Das Rastertunnelmikroskop	5
1.3.1 Topographischer Modus	5
1.3.2 Tunnelspektroskopie	5
1.4 Die Coulomb-Blockade	8
1.5 Betrachtungen zu den Kapazitäten	20
2 Das UHV-Cluster	23
2.1 Die Präparationskammer	24
2.2 Das Transferkreuz	24
2.3 Die Analysechamber	25
2.4 Die Plasmakammer	25
2.5 STM-Kammer und Tieftemperatur-Mikroskop	26
2.5.1 Messungen zur Eichung und Charakterisierung des Rastertunnelmikroskops	30
3 Epitaktische Niobschichten auf Saphir	39
3.1 Niob(110)	40
3.1.1 Präparation und Charakterisierung	40
3.1.2 Tunnelmikroskopie und Spektroskopie auf Nb(110) [40]	43
3.2 Niob(100)	52
3.2.1 Präparation und Charakterisierung	52
3.2.2 Tunnelmikroskopie und Tunnelspektroskopie auf Nb(100)	52
3.3 Vergleich der Tunnelspektren von Niob(110) und -(100)	56
3.4 Niob als Substrat zum Wachstum von Metallschichten	58
3.4.1 Das Wachstum von Aluminium auf Niob	59
3.4.2 Niob als Substrat zum Wachstum von Edelmetallen	61
3.4.3 Niob als Substrat für das Wachstum magnetischer Schichten	66

4 Aluminiumoxid-Tunnelbarrieren auf Niobfilmen	69
4.1 Präparation der Tunnelbarriere	70
4.1.1 Plasmaoxidierte Tunnelbarrieren [18]	70
4.1.2 Thermisch oxidierte Tunnelbarrieren [19]	78
5 Gold-Nanoteilchen auf $Al_2O_3/Nb(110)$ Coulomb-Blockade bei Raumtemperatur	87
5.1 Präparation der Nanoteilchen	87
5.2 Zur Nukleation der Nanoteilchen	90
5.3 Einfluss der Barrierenhöhe auf die Topographie	93
5.4 Rastertunnelspektroskopie auf metallischen Nanoteilchen auf $Al_2O_3/Nb(110)$ - /Saphir	97
5.4.1 Messungen bei tiefen Temperaturen	111
Zusammenfassung	120
Conclusion	124
Verwendete Abkürzungen	134
Veröffentlichungen	136
Danksagung	139
Lebenslauf	140

Abbildungsverzeichnis

1.1	Potenziallandschaft beim Tunneln von Elektronen	2
1.2	Darstellung der Tunnelgeometrie beim Rastertunnelmikroskop	4
1.3	Energiediagramm eines Tunnelübergangs	6
1.4	Einfluss eines elektronischen Zustandes auf die z-V-Charakteristik	9
1.5	Die Single-Electron-Box	10
1.6	Der Single-Electron-Transistor	12
1.7	Coulomb-Blockade-Diamant	13
1.8	Single-Electron-Transistor ohne Gate-Elektrode	15
1.9	Einfluss der Temperatur und der Hintergrundladung auf die Kurvenform der Coulomb-Blockade	17
1.10	Phasendiagramm der Coulomb-Blockade	18
1.11	Messsituation zur Messung der Coulomb-Blockade mit dem STM	19
1.12	Vergleich der Kapazitätsmodelle einer Kugel vor einer Ebene	21
1.13	Kapazitätsmodelle für die Kapazität zweier Kugeln	22
2.1	Das UHV-Cluster	23
2.2	Konstruktionszeichnung des Kryostaten	27
2.3	Probenkammer des Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskops	28
2.4	Grundkörper und Scanner des Mikroskops	29
2.5	Topographie einer Si(111)-7x7-Oberfläche mit DAS-Modell	30
2.6	Topographie einer Au(111)-Oberfläche	32
2.7	Höhenprofil in einer Au(111)-Terrasse	33
2.8	I-V-Spektroskopie auf Au(111)	34
2.9	Topographie und Bild der differentiellen Leitfähigkeit Au(111)	35
2.10	z-V-Spektrum Au(111)	36
2.11	Supraleitendes Gap von Nb(110)	37
3.1	XRD-Spektrum eines Niobfilms	41
3.2	Polfigur einer Niob(110)-Schicht	42
3.3	Temperaturabhängiger Widerstand einer Niobschicht	43
3.4	Topographie einer Nb(110)-Oberfläche 200 nm x 200 nm	44
3.5	Topographie und Höhenhistogramm einer Nb(110)-Oberfläche	45
3.6	I-V-Spektroskopien auf Nb(110)	46

3.7	z-V-Charakteristik auf Nb(110)	48
3.8	Bandstruktur von Niob	49
3.9	Vergleich zwischen gemessener und berechneter Zustandsdichte	51
3.10	Topographie Nb(100)	53
3.11	I-V-Spektroskopie auf Nb(100)	54
3.12	z-V-Spektroskopie auf Nb(100)	55
3.13	Vergleich der I-V-Spektroskopien von Nb(100) und Nb(110)	57
3.14	Vergleich der z-V-Spektroskopien von Nb(100) und Nb(110)	58
3.15	Topographien von Aluminium auf Niob bei verschiedenen Wachstumstemperaturen	60
3.16	2 nm-Goldfilm auf Niob-Bufferlayer	62
3.17	z-V-Spektroskopie auf einem 2 nm dicken Goldfilm	63
3.18	Zusammengefasstes Ergebniss der Spektroskopie auf einem dünnen Goldfilm	64
3.19	3 Ml und 10 nm Silber auf Niob	65
3.20	Topographie 10 nm Chrom auf Niob	67
3.21	Topographie und differenzielle Leitfähigkeit einer Eisenschicht	68
4.1	XPS-Spektrum plasmaoxidiertes Aluminiumoxid (Al2p)	71
4.2	XPS-Spektrum plasmaoxidiertes Aluminiumoxid (Nb3d)	72
4.3	UPS-Spektrum von Aluminium und plasmaoxidiertem Aluminiumoxid	73
4.4	Topographie plasmaoxidiertes Aluminiumoxid	74
4.5	Topographie und Barrierenhöhe plasmaoxidiertes Aluminiumoxid	75
4.6	I-V-Spektroskopie plasmaoxidiertes Aluminiumoxid	76
4.7	Ausschnitt aus einem Spektroskopiebild von plasmaoxidiertem Aluminiumoxid	77
4.8	I-V-Spektroskopie plasmaoxidiertes Aluminiumoxid in verschiedenen Bereichen	78
4.9	Vergleich der UPS-Spektren von plasmaoxidiertem und thermisch oxidiertem Aluminiumoxid	79
4.10	Topographien einer thermisch oxidierten Tunnelbarriere	80
4.11	I-V-Spektren einer thermisch oxidierten Tunnelbarriere	81
4.12	Lateral gemittelte I-V-Spektren einer thermisch oxidierten Tunnelbarriere	82
4.13	z-V-Spektroskopie einer epitaktischen Aluminiumoxidschicht	83
4.14	Bildsequenz Aluminiumoxid bei verschiedenen Tunnelspannungen	85
5.1	Präparationsschema zur Herstellung der Coulomb-blockierten Systeme	88
5.2	TEM-Aufnahme eines fertigen Coulomb-Systems	89
5.3	TEM-Aufnahme eines einzelnen Nanoteilchens	89
5.4	Vergleich der Nanoteilchen nach veraschen in H- bzw. O-Plasma	90
5.5	Topographie und Steigungsbild eines homogenen und eines zerlegten Nanoteilchens	91
5.6	Kantengefilterte STM-Aufnahmen vor und nach einem Tempern der Probe	92
5.7	Topographie und Steigungshistogramm eines Teilchens	93
5.8	Messgeometrie, Nanoteilchen auf Tunnelbarriere	94

5.9	Topographie und Bild der Barrierenhöhe eines Coulomb-Systems	96
5.10	Coulomb-Staircase auf Nanoteilchen (3 nm) bei Raumtemperatur	98
5.11	I-z-Spektroskopie zur Bestimmung des Restwiderstandes auf Nanoteilchen .	99
5.12	Kapazität bei Variation des Abstandes zwischen Spitze und Probe	101
5.13	Widerstand bei Variation des Abstandes zwischen Spitze und Probe	102
5.14	Hintergrundladung bei Variation des Abstandes zwischen Spitze und Probe	103
5.15	Zeitliche Stabilität der Hintergrundladung	105
5.16	Kapazität gegen Teilchendurchmesser	106
5.17	Laterale Verteilung der Energielücke	107
5.18	Laterale Verteilung der Parameter der Coulomb-Blockade	109
5.19	I-V-Spektren in verschiedenen Bereichen auf einem Nanoteilchen	110
5.20	Coulomb-Staircase bei 6 K	112
5.21	I-V-Charakteristik auf Nanoteilchen bei tiefen Temperaturen	113
5.22	Barriereneffekt	114
5.23	Coulomb-blockierte I-V-Charakteristik mit Anpassungen bei verschiedenen Temperaturen	116
5.24	Mechanische Instabilität eines Nanoteilchens	117

Einleitung

Der heutige Trend in der Informationstechnologie geht mit jeder Chipgeneration zu kleineren und damit leistungsfähigeren Schaltelementen. Die Extrapolation des Moorschen Gesetzes [53] der Halbleiterindustrie zeigt jedoch, dass eine weitere Entwicklung der heutigen CMOS-Technologie in dieser Geschwindigkeit nur bis etwa zum Jahre 2010 möglich ist. Eine weitere Verkleinerung der Standard-CMOS-Technik wird dann fragwürdig, da diese Technologie an prinzipielle Probleme bzgl. Strukturgrößen stößt. Schon heute wird deshalb nach neuen Lösungen gesucht. Eine mögliche Alternative böte der so genannte Einzelelektronentransistor, der logische Operationen mit einem einzelnen Elektron durchführen kann[50][2]. Die Basiseinheit zum Aufbau eines solchen Einzelelektronentransistors besteht aus einem Quantenpunkt, der durch zwei Tunnelübergänge an Elektroden angekoppelt ist. Um dieses Element auch wie einen Transistor schalten zu können, ist zusätzlich eine kapazitiv gekoppelte Gate-Elektrode vorhanden. Der Einzelelektronentransistor wurde 1985 von Likharev und Averin vorgeschlagen und beruht auf dem quantenmechanischen Effekt des Elektronentunnelns und darauf, dass der Quantenpunkt eine sehr kleine Kapazität besitzt. Dies bedeutet, dass ein Elektron mindestens die Ladeenergie aufbringen muss, um auf den Quantenpunkt tunneln zu können. Aus der prinzipiellen Funktionsweise ergeben sich automatisch folgende Vorteile:

- Durch die Steuerung mit nur einem Elektron entsteht nur ein geringer Energieverbrauch und damit eine geringe Abwärme.
- Die Bauelemente hätten nur kleine Größen (einige Nanometer) und damit eine hohe Dichte.
- Da die Tunnelraten sehr hoch sind, wären die Schaltgeschwindigkeiten hoch.

Die Anwendbarkeit setzt jedoch ein Funktionieren des Elements bei Raumtemperatur voraus, was bedeutet, dass die Strukturgrößen sehr klein sein müssen. In dieser Arbeit soll nun versucht werden, die Grundeinheit eines bei Raumtemperatur funktionierenden Einzelelektronentransistors auf der Basis eines selbstorganisierten Prozesses herzustellen und zu charakterisieren.

Als Basissystem wurde hierzu das Schichtpaket $Al_2O_3/Nb(110)/Saphir$ gewählt, da aus der Literatur bereits bekannt ist, dass Niob in verschiedenen Orientierungen auf Saphir und darauf wiederum hauchdünne Tunnelbarrieren aus Al_2O_3 gewachsen werden können, die als Tunnelbarrieren hervorragend geeignet sind [74][25][69].

Selbst die reine Nioboberfläche bietet interessante Möglichkeiten für die Rastertunnelmikroskopie und Spektroskopie. Die Frage, welche Zustände in der Rastertunnelspektroskopie zum gemessenen Tunnelspektrum beitragen, ist ein in letzter Zeit viel diskutiertes Problem [61][40]. Bei der Interpretation der Tunnelspektren wird meistens auf der Basis von Oberflächenzuständen argumentiert, wobei die Beiträge durch Volumenzustände völlig vernachlässigt werden. Niob(110) zeigt sich als ein ideales Material, um diese Effekte zu untersuchen. Viele kritische Punkte der Volumenbandstruktur von Niob liegen in einem der Rastertunnelspektroskopie zugänglichen Bereich und es gibt keine experimentellen Hinweise auf Oberflächenzustände [73][34]. Es soll gezeigt werden, dass die in den Tunnelspektren beobachteten Signaturen energetisch kritischen Punkten der Volumenbandstruktur zugeordnet werden können. Eine eventuell vorhandene Gewichtung der Beiträge im reziproken Raum könnte anschließend durch eine vergleichende Spektroskopie auf einer (110)- und einer (100)-orientierten Niobschicht herausgearbeitet werden. Es wird sich dabei allerdings zeigen, dass durch die Rastertunnelspektroskopie bei Raumtemperatur die gesamte Brillouinzone erfasst und keine Gewichtung im reziproken Raum stattfindet. Hierzu sind wesentlich präzisere Messungen und ein detailliertes Verständnis des Tunnelns notwendig, die nur mit einem extrem stabilen Tunnelmikroskop und Messungen bei tiefen Temperaturen erreicht werden können.

Epitaktische Niobschichten werden auch oft als exzellentes Substrat für die Metall-Metall-Heteroepitaxie beschrieben [56][75][41]. Würde dies auch bei dünnen Schichten gelingen, wären Systeme vorhanden, an denen z. B. der Einfluss einer Metall-Metall-Grenzschicht auf die Rastertunnelspektroskopie untersucht werden könnte. Insbesondere wäre hier die Veränderung der Tunnelspektroskopie beim Übergang eines Metalles mit d-artigen Bändern zu einem Metall mit s-artigen Bändern im Bereich von 1 eV um die Fermienergie interessant. Eine weitere Möglichkeit, welche durch die Präparation von Metallschichten auf Niob geschaffen wird, ist die Modifikation einer Metallelektrode des Coulomb-Systems. Durch die Präparation einer dünnen Eisenlage könnte somit der Einfluss einer magnetischen Schicht auf die gemessenen Spektren untersucht werden. Zusätzlich könnte dies auch noch durch die Verwendung von magnetischen Nanoteilchen erweitert werden. Zur Vorbereitung dieser Experimente wurden verschiedenste Materialien in dünnen Schichten kristallin auf Niob aufgewachsen und mit dem Rastertunnelmikroskop charakterisiert.

Ein wesentlicher Teil der vorliegenden Arbeit untersucht die Präparation und die Charakterisierung dünner Aluminiumoxid Schichten, die auf Nb aufgebracht als Tunnelbarrieren und/oder Schutzschicht dienen sollen. Die Herstellung von ultradünnen isolierenden Schichten ist ein Themengebiet, welches für viele industrielle Bereiche (z. B. Elektronik, Beschichtungstechnik) von entscheidender Wichtigkeit ist. Die Oberfläche des Schichtsystems muß zudem so beschaffen sein, dass es als Substrat für die Untersuchung von nanoskaligen Objekten geeignet ist. Hierzu sollen entscheidende Fortschritte in der Präparation kristalliner und ultraglatte Tunnelbarrieren und deren Analyse mittels Rastertunnelspektroskopie erzielt werden [69]. So wird z. B. gezeigt werden, dass die lokal gemessenen Tunnelspektren auf dem Oxid auch von lokalen Eigenschaften der Oxidschicht dominiert sein können, was auf die Eigenschaften eines darauf aufbauenden nanoskaligen Systems einen entscheidenden Einfluss haben kann.

Coulomb-blockierte Systeme auf der Basis metallischer Nanoteilchen wurden in der Vergangenheit immer wieder hergestellt und mit Hilfe der Rastertunnelmikroskopie untersucht [88][70][93]. Dabei traten jedoch in fast allen Fällen zwei prinzipielle Probleme auf. Entweder die Teilchen wurden durch Aufdampfen und Entnetzen eines Metalls hergestellt, was dazu führt, dass die Geometrie der Teilchen weitestgehend unbekannt und undefiniert ist. In einem anderen Verfahren werden Teilchen verwendet, welche mit Polymer ummantelt sind oder eine Tunnelbarriere aus organischen Molekülen verwendet wird. Hierbei ist allerdings der Einfluss des Polymers auf die Spektroskopie unklar. Unser System hingegen ist diesen Methoden um Vieles überlegen: Zum einen können die Eigenschaften der Barriere gut vorab untersucht werden. Zum anderen haben die Nanoteilchen eine sehr enge Größenverteilung und eine weitestgehend bekannte Geometrie. Durch die mizellare Methode hat man zusätzlich die Möglichkeit die Größe der Teilchen und die Abstände gezielt zu verändern, was für die gezielte Untersuchung von Kopplungseffekten zwischen den Teilchen interessant wäre.

In dieser Arbeit soll also gezeigt werden, dass die Grundeinheit eines Einzelelektronentransistors, bestehend aus mizellar hergestellten Gold-Nanoteilchen, auf dem Schichtpaket $Al_2O_3/Nb(110)/Saphir$ aufgebaut werden kann, der bei Raumtemperatur eine ausgeprägte Coulomb-Blockade zeigt. Darauf aufbauend könnte durch weitere Prozesse, d. h. aufbringen einer transparenten Deckelektrode auf einer zweiten Isolatorschicht, aus unserem System möglicherweise ein lichtempfindliches Schaltelement entstehen. Dieses könnte wegen der hohen Packungsdichte der mizellar hergestellten Teilchen eine hohe Quantenausbeute haben.

Die vorliegende Arbeit ist wie folgt gegliedert: In Kapitel 1 werden die theoretischen Grundlagen geschaffen, die zum Verständnis der Arbeit notwendig sind. Kapitel 2 behandelt den Aufbau und die Möglichkeiten der UHV-Clusteranlage, an der die wesentlichen Präparationsschritte und Messungen dieser Arbeit durchgeführt wurden. Hierbei werden vor allem die während der Arbeit durchgeführten Änderungen und Weiterentwicklungen aufgezeigt. In Kapitel 3 wird die Präparation und die Analyse der epitaktischen Nb(110)- und Nb(100)-Schichten gezeigt. Dabei werden hauptsächlich die STS Messungen diskutiert. Desweiteren werden die Ergebnisse zum Wachstum verschiedener Metalle wie Aluminium, Silber, Gold, Eisen und Chrom auf Niob beschrieben. Kapitel 4 beschreibt die Präparation der dünnen Tunnelbarrieren aus Al_2O_3 sowie deren strukturelle und elektronische Charakterisierung mittels STM/STS. Die Coulomb-Blockade-Effekte kleiner metallischen Nanoteilchen auf dem System $Al_2O_3/Nb(110)/Saphir$ werden in Kapitel 5 behandelt. Abschließend werden die Ergebnisse der Arbeit zusammengefasst.

Kapitel 1

Grundlagen

Das Tunneln von Elektronen und der Coulomb-Blockade-Effekt, die in dieser Arbeit hauptsächlich behandelt werden, erfordern Kenntnisse aus der Quantenmechanik und Elektrodynamik. Diese sollen in diesem Kapitel problemorientiert durch einige Vorüberlegungen geschaffen werden. Dazu wird zuerst der quantenmechanische Tunneleffekt erklärt, welcher die Grundlage des Rastertunnelmikroskops ist. Anschließend wird das Modell von Tersoff und Hamann vorgestellt, welches zur Berechnung des Tunnelstromes im Rastertunnelmikroskop verwendet wird. Nach dieser Erklärung der prinzipiellen physikalischen Gesetze, welche zum Verständnis des Rastertunnelmikroskops unerlässlich sind, werden die damit möglichen experimentellen Einsatzmöglichkeiten besprochen. Von den vielen verschiedenen Betriebsmodi des Rastertunnelmikroskops werden im darauffolgenden Kapitel nur die wichtigsten und die in dieser Arbeit am meisten benutzten erklärt. Die Theorie zur Coulomb-Blockade kleiner metallischer Teilchen, die einen weiteren wichtigen Abschnitt dieser Arbeit darstellt, wird anschließend behandelt. Im letzten Teil dieses Kapitels werden Betrachtungen zu den Kapazitäten der metallischen Nanoteilchen durchgeführt.

1.1 Theoretische Vorbetrachtungen zum Tunneln

Unter dem Tunneln von Elektronen versteht man den quantenmechanischen Effekt, dass Teilchen eine Potenzialbarriere durchdringen können, auch wenn ihre Energie kleiner als die Höhe der Barriere V_0 ist [32]. Das entsprechende Energieschema ist in der Abb. 1.1 dargestellt. Im Raumbereich a bzw. c (vgl. Abb. 1.1) wird das Problem der Einfachheit halber eindimensional durch die Schrödinger-Gleichung

$$\frac{d\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}E\psi = 0 \quad (1.1)$$

beschrieben, wobei hier ψ die Wellenfunktion des Elektrons und E dessen Energie ist. Im Bereich b lautet die Schrödinger-Gleichung des Problems:

$$\frac{d\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E - V_0)\psi = 0 \quad (1.2)$$

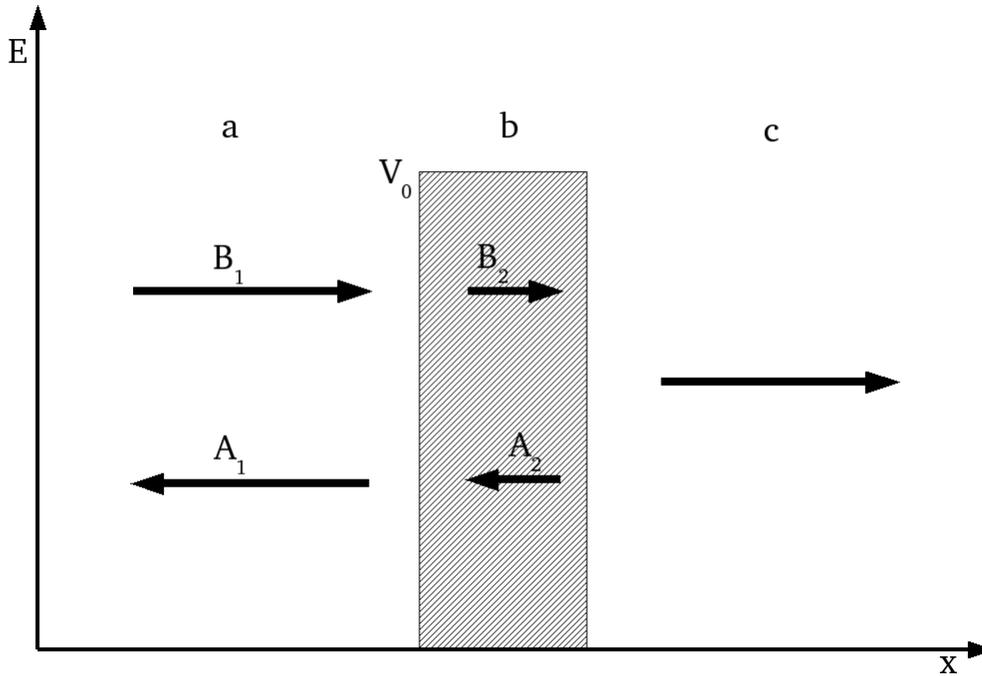


Abbildung 1.1: Energieschema zur Beschreibung des Tunnelns von Elektronen durch eine Potenzialbarriere. Die Barriere (Bereich b) hat eine Barrierenhöhe V_0 und eine Dicke d .

V_0 bezeichnet hierbei die Höhe der Potenzialbarriere.

Eine im Bereich a einlaufende Welle wird teilweise an der Potenzialbarriere reflektiert. Entsprechendes gilt für den Bereich b. Für die Schrödinger-Gleichung ergeben sich damit folgende Lösungen [32]:

$$\psi_a = A_1 e^{ikx} + B_1 e^{-ikx} \quad (1.3)$$

mit

$$k = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE} \quad (1.4)$$

im Bereich a,

$$\psi_b = A_2 e^{ik'x} + B_2 e^{-ik'x} \quad (1.5)$$

mit

$$k' = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(E - V_0)} \quad (1.6)$$

im Bereich b und

$$\psi_c = e^{-ikx} \quad (1.7)$$

im Bereich c.

An den Grenzflächen muss sowohl die Wellenfunktion selbst als auch die erste Ableitung derselben stetig sein. Damit lassen sich die Koeffizienten A_1 , A_2 , B_1 und B_2 berechnen. Die

Wahrscheinlichkeitsamplitude, ein einlaufendes Teilchen auf der anderen Seite der Barriere wiederzufinden, ergibt sich zu [32]:

$$\psi_c \psi_{c^*} \sim e^{-\frac{2}{\hbar} \sqrt{2m(V_0-E)}d} \quad (1.8)$$

wobei d die Breite der Barriere ist.

Quantenmechanisch ist es Elektronen also möglich, eine dünne Isolatorschicht zu durchtunneln. Für den Transmissionskoeffizienten des Tunnelkontaktes ergibt sich [42]

$$T = \frac{1}{1 + (k^2 + \kappa^2)^2 / (4k^2 \kappa^2 \sinh(\kappa s))} \quad (1.9)$$

wobei $\kappa^2 = -k'^2$ gilt. Eine im Falle des Rastertunnelmikroskops sinnvolle Näherung, die bei üblichen Tunnelparametern erfüllt ist, ergibt sich für $\kappa z \gg 1$ (inverse Abklinglänge ist klein gegen die Breite der Potenzialbarriere). Man erhält unter dieser Voraussetzung für den Transmissionskoeffizienten [42]:

$$T = \frac{16k^2 \kappa^2}{(k^2 + \kappa^2)^2} e^{-2\kappa z} \quad (1.10)$$

Setzt man nun für das Rastertunnelmikroskop realistische Werte ein, so erhält man eine Abnahme des Transmissionskoeffizienten um den Faktor 10 für eine Verbreiterung der Tunnelbarriere um 1\AA .

1.2 Das Modell von Tersoff und Hamann

In dem Modell von Tersoff und Hamann wird der dreidimensionale Tunnelstrom störungstheoretisch berechnet. Dabei wird die Geometrie des Tunnelkontaktes durch eine sphärische Spitze mit dem Krümmungsradius R im Abstand d über einer ebenen Probe modelliert [79]. Im Bardeen-Formalismus ergibt sich der Tunnelstrom in erster Ordnung zu [79][5]:

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\mu,\nu} f(E_\mu) [1 - f(E_\nu + eV)] |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\mu - E_\nu) \quad (1.11)$$

wobei $f(E)$ die Fermi-Funktion, V die angelegte Spannung und $M_{\mu\nu}$ das Tunnelmatrixelement zwischen den Zuständen ψ_μ der Spitze und den Zuständen ψ_ν der Probe ist. Im Limit kleiner Spannungen und für kleine Temperaturen reduziert sich 1.11 zu:

$$I = \frac{2\pi}{\hbar} e^2 V \sum_{\mu,\nu} |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\nu - E_F) \delta(E_\mu - E_F) \quad (1.12)$$

Das Matrixelement $M_{\mu\nu}$ lässt sich mit Hilfe der Wellenfunktionen für Spitze und Probe auswerten. Die Spitze wird vereinfachend durch eine s-Wellenfunktion beschrieben [79]:

$$\psi_\mu = \frac{1}{\sqrt{V_S}} \kappa R e^{(\kappa R)} \frac{1}{\kappa |r - r_0|} e^{-\kappa |r - r_0|}. \quad (1.13)$$

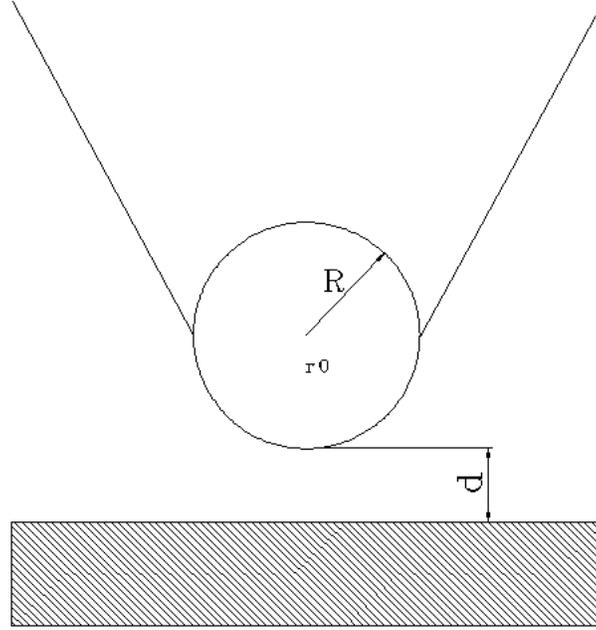


Abbildung 1.2: Schematische Darstellung der Tunnelgeometrie. Die Spitze kann eine beliebige Form haben, wird aber am Punkt der größten Annäherung durch eine lokal sphärische Spitze mit dem Krümmungsradius R , welche sich im Abstand d von der Oberfläche befindet, beschrieben [79].

V_S stellt hierbei das Spitzenvolumen, R den Krümmungsradius der Spitze, $\kappa = \sqrt{2m_e\phi}/\hbar$ die inverse Abklinglänge und r_0 die Position des Mittelpunktes der Spitze dar. Die Probenzustände werden als Blochwellen des halbumendlichen Kristalls entwickelt, welche ins Vakuum exponentiell abfallen:

$$\psi_\nu = \frac{1}{V_P} \sum_G a_G e^{(-\sqrt{\kappa^2 + |k_{||} + G|^2} z)} e^{i(G + k_{||})x} \quad (1.14)$$

wobei V_P das Probenvolumen und G den reziproken Gittervektor darstellen. Die obige Gleichung lässt sich damit auswerten und man erhält:

$$I = \frac{32\pi^3 e^2}{\hbar} V \frac{\phi^2}{\kappa^4} \rho_S(E_F) R^2 e^{2\kappa R} \rho_P(r_0, E_F) \quad (1.15)$$

ρ_s ist hierbei die normierte Zustandsdichte der Spitze und $\rho_P = \sum_\nu |\psi_\nu(r_0)|^2 \delta(E_\nu - E_F)$ die lokale Zustandsdichte der Probe am Ort des Mittelpunktes der Spitze [79]. Die Zustandsdichte der Probe $\rho_P(r_0, E_F)$ lässt sich nach [79] weiter entwickeln:

$$\rho_P(r_0, E) \sim e^{-2\kappa d} \quad (1.16)$$

woran man die exponentielle Abhängigkeit der Tunnelstroms vom Abstand zwischen Spitze und Probe erkennt.

$$I = \frac{32\pi^3 e^2}{\hbar} V \frac{\phi^2}{\kappa^4} \rho_S(E_F) R^2 e^{2\kappa R} \rho_P e^{-2\kappa d}. \quad (1.17)$$

1.3 Das Rastertunnelmikroskop

Anwendung findet der quantenmechanische Tunneleffekt in dem 1981 von Binning und Rohrer erfundenem Rastertunnelmikroskop[8], für dessen Erfindung sie 1986 auch den Nobelpreis in Physik erhielten. Beim Rastertunnelmikroskop wird eine feine metallische Spitze (Tunnelspitze) bis auf wenige Å an die Probe angenähert, was zusammen mit einer angelegten Spannung dazu führt, dass ein Tunnelstrom fließt, obwohl kein mechanischer Kontakt zwischen Spitze und Probe besteht. Wird nun die Probe mit Hilfe von Piezostellelementen abgerastert, wobei der Tunnelstrom immer auf einem konstanten Wert geregelt wird, ist es möglich, die Oberfläche leitfähiger Proben bis zur atomaren Skala abzubilden. Die im Rastertunnelmikroskop zugänglichen Parameter sind also die Position der Spitze über der Probe (x, y, z), der vorhandene Tunnelstrom (I) und die angelegte Tunnelspannung (V). Je nach Variation verschiedener Parameter unter Konstanthaltung aller anderen ist es nun möglich, verschiedene Informationen über die untersuchte Probenoberfläche, wie z.B. Topographie, lokale elektronische Zustandsdichte oder Barrierenhöhe zu erhalten. Dies entspricht den verschiedenen Betriebsmodi des Rastertunnelmikroskops, welche im folgenden getrennt dargestellt werden.

1.3.1 Topographischer Modus

In den sog. topographischen Modi des Rastertunnelmikroskops ist es möglich, die Oberfläche leitfähiger Proben mit atomarer Auflösung abzubilden. Grundsätzlich gibt es zwei Modi, den Konstant-Strom-Modus und den Konstant-Höhe-Modus. Im Konstant-Strom-Modus ($z(x, y, I = konst., V)$) wird die Tunnelspitze über die Probe gerastert, wobei eine Regelelektronik die am z-Piezo anliegende Spannung (Stellgröße) und damit den Abstand zwischen Spitze und Probe so regelt, dass der Tunnelstrom (Istgröße) konstant bleibt. Im einfachsten Fall erhält man damit eine Abbildung der Topographie der Oberfläche der Probe mit bis zu atomarer Auflösung. Hierbei wird unter Topographie nach dem Tunnelmodell von Tersoff und Hamann die Hyperfläche konstanter Zustandsdichte verstanden. Die Interpretation der im Konstant-Strom-Modus aufgenommenen Bilder als Topographie der Oberfläche ist allerdings nur bedingt richtig, da z. B. Kräfte zwischen Spitze und Probe und sich lokal ändernde Barrierenhöhen berücksichtigt werden müssen. Im Konstant-Höhe-Modus ($I(x, y, z = konst., V)$) wird die Probe in x- und y-Richtung abgerastert, wobei der Abstand zwischen Spitze und Probe (z) konstant gehalten wird. Durch Aufnahme des Stromsignals ist es nun möglich, auf die Topographie der Probe zu schließen. Dieser Modus ist jedoch nur bei sehr glatten Proben möglich und wird in der Praxis kaum verwendet.

1.3.2 Tunnelspektroskopie

Informationen über die elektronischen Eigenschaften der Probe können aus der Rastertunnelspektroskopie gewonnen werden. Durch verschiedene Spektroskopie-Modi, wobei einer der Parameter (I, V, z) des Tunnelmikroskops bei festem x und y variiert wird, und ein anderer gemessen wird, können z. B. Erkenntnisse über die Zustandsdichte der Probe, die

Barrierrhöhe und vieles mehr gewonnen werden. Im Folgenden werden die wichtigsten Spektroskopie-Modi des Rastertunnelmikroskops und die daraus extrahierbaren Informationen dargestellt.

I-V-Spektroskopie

Die I-V-Spektroskopie ($I(V, x = konst., y = konst., z = konst.)$) ist die am meisten verwendete Spektroskopie-Methode. Dabei wird die Tunnelspannung bei konstantem x , y und z variiert und der Tunnelstrom gemessen.

Befinden sich die Probe und die Spitze in großer Entfernung voneinander, so sind die beiden wechselwirkungsfrei (vgl. Abb. 1.3 (1)). Nähert sich nun die Spitze der Probe, ohne dass eine Spannung anliegt, so fließt ein Tunnelstrom, bis sich die beiden Fermi-Niveaus der Probe und der Spitze angeglichen haben (Abb. 1.3 (2)). Legt man an die Spitze eine negative Spannung an, so tunneln Elektronen von besetzten Zuständen der Spitze in unbesetzte Zustände der Probe (Abb. 1.3 (3)). Bei positiver Spitzenspannung tunneln die Elektronen von den besetzten Zuständen der Probe in die unbesetzten Zustände der Spitze (Abb. 1.3 (4)). Nach dem Modell von Tersoff und Hamann ist der bei einer bestimmten Spannung

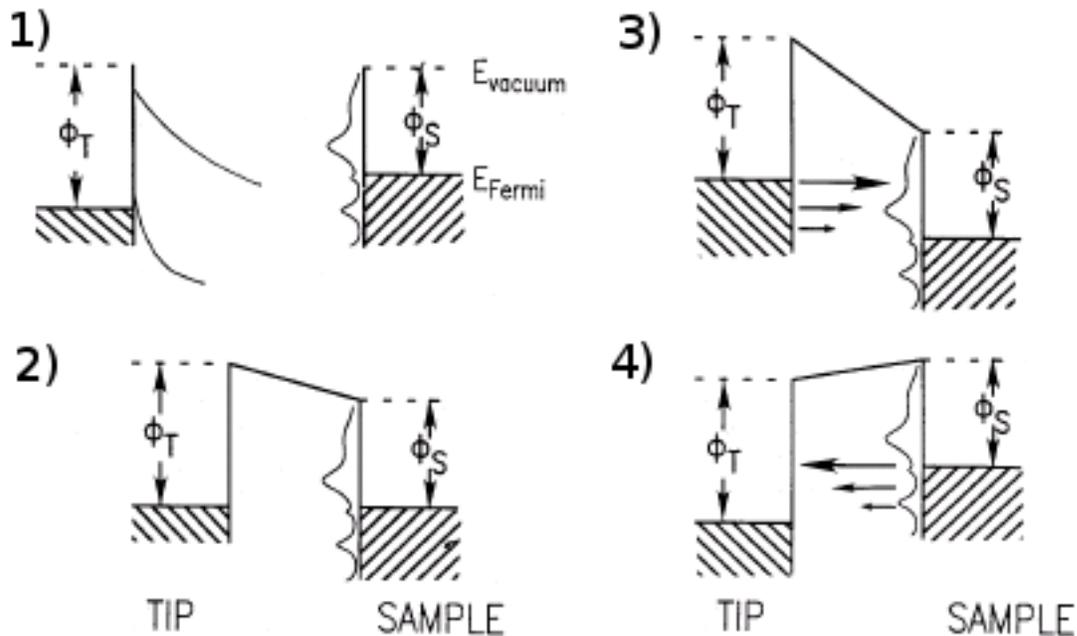


Abbildung 1.3: Energiediagramm eines Tunnelübergangs. 1) Befinden sich Spitze und Probe in großer Entfernung voneinander, so sind sie wechselwirkungsfrei. 2) Nähert sich die Spitze der Probe, so fließt ein Tunnelstrom, bis sich die Fermi-Niveaus angeglichen haben. 3) Bei negativer Spitzenspannung tunneln Elektronen von der Spitze zur Probe. 4) Bei positiver Spitzenspannung tunneln Elektronen von der Probe zur Spitze [28][42].

gemessene Ableitung des Tunnelstroms proportional zur Zustandsdichte der Probe am Ort des Mittelpunkts der Spitze. Aus den $I(V)$ -Spektren bzw. der Ableitung $dI(V)/dV$ können also lokal Informationen über die elektronische Struktur der Probe, d. h. ihre elektronische Zustandsdichte gewonnen werden (im Folgenden als $LDOS_{IV}$). Diese Interpretation der gemessenen Spektren wird jedoch durch zwei Unbekannte erschwert. Zum einen ist die elektronische Struktur der Spitze und zum anderen der spannungsabhängige Transmissionskoeffizient des Tunnelkontaktes unbekannt. Die Zustandsdichte der Spitze sollte für stabile Rastertunnelspektroskopie(STS)-Konditionen konstant ($\rho_S = konst.$) sein und somit nur mit einem konstanten Hintergrund bzw. schwachen Variationen zur Messung beitragen. Trifft diese Annahme zu, so kann aus dem Tunnelspektrum, wie in Abb. 1.3 veranschaulicht, die lokale Zustandsdichte der Probe erhalten werden. Dies muss allerdings überprüft werden, indem mit verschiedenen Spitzen und an verschiedenen Stellen der Probe gemessen wird. Dem Problem des spannungsabhängigen Transmissionskoeffizienten kann in manchen Fällen dadurch beigegeben werden, indem man Daten normiert, d. h. $dI(V)/dV/(I/V)$ gegen die Tunnelspannung V aufträgt ($LDOS_{norm}$).

Der entscheidende Vorteil der Spektroskopie mit dem Rastertunnelmikroskop gegenüber alternativen Methoden zur Bestimmung der elektronischen Zustandsdichte der Probe ist seine extrem hohe Ortsauflösung. Dies ermöglicht es nicht nur die elektronische Zustandsdichte zu bestimmen, sondern auch den Einfluss von strukturellen Eigenschaften der Probe auf die Zustandsdichte zu untersuchen. Um Informationen über die laterale Verteilung der differentiellen Leitfähigkeit bzw. der lokalen Zustandsdichte zu bekommen, können im wesentlichen zwei verschiedene Verfahren angewendet werden. Zum einen kann an jedem Pixel eines Bildes direkt nach der Aufnahme des z-Signals, also der Höheninformation, die Regelschleife angehalten und dann eine komplette I-V-Kennlinie aufgenommen werden. Zum anderen kann zusätzlich zu einer Referenzspannung eine kleine Modulationsspannung addiert werden und die entsprechende Stromänderung dI mithilfe eines Lock-Ins phasensensitiv detektiert werden. Damit kann dann die differentielle Leitfähigkeit bei fester Tunnelspannung an jedem Bildpunkt des Scanbereiches ermittelt werden. Der Vorteil der ersten Methode ist, dass an jedem Bildpunkt die komplette Information des Tunnelspektrums vorhanden ist. Allerdings ist diese Methode sehr zeitaufwändig und benötigt somit ein sehr driftstabiles Mikroskop. Ist man jedoch nur an einem Bild der differentiellen Leitfähigkeit bei einer bestimmten Referenzspannung interessiert, so ist die zweite Methode die Wahl (siehe Au(111)).

I-z-Spektroskopie

In einem einfachen eindimensionalen Modell kann die Abstandsabhängigkeit des Tunnelstrom durch

$$I(z) = Ae^{\frac{\sqrt{2m\phi}}{\hbar}z} \quad (1.18)$$

beschrieben werden. Dabei stellt ϕ die scheinbare Barrierenhöhe, A eine Konstante und z den Abstand zwischen Spitze und Probe dar. Damit ergibt sich, dass aus Messung von $I(z, x = konst., y = konst., V = konst.)$ lokal die Barrierenhöhe ermittelt werden kann.

Die Größe ϕ ist materialabhängig und kann als Maß für die Unterscheidung von verschiedenen chemischen Spezies auf der Probe verwendet werden. Analog zur I-V-Spektroskopie können auch bei der I-z-Spektroskopie Bilder der lateralen Verteilung der Barrierenhöhen aufgenommen werden. Dazu wird dem z-Signal eine kleine Modulation aufgeprägt, welche zu einem dI führt. Dieses wird phasensensitiv mit Hilfe eines Lock-Ins im Strom detektiert. Anschließend lässt sich bei bekannter Modulationsamplitude auf die lokale Verteilung der Barrierenhöhe rückrechnen.

z-V-Spektroskopie

Bei der z-V-Spektroskopie wird der Tunnelstrom konstant gehalten und die Tunnelspannung rampenförmig durchgeführt. Dabei wird die Höhe ($z(x = konst., y = konst., I = konst., V)$) der Tunnelspitze über der Probenoberfläche gemessen. Die Größe $V_t \frac{\partial z}{\partial V_t}$ ($LDOS_{zV}$) kann dann als Maß für die relative Zustandsdichte $\rho_s(V_t)$ der Probe betrachtet werden. Der Vorteil dieser Messmethode liegt darin, dass der zur Verfügung stehende Spannungsbzw. Energiebereich, der üblicherweise durch die Dynamik des Tunnelstromes begrenzt ist, vergrößert wird [18]. Unter der Voraussetzung einer konstanten Barrierenhöhe lässt sich der Zusammenhang zwischen der lokalen Zustandsdichte und der z-V-Spektroskopie leicht verstehen. Nach dem Tersoff-Hamann-Modell bedingt eine Erhöhung der Spannung ein logarithmisches Zurückziehen der Spitze. Führt ein elektronischer Zustand zu einer Änderung des Tunnelstromes um den Faktor zwei, ergibt sich in der z-V-Spektroskopie eine Abstandsänderung um $\ln(2)/\sqrt{\phi}$. Bei einer Barrierenhöhe von 5eV ergibt sich damit eine Abstandsänderung von 30 pm, welche leicht zu detektieren ist [18]. Das Spektrum kann wahlweise auch direkt in dem mit einem Lock-In gleichzeitig zum z-V gemessenen dI/dV -Signal beobachtet werden. Es gilt nach [24]

$$\left(\frac{\partial I}{\partial z}\right)_V \left(\frac{dz}{dV}\right)_I + \left(\frac{\partial I}{\partial V}\right)_z = 0 \quad (1.19)$$

und da $\left(\frac{\partial I}{\partial z}\right)_V$ eine langsam variierende Funktion ist, gilt näherungsweise:

$$\left(\frac{\partial I}{\partial V}\right)_z \sim -\left(\frac{dz}{dV}\right)_I. \quad (1.20)$$

1.4 Die Coulomb-Blockade

Der Ladungstransport in Metallen und Halbleitern, in denen die Leitungselektronen sich weitestgehend frei bewegen können, ist ein kontinuierlicher Prozess [84]. Deshalb tritt bei einer Beschreibung von makroskopischen Stromkreisen die diskrete Natur des Elektrons für gewöhnlich nicht in Erscheinung. Betrachtet man jedoch einen Tunnelkontakt, bei dem zwei metallische Elektroden durch eine dünne isolierende Tunnelbarriere voneinander getrennt sind, kann ein quantenmechanischer Tunnelstrom fließen. Das Tunneln von Elektronen ist aber ein Prozess, bei dem nur ganze Elektronen durch die dünne Barriere tunneln können,

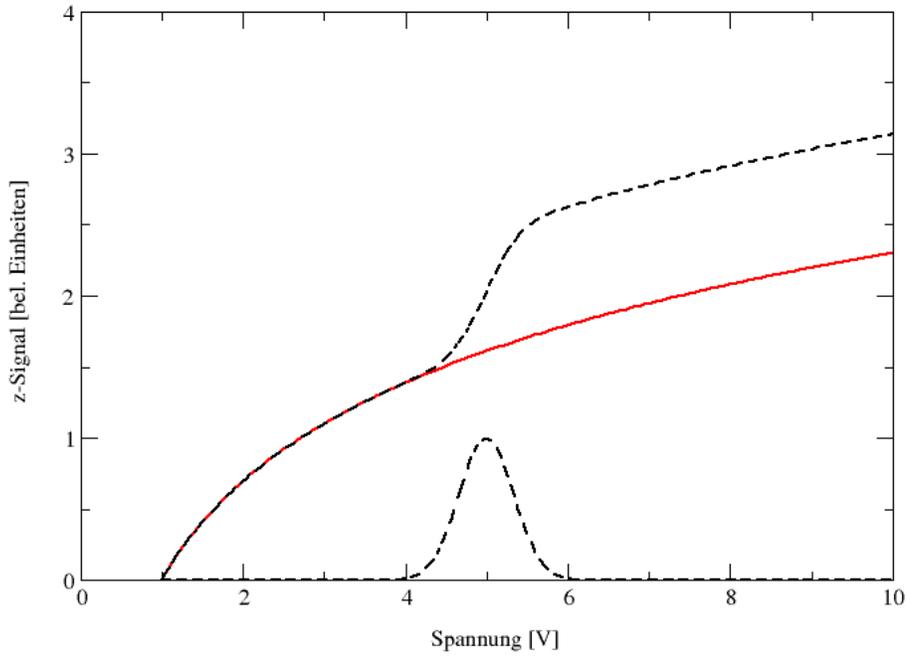


Abbildung 1.4: Darstellung des Einflusses eines elektronischen Zustandes auf den Verlauf der z-V-Spektroskopie. Die rote Kurve zeigt das unter der Voraussetzung einer konstanten Zustandsdichte erwartete logarithmische Zurückziehen der Spitze. Ein zusätzlicher Zustand (schwarz gestrichelt) verursacht einen Anstieg im Tunnelstrom und bei einer Regelung auf konstanten Strom ein zusätzliches Zurückziehen der Spitze. Die resultierende z-V-Kurve ist schwarz gestrichelt dargestellt.

d. h. der Prozess ist nicht kontinuierlich, sondern ein diskreter Ladungstransport in Einheiten der Elementarladung e ¹. Dem Tunnelkontakt kann eine Kapazität zugeordnet werden: Liegt an dem Kontakt eine Spannung V an, so ist er mit der Ladung $Q=VC$ aufgeladen. Tunnelt nun ein Elektron durch die Barriere, so ist mit diesem Prozess eine Energieänderung von $e^2/2C$ verknüpft. Einzelelektronentunneln lässt sich nach der orthodoxen Theorie von Likharev und Averin nur unter der Voraussetzung großer Widerstände und kleiner Kapazitäten beobachten. Die Bedingung für die Widerstände lautet

$$R \gg R_K = \frac{h}{e^2} \approx 25813\Omega \quad (1.21)$$

und lässt sich aus der Heißenbergschen Unschärferelation

$$\Delta E \Delta \tau \leq \frac{\hbar}{2} \quad (1.22)$$

¹Vorraussetzung ist hierbei, dass die Tunnelzeit vernachlässigbar kurz ist.

herleiten. Die Energieänderung ΔE beim Transfer eines Elektrons über einen Tunnelkontakt der Kapazität C beträgt:

$$\Delta E = \frac{e^2}{2C} \quad (1.23)$$

Für die Zeitunschärfe $\Delta\tau$ wird die Zeitkonstante des Tunnелеlements $\tau = RC$ angenommen. Setzt man diese Werte in Formel 1.22 ein, so ergibt sich die Bedingung 1.21 für den Widerstand des Tunnelkontaktes.

Für die Kapazität ergibt sich die Bedingung, dass die Ladeenergie größer als die thermische Energie sein muss:

$$k_B T \ll \frac{e^2}{2C} \quad (1.24)$$

Das einfachste System, in dem Einzelelektronen-Ladungseffekte beobachtet werden können, ist die sogenannte *Single-electron-box* [84]. Diese ist schematisch in Abb. 1.5 dargestellt und besteht im wesentlichen aus einem Quantenpunkt, der auf der einen Seite über einen Tunnelkontakt und auf der anderen Seite kapazitiv an Elektroden angekoppelt ist. Ist der

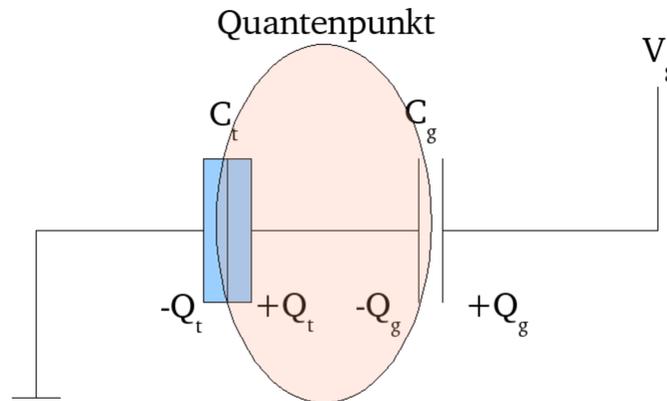


Abbildung 1.5: Einzelelektronenbox. Eine der Elektroden ist durch einen Tunnelübergang, die andere kapazitiv an den Quantenpunkt angekoppelt.

Quantenpunkt klein genug, so kann das dazu führen, dass die Ladeenergie E_c die thermische Energie übersteigt und somit kein Elektron von und auf die Insel tunneln kann (Spannung 0 V). Dies bedingt, dass die Elektronenzahl auf der Insel einen fixierten Wert hat. Durch das

Anlegen einer Gate-Spannung V_g kann nun bei einer bestimmten Spannung ein Elektron auf die Insel gezogen werden [84].

Der Spannungsbereich, in dem die Elektronenzahl auf der Insel einen bestimmten Wert annimmt, kann mit Hilfe der freien Energie $F(n)$ des Systems berechnet werden [84]:

$$F(n) = E_c(n) - A(n) \quad (1.25)$$

Hierbei ist n die Anzahl der Elektronen auf der Insel und $A(n)$ die Arbeit, die von der Spannungsquelle verrichtet wurde, um Elektronen auf die Insel zu bringen. Findet kein Tunnelprozess statt, so verhält sich das System wie eine normale Kapazität und die Polarisationsladungen (Q_t und Q_g) verhalten sich kontinuierlich, obwohl die Anzahl der Elektronen auf dem Quantendot diskret ist [84]. Daraus erhält man die Beziehungen:

$$Q_t - Q_g = -ne \quad (1.26)$$

$$\frac{Q_t}{C_t} - \frac{Q_g}{C_g} = V_g \quad (1.27)$$

Die Ladeenergie kann damit ausgedrückt werden als

$$E_c(n) = \frac{Q_t^2}{2C_t} + \frac{Q_g^2}{2C_g} = \frac{e^2 n^2}{2C_\Sigma} + \frac{C_t C_g V_g^2}{2C_\Sigma} \quad (1.28)$$

wobei $C_\Sigma = C_t + C_g$ ist. Die Arbeit, die die Spannungsquelle leistet, kann ausgedrückt werden durch [84]:

$$A(n) = \int I(t) V_g dt = Q_g V_g = en \frac{C_g}{C_\Sigma} V_g + \frac{C_t C_g V_g^2}{C_\Sigma} \quad (1.29)$$

Die Anzahl der Elektronen auf der Insel bleibt nun konstant, solange

$$F(n) < F(n+1) \quad (1.30)$$

gilt [84]. Daraus erhält man einen Spannungsbereich, in dem die Anzahl der Elektronen auf der Insel einen konstanten Wert annimmt [84]:

$$\left(n - \frac{1}{2}\right) \frac{e}{C_g} < V_g < \left(n + \frac{1}{2}\right) \frac{e}{C_g} \quad (1.31)$$

Die Einzelelektronenbox ist nicht nur wichtig, weil sie das einfachste System darstellt, an dem Einzelelektronen-Ladungseffekte gezeigt werden können, sondern sie ermöglicht auch die Beschreibung komplizierter Schaltkreise [84]. Jede beliebige Kombination von Kapazitäten, Tunnelkontakten und Spannungsquellen kann zu einer äquivalenten Kapazität C_g und einer äquivalenten Spannungsquelle V_G ersetzt werden und die Bedingungen der Coulomb-Blockade für einen Tunnelübergang ergeben sich aus den Formeln der Einzelelektronenbox [84].

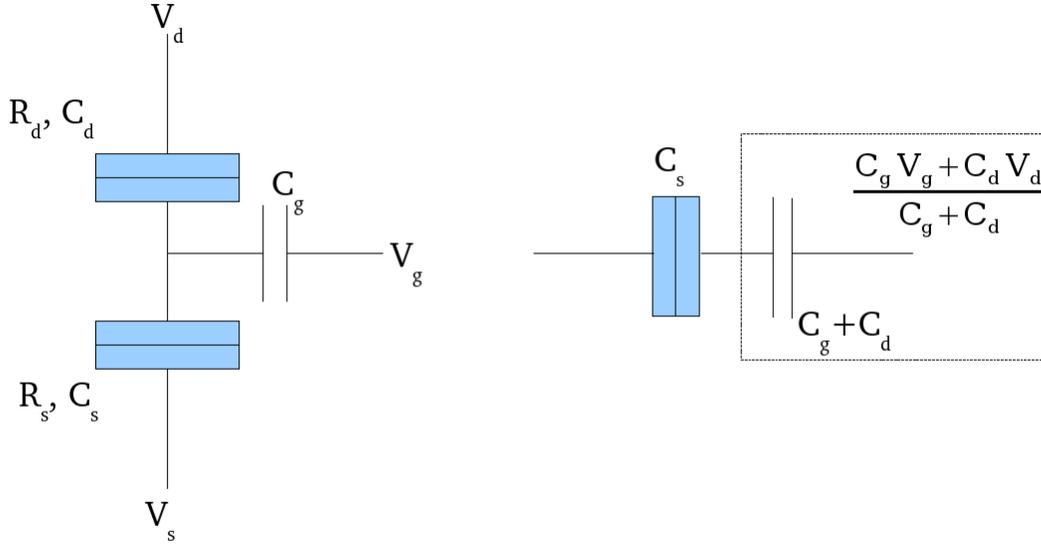


Abbildung 1.6: Schematischer Aufbau des Einzelelektronentransistors mit Ersatzschaltbild nach Reduktion auf die Einzelelektronenbox.

Das nächst kompliziertere System ist der sogenannte Einzelelektronentransistor, welcher auch von uns experimentell untersucht wurde. Dieser besteht wie in Abb. 1.6 zu sehen aus zwei in Serie geschalteten Tunnelübergängen. Zusätzlich existiert noch eine kapazitiv angekoppelte Gate-Elektrode, über die durch Anlegen einer Spannung die Anzahl der Elektronen auf der Insel gesteuert werden kann. Durch das Zusammenfassen des Tunnelübergangs zur Drain-Elektrode mit der Gate-Elektrode ergibt sich als äquivalente Gate-Kapazität $C = C_g + C_d$ und als Spannung $V_{eff} = \frac{C_g V_g + C_d V_d}{C_g + C_d}$. Damit lässt sich die Bedingung für konstante Elektronenzahl auf der Insel herleiten [84]:

$$\left(n - \frac{1}{2}\right) \frac{e}{C_g + C_d} < \frac{C_g V_g + C_d V_d}{C_g + C_d} < \left(n + \frac{1}{2}\right) \frac{e}{C_g + C_d} \quad (1.32)$$

Diese lässt sich umformen zu:

$$\left(ne - \frac{e}{2} - C_g V_g\right) \frac{1}{C_d} < V_d < \left(en + \frac{e}{2} + C_g V_g\right) \frac{1}{C_d} \quad (1.33)$$

In Abb. 1.7 ist die Beziehung zwischen V_d und V_g , welche die Ungleichung 1.33 befriedigt, veranschaulicht. Hier zeigen die blauen Bereiche die Coulomb-Blockade-Regionen an, in denen die Elektronenzahl einen konstanten Wert annimmt. In den anderen Regionen kann die Elektronenzahl auf der Insel mehrere Werte annehmen, wie dies durch die Zahlen in

net, indem über alle Zustände der Probe unter Berücksichtigung der Fermi-Verteilungen summiert wird:

$$I(\Delta E) = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_s \sum_p |T_{s,p}|^2 f(E_s)(1 - f(E_p))\delta(E_s - E_p - \Delta E) \quad (1.36)$$

Geht man durch die Einführung der Zustandsdichte von der Summe zum Integral über, so berechnet sich der Strom nach:

$$I(\Delta E) = \frac{2\pi e}{\hbar} \int dE_s \int dE_p N_s(E_s) N_p(E_p) |T_{s,p}|^2 f(E_s)(1 - f(E_p))\delta(E_s - E_p - \Delta E) \quad (1.37)$$

Für kleine Tunnelspannungen kann das Tunnelmatrixelement als konstant angesehen und somit vor das Integral gezogen werden. Nimmt man die Zustandsdichten in dem zu betrachtendem Bereich ebenfalls als konstant an, so können sie ebenfalls vor das Integral gezogen werden und man erhält für den Strom:

$$I(\Delta E) = \frac{e}{R_T} \int dE f(E)(1 - f(E + \Delta E)) = \frac{e\Delta E}{e^2 R_T (1 - e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}})} \quad (1.38)$$

wobei

$$R_T = \frac{h}{e^2 N_s N_p |T_{s,p}|^2} \quad (1.39)$$

Damit ergibt sich die Tunnelrate zu

$$\Gamma = \frac{\Delta E}{e^2 R_T (1 - e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}})} \quad (1.40)$$

Berechnet man für $T = 0\text{K}$ die Tunnelrate mit Hilfe der Gleichung 1.40, so ergibt dies $\Gamma = V_{eff}/(eR)$ für positive ΔE und $\Gamma = 0$ für negative ΔE . Es zeigt sich also, dass Tunnelprozesse, die die freie Energie erhöhen, gemäß dem 2. Hauptsatz verboten sind. An Gleichung 1.40 ist auch zu erkennen, dass es bei $T = 0\text{K}$ eine Mindestspannung gibt, unterhalb der Tunneln verboten ist. Sie ist

$$V = \frac{e}{2C} \quad (1.41)$$

Diese Schwellspannung wird als die sog. Coulomb-Spannung bezeichnet und die daraus resultierenden Energielücke wird als Coulomb-Gap bezeichnet.

Im Folgenden soll nun exemplarisch die Berechnung der I-V-Charakteristik für das in Abb. 1.8 dargestellte System durchgeführt werden. Die bei einem Doppelkontakt wie in Abb. 1.8 auftretenden Energieänderungen lassen sich mit folgenden Formeln beschreiben [29]:

$$\Delta E_1^\pm = \Delta U^\pm \pm \frac{eC_2}{C_\Sigma} V \quad (1.42)$$

$$\Delta E_2^\pm = \Delta U^\pm \mp \frac{eC_1}{C_\Sigma} V \quad (1.43)$$

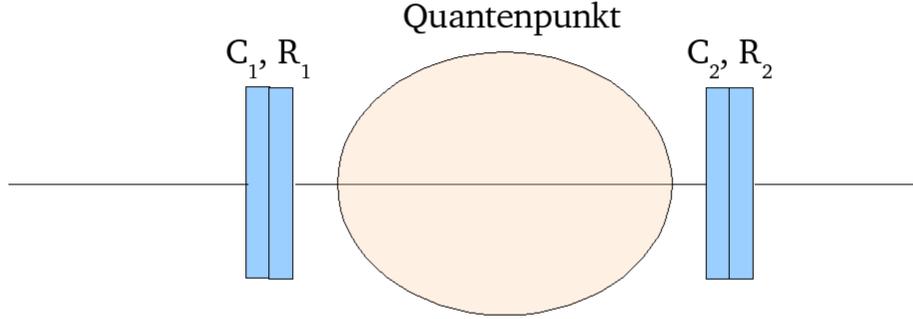


Abbildung 1.8: Vereinfachter Einzelelektronentransistor ohne Gate-Elektrode.

$$\Delta U^\pm = \frac{(Q \pm e)^2}{2C_\Sigma} - \frac{Q^2}{2C_\Sigma} \quad (1.44)$$

Hierbei stellt Q die Ladung auf der Insel vor dem Tunneln des Elektrons dar. Die C_j sind Kapazitäten des jeweiligen Tunnelkontaktes j , $C_\Sigma = C_1 + C_2$ ist die Gesamtkapazität der Insel und mit $+/-$ wird das Tunneln eines Elektrons auf (+) und von (-) der Insel bezeichnet. ΔU^\pm ist die Änderung der Aufladungsenergie der Insel, wenn ein zusätzliches Elektron auf die Insel gebracht oder von der Insel genommen wird. Die zweiten Terme in den Gleichungen von $\Delta E_{1,2}^\pm$ stellen die Potentialdifferenz über die Barriere mal der Elektronenladung dar. Setzt man für die überschüssige Ladung auf der Insel $Q = (ne - Q_0)$, wobei n die Anzahl der Ladungen in Einheiten der Elektronenladung ist, d. h. $|Q_0| \leq e/2$, so lassen sich obige Gleichungen für $\Delta E_{1,2}^\pm$ umschreiben[29]:

$$\Delta E_1^\pm = \frac{e}{C_\Sigma} \left(\frac{e}{2} \pm (ne - Q_0) \pm C_2 V \right) \quad (1.45)$$

$$\Delta E_2^\pm = \frac{e}{C_\Sigma} \left(\frac{e}{2} \pm (ne - Q_0) \mp C_1 V \right) \quad (1.46)$$

Die sogenannte Hintergrundladung Q_0 kann verschiedene Ursachen haben. Zum einen kann sie durch Influenzladungen einer in der Nähe lokalisierten geladenen Verunreinigung hervorgerufen werden. Zum anderen ergibt sie sich aus der Differenz der Austrittsarbeiten der verschiedenen Elektrodenmaterialien, wobei $\Delta\Phi_1 = \Phi_{\text{Metall,links}} - \Phi_{\text{Insel}}$,

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

$$Q_0 = \frac{1}{e}(C_1(\Delta\Phi_1) - C_2(\Delta\Phi_2)) \quad (1.47)$$

ist [29]. Um nun die I-V-Charakteristik zu berechnen, muss die Mastergleichung für dieses System gelöst werden. Diese Mastergleichung für die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Elektronen lautet:

$$\frac{d}{dt}\sigma(k) = \sum_{m \neq k} \sigma(m)\Gamma(m \rightarrow k) - \sigma(k) \sum_{m \neq k} \Gamma(k \rightarrow m), \quad \sum_k \sigma(k) = 1 \quad (1.48)$$

Die Verteilung $\sigma(k)$ gibt hierbei die Wahrscheinlichkeit an, dass k Elektronen zur Zeit t bei gegebenen Tunnelparametern (V, R und C) an einem bestimmten Tunnelkontakt vorhanden sind. $\Gamma(m \rightarrow k)$ und $\Gamma(k \rightarrow m)$ sind dabei die Übergangsraten aus dem Zustand m in den Zustand k und umgekehrt [29].

Die Wahrscheinlichkeitsverteilung $\sigma(n)$ lässt sich aus der Tatsache, dass im stationären Zustand die Wahrscheinlichkeit für einen Übergang zwischen zwei benachbarten Zuständen Null ist, berechnen [29]:

$$\sigma(n)[\Gamma_1^+(n) + \Gamma_2^+] = \sigma(n+1)[\Gamma_1^-(n+1) + \Gamma_2^-(n+1)] \quad (1.49)$$

Für die Übergangsraten gilt hierbei

$$\Gamma_j^\pm(n) = \frac{1}{R_j e^2} \left(\frac{-\Delta E_j^\pm}{1 - e^{-\frac{\Delta E_j^\pm}{k_B T}}} \right) \quad (1.50)$$

Ist diese Wahrscheinlichkeitsverteilung bekannt, so erhält man die I-V-Charakteristik aus

$$I(V) = e \sum_{n=-\infty}^{\infty} \sigma(n)[\Gamma_2^+(n) - \Gamma_2^-(n)] = e \sum_{n=-\infty}^{\infty} \sigma(n)[\Gamma_1^-(n) - \Gamma_1^+(n)] \quad (1.51)$$

Diese Rechnung wurde von uns in das bestehende Mess- und Auswertprogramm integriert. Damit ist es möglich, I-V-Kurven für den Doppelkontakt unter Variation der Parameter C_1 , C_2 , R_1 , R_2 , Q_0 und T numerisch zu berechnen. Des Weiteren wurde diese Lösung der Mastergleichung für zwei in Reihe geschaltete Tunnelkontakte in einen modifizierten nicht-linearen Levenberg-Marquardt-Algorithmus integriert, der eine Anpassung der gerechneten I-V-Kurven an die Messdaten erlaubt. Für die Berechnung komplizierterer Strukturen als die des Doppelkontaktes wurde das Programm MOSES von Likharev verwendet. Dieses erlaubt es, beliebige Netzwerke aus Tunnelkontakten, Widerständen und Kapazitäten aufzubauen und die dazugehörigen I-V-Kennlinien mit Hilfe eines Monte-Carlo-Algorithmuses zu berechnen.

Die Kennlinien von solchen Coulomb-blockierten Systemen zeigen im Allgemeinen eine verschwindende Leitfähigkeit um die Spannung 0V. Dies ist das bereits oben erwähnte Coulomb-Gap. Im weiteren Verlauf sind, abhängig von den Parametern C_1 , C_2 , R_1 ,

R_2 und Q_0 , verschiedene Kurvenformen möglich. In Abb. 1.9 (links) sind I-V-Kennlinien eines Coulomb-blockierten Systems dargestellt. Man erkennt das Coulomb-Gap um die Spannung 0V und im weiteren Verlauf ein treppenförmiges Ansteigen des Stroms mit der Spannung. Dies wird als Coulomb-Staircase bezeichnet. Um den Einfluss der Parameter Temperatur und Hintergrundladung auf die Form der I-V-Kurven zu verdeutlichen, sind in Abb. 1.9 gerechnete I-V-Kurven zu sehen, wobei im linken Diagramm die Temperatur und im rechten die Hintergrundladung Q_0 variiert wurde. Bei der Variation der Temperatur ist zu sehen, dass die Coulomb-Treppenstufen bei höher werdender Temperatur immer weiter abgerundet werden. Wenn die thermische Energie mit der Coulomb-Energie vergleichbar wird, verschwindet sie schließlich. Der Einfluss der Hintergrundladung Q_0

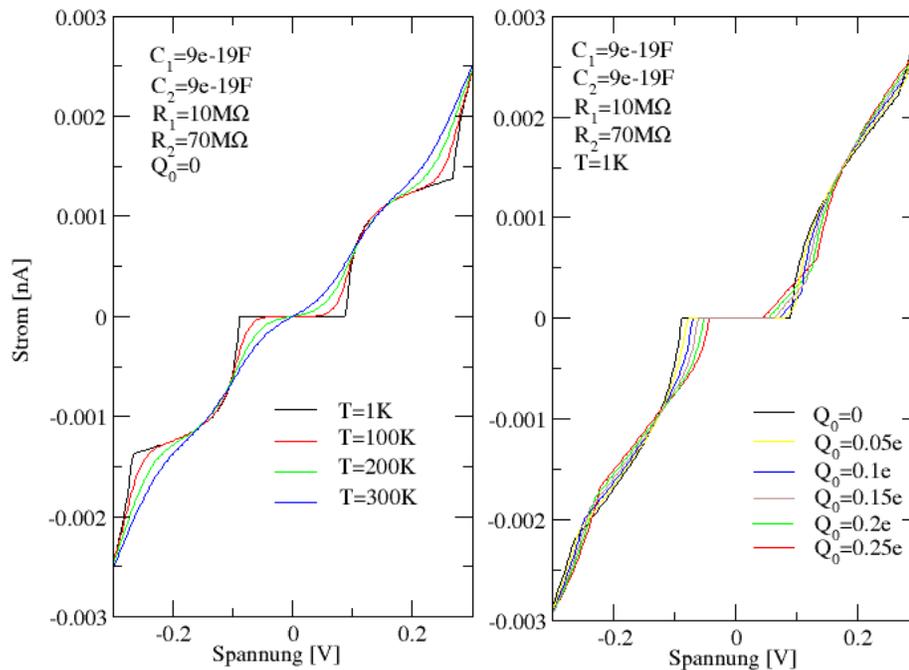


Abbildung 1.9: Einfluss der Temperatur (linkes Bild) und der Hintergrundladung (rechtes Bild) auf die Kurvenform der Coulomb-Blockade. Eine Erhöhung der Temperatur führt zu einer thermischen Verbreiterung der Coulomb-Treppenstufen, welche bei zu hohen Temperaturen sogar zum Verschwinden der Coulomb-Blockade führt. Eine Hintergrundladung führt im Allgemeinen zu einer Verkleinerung des Coulomb-Gaps und abhängig vom Verhältniss der Kapazitäten zu einer Änderung der Kurvenform.

auf die Coulomb-Blockade ist in der rechten Hälfte von Abb. 1.5 veranschaulicht. Es wird deutlich, dass sich mit steigender Hintergrundladung das Coulomb-Gap verkleinert und

sich gleichzeitig auch die Kurvenform der I-V-Charakteristik ändert. Diese Veränderung der Kurvenform mit der Hintergrundladung ist jedoch sehr stark vom Verhältnis der Kapazitäten zueinander abhängig und wird von M. Tinkham in [29] behandelt. Alle diese Fälle sind in Abb. 1.10 in einem $C_1/C_2 - Q_0$ Phasendiagramm veranschaulicht, wobei in den einzelnen Regionen die typische Form der I-V-Charakteristik für den Fall von stark unterschiedlichen Widerständen eingetragen ist. Bei endlichen Temperaturen und endlichen Widerstandsverhältnissen werden die scharfen Übergänge zwischen den Kurvenformen noch verschmiert.

Durch die orthodoxe Theorie der Coulomb-Blockade können die meisten experimentellen

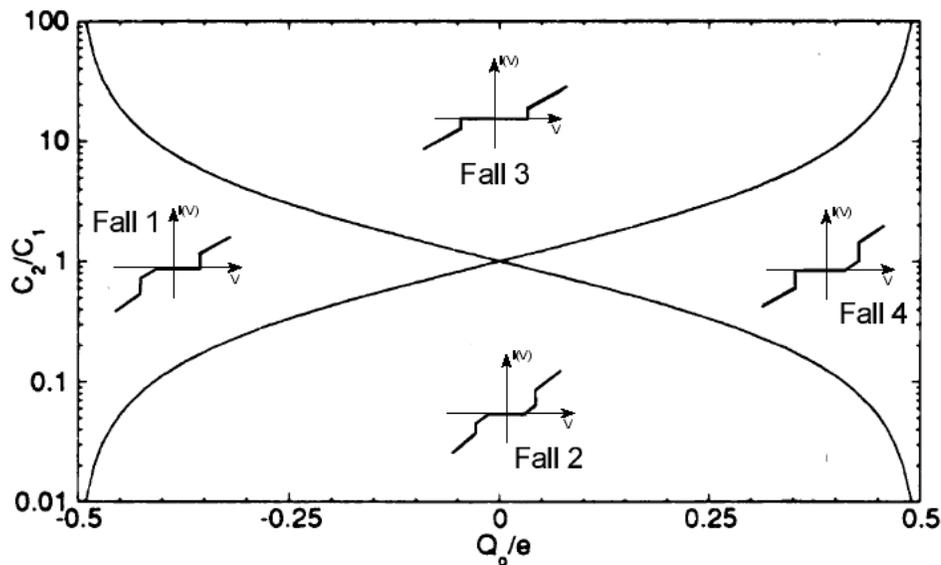


Abbildung 1.10: Phasendiagramm der Coulomb-Blockade. Dieses Diagramm zeigt den Einfluss einer Hintergrundladung, abhängig vom Verhältnis der Kapazitäten, auf die Kurvenform der Coulomb-Treppentufen.

Befunde qualitativ und quantitativ richtig beschrieben werden. Die weiterführenden Theorien zur Coulomb-Blockade enthalten die Wechselwirkung des Tunnelkontaktes mit seiner elektromagnetischen Umgebung, das simultane Tunneln zweier Elektronen (Kotunneln) oder die Berücksichtigung diskreter Energiezustände von Halbleitern oder metallischen Nanostrukturen. Diese weiterführenden Theorien werden jedoch im weiteren Verlauf dieser Arbeit nicht benötigt und eine nähere Betrachtung erübrigt sich damit.

Die von uns durchgeführten Experimente zur Coulomb-Blockade kleiner metallischer Nanoteilchen fanden mit dem STM in der in Abb. 1.11 veranschaulichten Geometrie statt. Das der realen Messsituation entsprechende Ersatzschaltbild ist auf der rechten Seite von Abb. 1.11 zu sehen und entspricht einem sogenannten Doppelkontakt, d. h. zwei Tunnelkontakte in Serie. Der erste Tunnelkontakt ist dabei zwischen Spitze und Nanoteilchen und der zweite Tunnelkontakt besteht zwischen dem Nanoteilchen und der Basiselektrode aus Niob über das Aluminiumoxid. Durch die Messung mit dem STM ist es allerdings

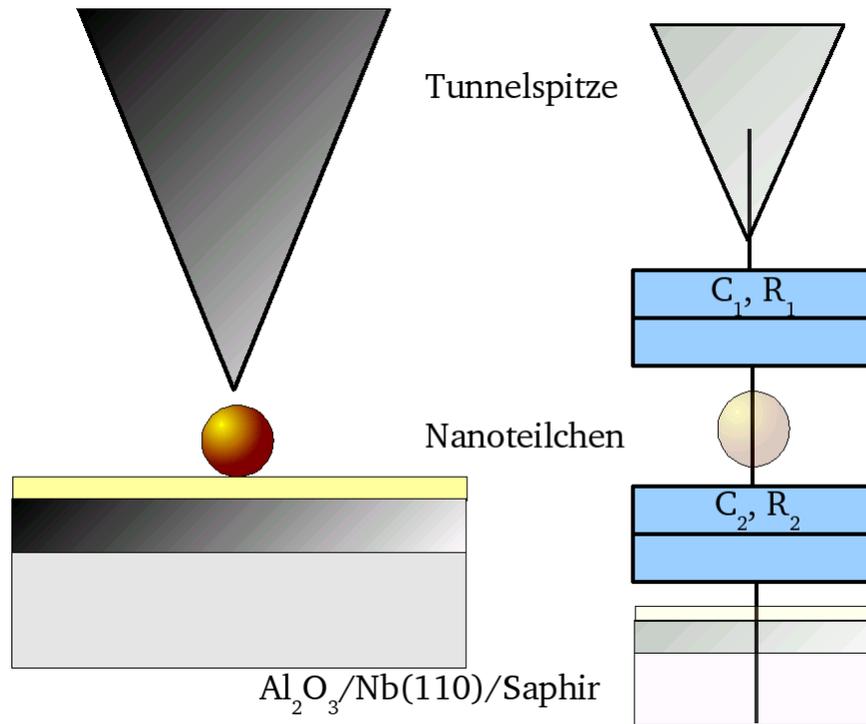


Abbildung 1.11: Messsituation zur Messung der Coulomb-Blockade von metallischen Nanoteilchen mit Hilfe des Rastertunnelmikroskops. Die beiden Tunnelübergänge werden zum einen durch die Spitze und das Nanoteilchen zum anderen durch den dünnen Isolator geformt. Auf der rechten Seite ist das korrespondierende Ersatzschaltbild, bei dem ein Tunnelübergang durch einen Widerstand und eine Kapazität beschrieben wird, dargestellt.

nicht möglich, eine Gate-Spannung zu steuern, was es unmöglich macht, ähnlich wie bei den Halbleiterstrukturen, einen Coulomb-Diamanten zu vermessen (vgl. Abb. 1.7). Mit dem STM bewegt man sich in Abb. 1.7 also immer parallel zur y -Achse, wobei die Position auf der x -Achse durch die Hintergrundladung Q_0 vorgegeben und nicht steuerbar ist. Die Messung mit dem STM hat allerdings auch erhebliche Vorteile. Durch die hohe Ortsauflösung des Rastertunnelmikroskops kann bei unserem System die Geometrie des vermessenen Quantenpunktes abgebildet werden. Dies macht eine analytische oder numerische Berechnung der Kapazität möglich, welche dann mit der aus der Coulomb-Blockade bestimmten Kapazität verglichen werden kann. Die genaue Positionierbarkeit der Tunnelspitze ermöglicht es auch, die Coulomb-Blockade in Abhängigkeit von der Position auf dem Teilchen zu vermessen.

1.5 Betrachtungen zu den Kapazitäten

Einer der wesentlichen Parameter der Coulomb-Blockade sind die Kapazitäten. Diese bestimmen zusammen mit der Hintergrundladung, wie in Abschnitt 1.4 beschrieben, wesentlich die Kurvenform und die Energielücke der Coulomb-Blockade. Deswegen sollen im Folgenden, die Kapazitäten der Nanoteilchen, wie sie sich aus unserer Messsituation ergeben, näher betrachtet werden.

Annahmen für die Kapazitäten der Nanoteilchen können auf mehrere Arten getroffen werden. Die einfachste Näherung ist den im Allgemeinen als kugelförmig angenommenen mikzellaren Nanoteilchen die Kapazität einer freien Kugel zuzuordnen. Diese Näherung vernachlässigt allerdings die wirkliche Geometrie der Anordnung und die Dielektrizitätskonstante des Aluminiumoxids. Genauere Werte werden durch die getrennte Behandlung der beiden Tunnelübergänge erhalten.

Betrachtet man den Tunnelübergang zwischen dem Nanoteilchen und der Basiselektrode Niob, so kann man ihm die Kapazität einer Kugel vor einer Ebene zuordnen. Diese Geometrie wurde schon öfters in der Literatur im Zusammenhang mit der zwischen einer Rastersondenspitze und einer Probe wirkenden Kraft analysiert. Dabei wird immer wieder als Näherung für die Kapazität die Formel

$$C = 2\pi\epsilon_0 r \ln(1 + r/d) \quad (1.52)$$

angegeben [31], wobei r der Rundungsradius der Spitze (Kugel) und d der Abstand zwischen Spitze und Probe ist. Diese Formel ist allerdings nur für den Fall anwendbar, dass der Kugelradius sehr viel größer als der Abstand ist (d. h. $r/d > 100$). Da diese Bedingung in unserem Fall sicher nicht erfüllt wird, wurde die Kapazität zwischen Kugel und Ebene analytisch berechnet. Bei der analytischen Berechnung wird zuerst die Laplace-Gleichung in einem bispährischen Koordinatensystem unter Berücksichtigung der Randbedingungen gelöst [67]. Hat man das Potential ermittelt, so lässt sich daraus das Feld an jedem Punkt im Raum berechnen. Dies wird anschließend verwendet, die Ladung auf den Leitern in Abhängigkeit von der Spannung und daraus die Kapazität zu berechnen. Einfacher kann die analytische Formel allerdings auch durch die Methode der Bildladungen erhalten werden.

Ein Vergleich der verschiedenen Modelle ist in Abb. 1.12 gezeigt, in der die nach diesen drei Modellen berechneten Kapazitäten in Abhängigkeit vom Radius der Kugel miteinander verglichen werden. Dabei wurde der Abstand zwischen Kugel und Ebene auf einen Wert von 1 nm gesetzt. Man erkennt, dass die Kapazitäten, welche nach dem Modell einer freien Kugel berechnet werden, zu klein gegenüber der numerischen Rechnung ausfallen. Die durch die Näherungsformel (1.52) berechneten Werte führen für sehr kleine Teilchen ($d < 5$ nm) zu kleinen, und für große Teilchen ($d > 5$ nm) zu großen Kapazitäten.

Um die Kapazität zwischen der Tunnelspitze und dem Nanoteilchen analytisch zu berechnen, wurde analog zur Rechnung der Kapazität zwischen einer Kugel und einer Ebene verfahren. Als die Rechnung vereinfachende Annahme wurde dabei angenommen, dass der Radius der beiden Kugeln für alle Radien gleich sein sollte und der Abstand der beiden Kugeln immer 1 nm beträgt. Als Ergebniss erhält man die in der Abb. 1.13 dargestellte

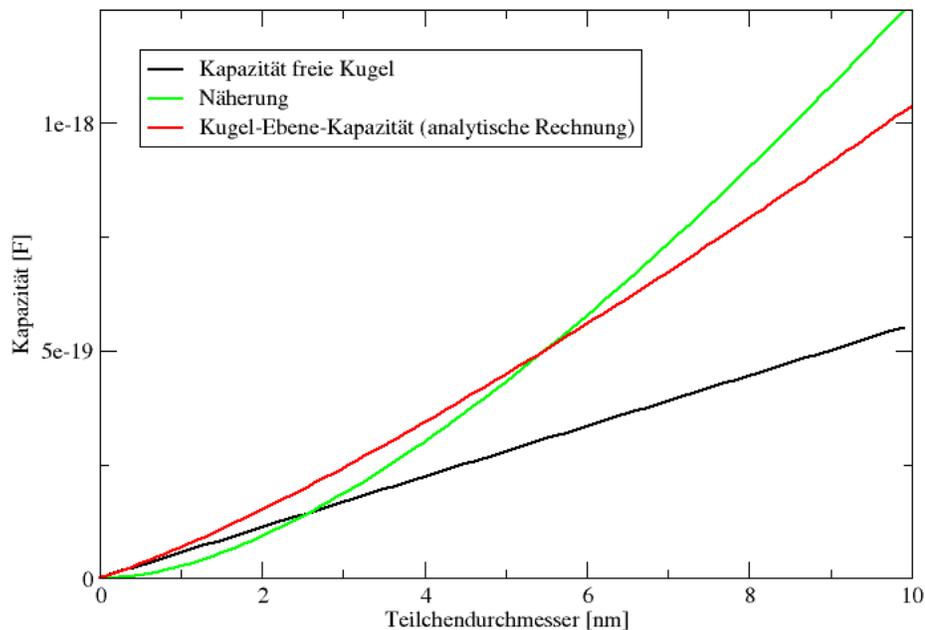


Abbildung 1.12: Abhängigkeit der Kapazität in verschiedenen Modellen für die Kapazität einer Kugel vor einer Ebene.

Abhängigkeit der Kapazität von dem Durchmesser des Teilchens. Die numerisch berechneten Kapazitäten liegen in diesem Fall unter der Kapazität einer freien Kugel und zeigen eine ähnliche Radienabhängigkeit wie die Kapazität einer Kugel vor einer Ebene [85]. Ein vereinfachendes Modell zur Beschreibung der Kapazität wäre, die Kugeln durch einen Plattenkondensator mit Platten der Fläche πr^2 zu beschreiben, welche sich im Abstand d voneinander befinden (minimaler Abstand). Daraus ergäbe sich die Kapazität zu

$$C = \frac{\pi \epsilon_0 r^2}{d}. \quad (1.53)$$

Diese Beschreibung liefert für kleine Rundungsradien ($r < 3$ nm) zu kleine und für große Rundungsradien ($r > 3$ nm) zu große Kapazitäten verglichen mit der analytischen Rechnung. Allerdings liefert dieses Modell zumindest die richtige Abhängigkeit der Kapazität vom Abstand der beiden Elektroden.

Inwieweit diese Kapazitätsmodelle die Situation korrekt beschreiben können, ist sehr fraglich. Die Kapazität unserer Anordnung hängt stark von der realen Geometrie des Nanoteilchens und den anderen Elektroden ab, welche zum Teil nicht bekannt und auch nicht messbar sind (Geometrie der Spitze, Kontaktfläche Teilchen-Oxid), so dass eine Überinterpretation der absoluten Kapazitätswerte vermieden werden muss, da die realen Kapazitäten

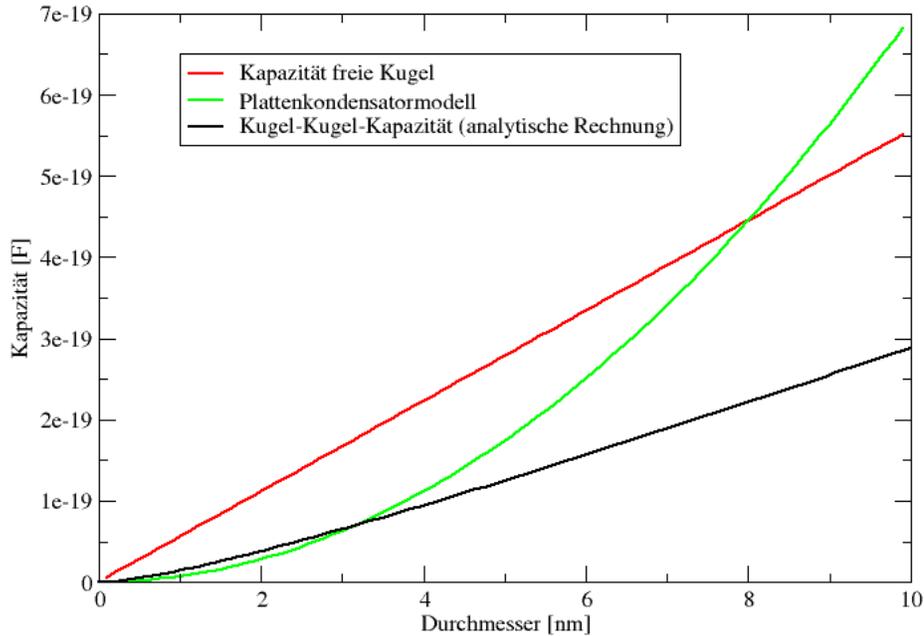


Abbildung 1.13: Abhängigkeit der Kapazität vom Kugelradius für verschiedene Modelle der Kapazität zweier Kugeln.

durch Streufelder aufgrund von Abweichungen von der idealen Kugelgestalt dominiert sein könnten. Dies bedeutet allerdings, dass diese analytischen Rechnungen und Näherungen maximal eine Abschätzung für die Größenordnung und die prinzipiellen Abhängigkeiten liefern können.

Kapitel 2

Das UHV-Cluster

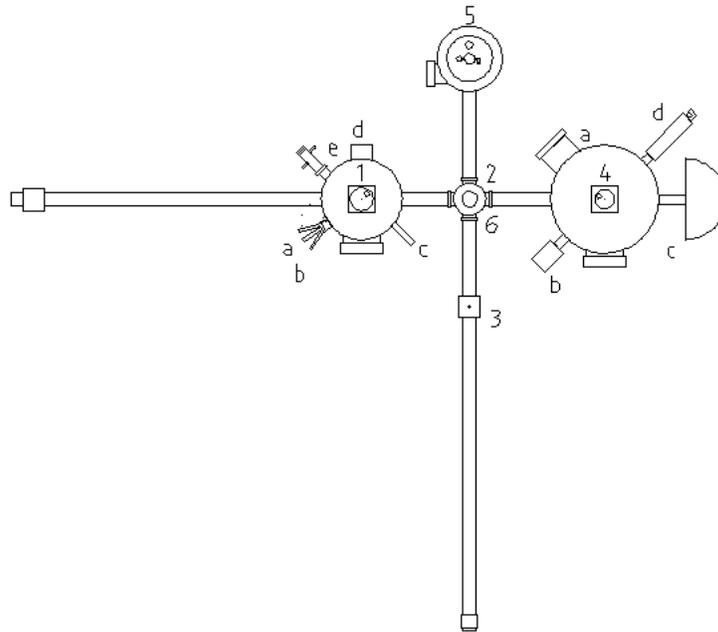


Abbildung 2.1: Das UHV-Cluster

- 1: Präparationskammer
- 2: Transferkreuz
- 3: Plasmakammer
- 4: Analysekkammer
- 5: STM-Kammer
- 6: Schnellschleuse über 2.

Die meisten Präparationsschritte und die meisten Analysen wurden in einer in der Abteilung Festkörperphysik vorhandenen UHV-Clusteranlage (UHV-Cluster) durchgeführt. Diese soll im folgenden Kapitel vorgestellt werden. Die Anlage besteht insgesamt aus sechs Kammern, welche jeweils separat gepumpt werden und durch Ventile voneinander ent-

koppelt sind. Der Probenaustausch zwischen den Kammern erfolgt durch drei magnetisch gelagerte Transferstäbe in rechtwinkliger Anordnung. Um ein schnelles Einbringen neuer Proben oder Substrate zu gewährleisten, ist eine Schnellschleuse vorhanden. Im Folgenden sollen nun die einzelnen Kammern beschrieben und deren Aufgaben umrissen werden, wobei ein besonderes Augenmerk auf die während dieser Arbeit vorgenommenen Veränderungen bzw. Erweiterungen an der Anlage gelegt wird. Weitere Details können in der Dissertation von Rainer Notz nachgelesen werden [59].

2.1 Die Präparationskammer

Diese Kammer dient der Probenpräparation und Manipulation. Dazu ist eine von einer großen Turbopumpe (Saugvermögen ca. 500 l/s) gepumpte Kammer, die standardmäßig einen Basisdruck von $1 \cdot 10^{-10}$ mbar erreicht, vorhanden. Die Probe sitzt auf einem heizbaren (bis ca. 1500 K) und kühlbaren Manipulator (bis ca. 77 K) mit fünf mechanischen Freiheitsgraden, der in alle 3 Raumrichtungen bewegt, gedreht und verkippt werden kann. Während der Arbeit wurde der Heizer neu konstruiert, um eine größere Zuverlässigkeit und eine geringere Störanfälligkeit zu erreichen. Der Heizer besteht aus einer resistiv geheizten Bornitrid Heizfläche, auf die die Probe durch zwei seitliche Halteklammern angedrückt wird. Die wesentlichen Neuerungen bei der Neukonstruktion waren die Fertigung der Probenklemmung aus einem einzigen Stück und eine bessere Temperaturentkopplung vom Rest des Manipulators. Die Fertigung der Probenklemmung aus einem Stück bedingt, dass eine gegenseitige Verdrehung der Halteklammern, wie es bei der vorherigen Konstruktion vorkam, nicht mehr möglich ist und damit der Wartungsaufwand verringert wird. Die bessere Temperaturentkopplung hat den Vorteil, dass die Temperatur des Manipulators beim Tempern niedriger bleibt. Damit verringert sich der Druckerhöhung beim Tempern von Proben, da die Ausgasrate geringer ist.

Zur Präparation von dünnen Schichten stehen in der Anlage eine Sputterquelle (Abb. 2.1 (1d)), ein Elektronenstrahlverdampfer (Abb. 2.1 (1b)), ein Trippelstrahlverdampfer (Abb. 2.1 (1a), Omicron, EFM 3/4), und eine resistiv heizbare Verdampferquelle zur Verfügung. Zur Überwachung der Schichtdicke ist in der Kammer ein Schwingquarz (Abb. 2.1 (1c)) vorhanden. Dieser ist auf eine drehbare Lineardurchführung montiert und kann so je nach verwendeter Schichtpräparationsmethode in eine optimale Position gebracht werden. Des Weiteren wurde eine Ionenkanone zum Sputtern z. B. Einkristallen eingebaut (Abb. 2.1 (1e)).

2.2 Das Transferkreuz

Das problemlose Wechseln zwischen den drei senkrecht zueinander stehenden Transferachsen wird durch das Transferkreuz ermöglicht. In diesem ist ein Probenparkplatz eingebaut, in dem die Proben zwischengelagert werden können und der die Übergabe zwischen den Transferachsen ermöglicht. Dieser wurde während der Arbeit neu konstruiert. Die wesent-

lichen Vorteile des neuen Probenparkplatzes sind:

- Vergrößerung der Anzahl der Probenlagerplätze von sechs auf acht.
- Verbesserung der Probenklemmung und dadurch vereinfachtes Einsetzen der Proben in den Lagerplatz.

Dieser Parkplatz ist zusätzlich frei drehbar, was einen einfachen und sicheren Wechsel der Transferachse gestattet. Oberhalb dieser Kammer ist eine Schnellschleuse aufgebaut, mit deren Hilfe Proben in die Anlage ein- und ausgeschleust werden können.

2.3 Die Analysekammer

Die Analysekammer des UHV-Clusters stellt verschiedene Möglichkeiten der Oberflächenanalyse zur Verfügung. In ihr wird die Probe auf einem Probenmanipulator mit fünf Freiheitsgraden gehalten und kann mit Hilfe einer Elektronenstoßheizung und eines mit einem Pyrometer verbundenen Temperaturkontrollers auf eine bestimmte Temperatur geregelt werden, oder es können Temperaturrampen für die thermische Desorptionsspektroskopie (TDS) gefahren werden. Für die TDS-Messungen befindet sich auch ein Quadrupol-Massenspektrometer (Abb. 2.1 (1b)) an der Kammer. Eine Untersuchung der chemischen Zusammensetzung der Probe und ihrer elektronischen Struktur im Bereich der Rumpf- und Valenzelektronen ermöglicht ein Halbkugel-Energieanalysator (Specs, HSA 3500) zusammen mit einer Röntgenröhre und einer He-Entladungslampe (XPS und UPS). Eine Analyse der kristallographischen Struktur der Oberfläche wird durch eine LEED-Optik (VSI, ErLEED 1000A) ermöglicht.

2.4 Die Plasmakammer

Während der Arbeit ergab sich die Notwendigkeit, eine Veraschung der Mizellen *in-situ* zu ermöglichen. Deswegen wurde das bis dato bestehende UHV-Cluster um eine weitere Kammer erweitert. In dieser Kammer ist es möglich, RF-Plasmen mit verschiedenen Gasen zu zünden und somit die Mizellen *in-situ* zu veraschen und anschließend ohne einen *ex-situ* Transfer zu untersuchen. Des Weiteren wurde die Kammer zur Reinigung von Proben (z. B. Au(111) Einkristall) und Substraten (z.B. Saphir) mittels eines Sauerstoff- oder Wasserstoffplasmas genutzt. Die Kammer ist über ein Plattenventil an das Transferkreuz angekoppelt und wird durch eine eigene Turbopumpe gepumpt. Im Standardbetrieb beträgt der Arbeitsdruck $1 \cdot 10^{-9}$ mbar. Zur Einkopplung des RF-Signals besitzt sie eine elektrische Durchführung, die auf der Vakuumseite in einer stabförmigen Elektrode endet. Da die Elektrode keine Wasserkühlung besitzt und um ein Sputtern der Kammerwände zu vermeiden, wurden die RF-Plasmen nur bei niedrigen Leistungen von max. 25 W betrieben. Das Gaseinlasssystem besteht aus einer evakuierbaren Gaszuleitung und endet an der Kammer in einem Nadelventil, mit dessen Hilfe der Druck sehr genau bis etwa 1 mbar eingestellt werden kann.

2.5 STM-Kammer und Tieftemperatur-Mikroskop

Das Mikroskop befindet sich in einer großen von einer Ionengetterpumpe gepumpten Ultrahochvakuumkammer, die mittels eines Membranbalges mit dem Transferkreuz verbunden ist. Der in der Kammer vorhandene Basisdruck beträgt ca. $1 \cdot 10^{-10}$ mbar, was die Untersuchung selbst von sehr auf Restgas empfindlichen Materialien in einem vernünftigen Zeitrahmen erlaubt. Proben können mit Hilfe eines magnetisch gelagerten Transferstabes in die Kammer eingebracht werden. Dort werden sie von einer mechanischen Hand, die einen frei drehbaren Greifer besitzt, aufgenommen und in die gewünschte Position gesetzt. Tunnelspitzen können auf einem speziellen Halter wie Proben in die Anlage eingeschleußt, präpariert und mit der mechanischen Hand in das Mikroskop montiert werden.

In der Arbeit wurde das bestehende UHV-Rastertunnelmikroskop durch eine verbesserte Version ersetzt. Mit diesem Mikroskop wurden die meisten Messungen, die in dieser Arbeit gezeigt werden, durchgeführt. Eine ausführliche Beschreibung des Aufbaus und der Funktionsweise findet man in [39]. In einem zweiten Schritt wurde ein Tieftemperatur-UHV-Rastertunnelmikroskop von uns konstruiert und aufgebaut. Da sich die Konstruktion dieses Mikroskops wegen der zusätzlichen Herausforderungen bei tiefen Temperaturen in wesentlichen Punkten von seinen Vorgängern unterscheidet, soll es im Folgenden näher beschrieben werden.

Ein besonderes Augenmerk wurde bei der Konstruktion auf die Stabilität des Mikroskops gelegt, um möglichst gute Voraussetzungen für die Rastertunnelspektroskopie zu schaffen. Der Kryostat (vgl. Abb. 2.2) sitzt auf der ursprünglichen Vakuumkammer. Er besteht aus einem Stickstofftank und einem Heliumtank, die durch das Vakuum der Kammer gegeneinander und zur Außenwelt isoliert sind. An der Unterseite des aus massivem Kupfer bestehenden Bodens (Abb. 2.2 (c)) des Heliumtanks befindet sich die sog. Mikroskopkammer (Abb. 2.2 (b)). Diese ist in Abb. 2.3 gezeigt. Sie besteht aus zwei Strahlungsschilden (A und B in Abb. 2.3), die jeweils an den Böden des Heliumtanks beziehungsweise des Stickstofftanks geschraubt sind. Diese Schilde sind mit einem Drehtürmechanismus versehen, was ein simultanes Öffnen der Schilde und ein Bedienen des Mikroskops erlaubt.

Durch den He-Tank führen in vertikaler Richtung 6 zylindrische Schächte (Abb. 2.2 (f)), von denen drei für elektrische Zuleitungen und drei für Druckstangen (Abb. 2.3 (E)) verwendet werden. Die elektrischen Zuleitungen werden an den Strahlungsschilden und am Boden des He-Tankes thermisch abgefangen, um den Wärmeeintrag über die Leitungen zu minimieren.

Das Mikroskop selbst sitzt auf einer Basisplatte aus Kupfer (Abb. 2.3 (C)), die an Federn am Boden des Heliumeinsatzes des Kryostaten befestigt ist. Hierdurch wird eine starke mechanische Entkopplung des Mikroskops vom Kryostaten und der ganzen Kammer erreicht. Um ein Arbeiten am Mikroskop zu ermöglichen und um eine möglichst gute Ankopplung an das Heliumbad (Abb. 2.2 (d)) beim Einkühlen zu erreichen, kann die Basisplatte mittels Druckstangen (Abb. 2.3 (E)) an den Boden des He-Strahlungsschildes gedrückt und somit fixiert werden. Die elektrischen Zuleitungen werden ebenfalls durch den Heliumtank geführt und werden jeweils bei Stickstofftemperatur und Heliumtemperatur thermisch abgefangen. Auf der Basisplatte befinden sich ein Cernox-Widerstand zur Temperaturmessung, ein 1-

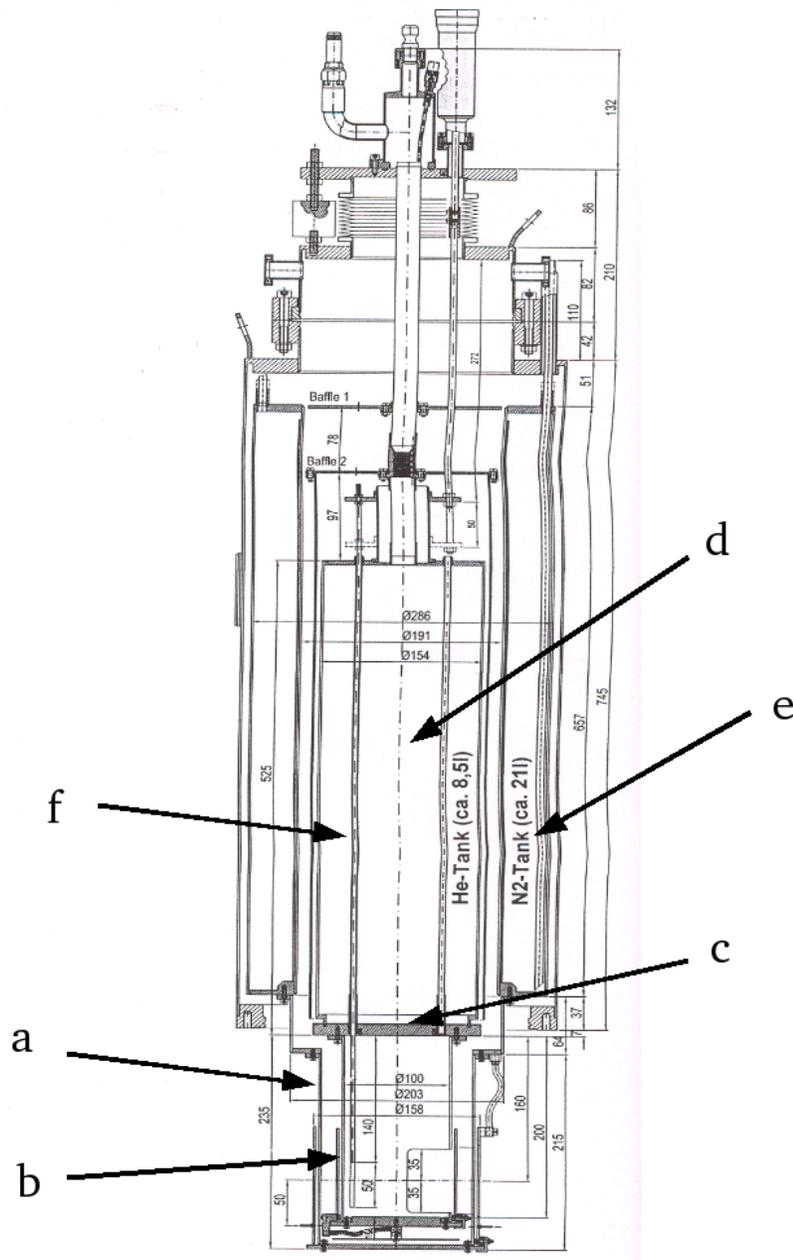


Abbildung 2.2: Konstruktionszeichnung des Kryostaten des Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskops aus [17]:
 a: Strahlungsschild Stickstofftank
 b: Strahlungsschild He-Tank
 c: Boden des He-Tanks aus Kupfer
 d: He-Tank
 e: Stickstofftank
 f: Durchführungsschächte im He-Tank



Abbildung 2.3: Die Probenkammer des Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskops:

- A: Stickstoffschild
- B: Heliumschild
- C: Basisplatte
- D: Scanner mit Grundkörper
- E: Druckstangen, Federn

W-Heizwiderstand und der Grundkörper aus Titan (vgl. Abb. 2.4). Letzterer stellt die Basis für die Probenmontage und den Scanner selbst dar und ist mit Scherpiezos mit aufgeklebten Molybdän-Gleitflächen für den Rüttelantrieb zur Annäherung der Spitze ausgestattet. Der Scanner ist auf Saphirkugeln auf den Laufflächen aus Molybdän gelagert. In einer röhrenförmigen Aussparung im Scanner (vgl. Abb. 2.4) ist ein Röhrenpiezo auf einer Keramikhalterung eingeklebt, der für die beim Scannen notwendige x-, y- und z-Bewegung sorgt. In die Piezoröhre ist wiederum der Spitzenhalter eingeklebt. Mit dem von uns verwendeten Piezo (Stavley: 6x10x0.5) ist bei tiefen Temperaturen ein maximaler Scanbereich in x-y-Richtung von ca. 750 nm und ein maximaler z-Hub von 270 nm möglich. Die typische Betriebstemperatur des Mikroskops liegt bei ca. 6.0 K, wobei jedoch eine gewisse Unsicherheit in der Temperaturmessung besteht. Sie kann durch zusätzliche Maßnahmen (z. B. Pumpen am Kryostaten oder Heizen mit Hilfe des Heizwiderstandes) im Bereich zwischen 5 K und 25 K variiert werden. Somit sind auch temperaturabhängige Messungen möglich. Bei vollständiger Befüllung des Kryostaten (8 l Fassungsvermögen) beträgt die Messzeit ohne Unterbrechungen 36 Stunden. Ein Nachfüllen ist jederzeit problemlos möglich, wobei jedoch die Spitze, um einen möglichen Crash zu vermeiden, zurückgezogen werden muss.

Eine möglichst gute Schwingungsisolation des Mikroskops wird durch einen mehrstufigen Dämpfungsmechanismus in Verbindung mit dem Membranbalg zum Transfer-Kreuz er-

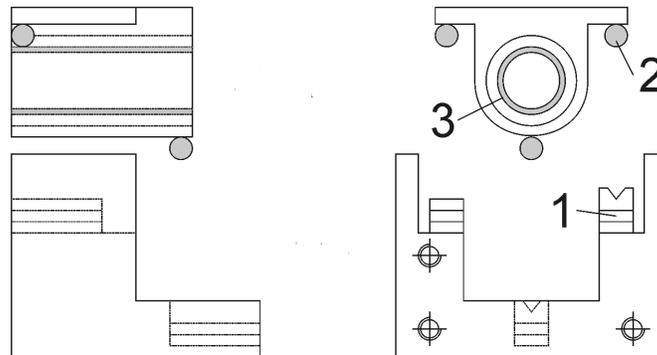


Abbildung 2.4: Seiten- und Vorderansicht des Scanners und des Grundkörpers:

- 1: Scherpiezos mit Isolation für den Approachmechanismus
- 2: Saphirkugel
- 3: Piezoröhrchen

reicht. Die STM-Kammer selbst steht auf pneumatischen Dämpfungsgliedern, was eine möglichst gute Entkopplung von den vorhandenen Gebäudeschwingungen bewirken soll. Das Mikroskop selbst steht auf einer massiven Basisplatte aus Kupfer, die zur Schwingungsisolierung an Federn aufgehängt ist. Die Federaufhängung hat eine niedrige Resonanzfrequenz von 1 Hz. Die dennoch z. B. beim Abheben der Basis auftretenden Bewegungen werden mit Hilfe einer Wirbelstrombremse ausgedämpft. Die Konstruktion der Wirbelstrombremse ist so gestaltet, dass magnetische Felder am Ort der Probe und am Ort der Spitze minimal sind.

Die größte Störungsquelle beim Messen ist das Reiben der elektrischen Zuleitungen an den Kammerwänden (Triboelektrizität). Bewegungen z. B. durch kochende Kühlmittel werden so in die elektrischen Signale, z. B. den Tunnelstrom eingekoppelt. Es muss vor den Messungen darauf geachtet werden, diese Störungen zu minimieren, womit z. B. die Stabilität im z-Signal bis auf 0.13 pm gebracht werden kann.

Zusammenfassend zeichnet sich das neue UHV-Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskop durch folgende Punkte aus:

- Leichte Handhabbarkeit und Bedienbarkeit,
- Sehr gute Stabilität (~ 0.13 pm),
- Sehr kleine Drift in x-, y- und z-Richtung ($\ll 1$ pm/s),
- Sehr zuverlässiger Approachmechanismus, auch bei tiefen Temperaturen,
- einfacher *in-situ* Spitzen- und Probenwechsel.

2.5.1 Messungen zur Eichung und Charakterisierung des Rastertunnelmikroskops

Testmessungen auf Si(111) 7x7

Das Auflösungsvermögen des Mikroskops sollte getestet und die Piezo-Eichfaktoren bei tiefen Temperaturen sollten bestimmt werden, indem Testmessungen auf der Si(111)-(7x7)-Oberfläche bei 6.2 K durchgeführt wurden.

Die Oberfläche wurde präpariert, indem ein 5 mm x 10 mm x 0.5 mm großes Stück aus einem (111)-orientierten Siliziumwafer herausgeschnitten wurde, in Ethanol, Aceton und demin. Wasser für je 5 Min. im Ultraschallbad gereinigt und anschließend auf einen Probenhalter montiert und in die Anlage eingebracht wurde. Nach dem Einschleusen wurde die Probe für ca. 12 Stunden bei einer Temperatur von ca. 973 K ausgegast. Danach wurde in mehreren Zyklen die Temperatur für ca. 2 Minuten auf 1323 K erhöht und anschließend mit einer konstanten Rate von ca. 1 K/min wieder bis auf 973 K abgekühlt. Diese Zyklen wurden solange durchlaufen, bis bei der Erhöhung der Temperatur auf 1323 K kein signifikanter Anstieg im Druck und im LEED-Bild ein klares (7x7)-Beugungsbild zu beobachten war.

STM-Topographien zeigen atomar glatte Terrassen, welche durch zumeist monoatomare

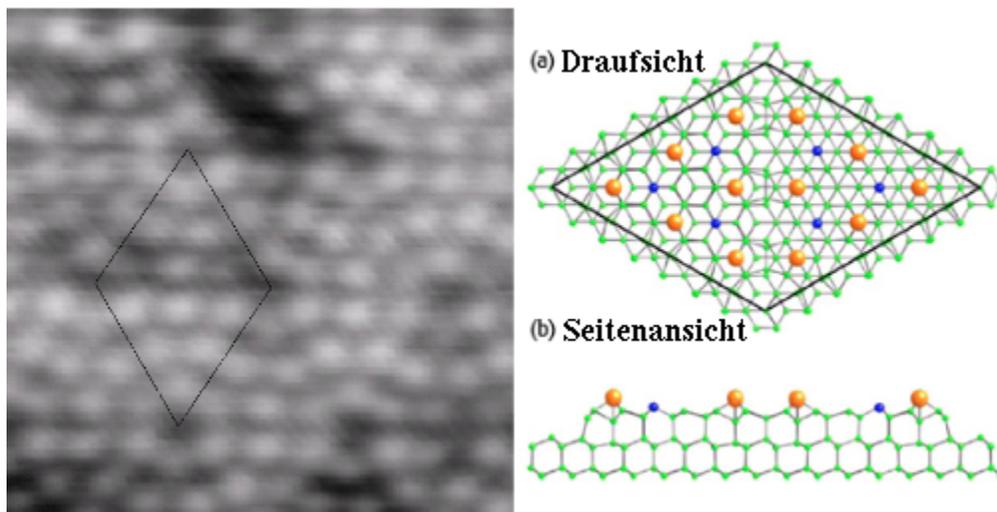


Abbildung 2.5: Links: STM-Topographie einer Si(111)-(7x7)-Oberfläche. Die rhomboedrische Einheitszelle ist in schwarz eingezeichnet [83].

Rechts: DAS-Modell der Einheitszelle in Auf- und Seitenansicht. Die Adatome sind in orange eingezeichnet, die Restatome in blau [83].

Stufen voneinander getrennt sind. Die mittlere Terrassenbreite betrug ca. 30 nm. In Abb. 2.5 ist eine Topographie der Größe 10 nm x 10 nm innerhalb einer Terrasse zu sehen. Man erkennt Atome, die in dem Bild als Erhöhungen sichtbar sind. Die Anordnung und die Abstände der Atome zeigen, dass die Oberfläche die (7x7)-Rekonstruktion aufweist. Die Anordnung der Atome dieser Rekonstruktion war bereits Gegenstand vieler theoretischer

und experimenteller Untersuchungen und kann im Rahmen des sog. DAS (Dimer-Adatom-Stacking) Modells von Takayanagi et. al., welches auf der rechten Seite der Abb. 2.5 gezeigt ist, erklärt werden [77]. In diesem Modell wird die Energie, die mit den Dangling-Bonds assoziiert ist dadurch reduziert, dass ihre Anzahl von 49 auf 19 in der Einheitszelle reduziert wird. Wie in dem Modell zu sehen ist, ist die Anzahl der Atome in der obersten Schicht 12. Die sechs Atome in der zweiten Schicht werden als Restatome bezeichnet. Zählt man zusätzlich das Siliziumatom in dem sogenannten 'corner-hole' dazu, so besitzt jede (7x7)-Zelle $19=12+6+1$ Dangling Bonds [83]. Aufgrund eines Stapelfehlers sind die beiden dreieckigen Hälften der Einheitszelle nicht gleichwertig und werden als 'faulted' und als 'unfaulted' bezeichnet. Da für die Adatome und die Restatome jeweils verschiedene Bindungsverhältnisse bestehen, besitzen sie eine andere elektronische Struktur. Durch Variation der Tunnelspannung können so die Ad- oder die Restatome der Si(111)-(7x7) sichtbar gemacht werden [83]. Durch die Abbildung der Si(111)-(7x7) kann sehr leicht die Eichung der x- und y-Piezokonstanten vorgenommen werden. Dazu wurden Topographien angefertigt und die aus den Messungen bestimmten Werte für die Diagonalen der rhomboedrischen Einheitszelle mit den aus der Literatur bekannten Werten verglichen (4.65 nm und 2.68 nm [9]).

Testmessungen auf Au(111)

Die z-Eichung und die Stabilität des Mikroskops sollten mit Hilfe einer Au(111)-Oberfläche bestätigt werden. Um eine Au(111)-Oberfläche zu präparieren, wurde ein Goldfilm auf Glas verwendet. Nach einer Reinigungsprozedur in Ethanol, Aceton und demineralisiertem Wasser für jeweils 5 Min. im Ultraschallbad wurde die Probe in die Vakuumkammer gebracht. Dort wurde, um mögliche Kohlenstoffverbindungen und andere Verunreinigungen zu entfernen, eine Reinigung mit Hilfe eines Wasserstoffplasmas durchgeführt (20 W, 20 Min., $p_{H_2} = 5 \cdot 10^{-3}$ mbar). Das Ergebnis wurde anschließend mit Hilfe von XPS-Messungen kontrolliert. Die Probe wurde anschließend 1 h bei einer Temperatur von ca. 923 K im Vakuum getempert.

Topographien des Films zeigen eine gestufte Morphologie der Au(111)-Oberflächen mit atomar glatten Terrassen. Die Größe der Terrassen liegt zwischen 10nm-40nm. Die Terrassen sind durch Stufen voneinander getrennt, die vielfachen einer monoatomaren Stufenhöhe entsprechen. Diese monoatomaren Stufenhöhen wurden verwendet, um den Piezo in z-Richtung zu eichen. In Abb. 2.6 ist eine STM-Topographie mit einem Scanbereich von 20 nm x 40 nm gezeigt. Man erkennt eine atomar glatte Terrasse von ca. 30 nm Durchmesser. Innerhalb der Terrasse findet man eine kleine Höhenmodulation von 15 pm, welche in Streifen durch die Fläche läuft. Diese kommt von der $(22 \times \sqrt{3})$ -Rekonstruktion der Au(111)-Oberfläche. Die $(22 \times \sqrt{3})$ -Rekonstruktion kommt dadurch zustande, dass sich 23 Goldatome auf 22 Gitterplätzen entlang der $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ -Richtungen in einer rechteckigen $(22 \times \sqrt{3})$ -Einheitszelle (Dimension: 6.3 nm x 0.47 nm [6]) gepackt sind [23]. Diese Rekonstruktion führt zu 4.4% uniaxialer Verspannung der Goldoberfläche und die Atome werden dadurch gezwungen, drei verschiedene Stapelfolgen einzunehmen: Den normalen fcc-Platz (ABCABC...), den invertierten hcp-Platz (CBCABC...) und die sogenannten Brückenplätze [23]. Der Übergang zwischen den fcc- und den hcp-Plätzen kann durch einen

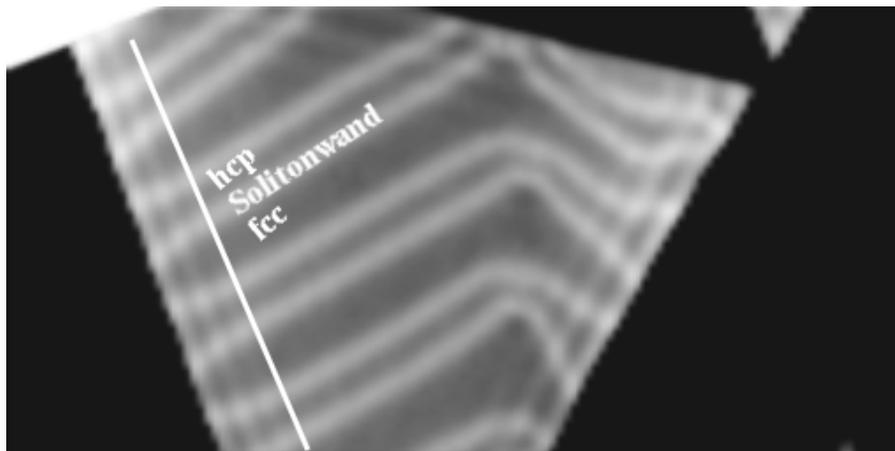


Abbildung 2.6: STM-Topographie (20 nm x 40 nm) einer $22 \times \sqrt{3}$ rekonstruierten Au(111)-Oberfläche (oben). Das in Abb. 2.7 dargestellte Höhenprofil innerhalb der Terrasse (unten) wurde entlang der weißen Linie aufgenommen.

Solitonenausdruck beschrieben werden und die paarweise auftretenden Übergangsbereiche werden als Solitonenwände bezeichnet [23]. Aus diesem Modell ergibt sich, dass die Solitonenwände gegenüber den anderen Bereichen um 0.015 nm erhöht sein sollten [23]. Ein Höhenprofil über mehrere solcher Solitonenwände ist in Abb. 2.7 zu sehen. Man kann erkennen, dass die Periodizität etwa 6.3 nm beträgt, was der langen Seite der Oberflächeneinheitszelle entspricht. Des Weiteren ist zu sehen, dass die Höhe der Solitonenwände, wie von der Theorie vorhergesagt, 0.015 nm beträgt. In den Bereichen der fcc-Region zwischen den Solitonenwänden lässt sich die Stabilität des Mikroskops abschätzen. Die maximale Höhenvariation ist in diesen Bereichen 1 pm, was damit auch mindestens die z-Stabilität des Mikroskops ist.

An den Rändern der Terrasse (Abb. 2.6) sind des Weiteren kleine Höhenmodulationen zu sehen, deren Amplitude zur Terrassenmitte hin abnimmt. Diese stehenden Wellen stammen von einer Selbstinterferenz von Elektronen in einem zweidimensionalen Oberflächenzustand und werden später näher betrachtet.

Eine in einer solchen Terrasse gemessene I-V-Charakteristik ist in Abb. 2.8 zu sehen. Das gesamte Spektrum ist im Wesentlichen von einer Stufe bei der Energie -0.47 eV bestimmt. Diese Stufe kann einem Schokley-artigen Oberflächenzustand, der bei allen (111)-orientierten fcc-Metalloberflächen auftritt, zugeordnet werden. Die gezeigte Kurve stellt dabei den Mittelwert aus 20 Einzelkurven dar und der Fehler des Mittels lag unter einem Prozent. Aufgrund dieser Genauigkeit der Kurven können sogar die schwachen Modulationen des Tunnelstroms im Energiebereich zwischen -0.5 V und 0.5 V ernst genommen werden. Der zweidimensionale Oberflächenzustand wurde schon oft mithilfe von STM/STS-Messungen und anderen Techniken wie UPS/ARUPS untersucht. Seine wesentlichen Charakteristika wie z. B. die Lebensdauer der Elektronen in diesem Zustand sind also bekannt, und sollen hier als eine Referenz für die Qualität der mit dem Tieftemperatur-Mikroskop durchgeführten Spektroskopie dienen. Die Position des Ansatzes des Oberflächenzustandes

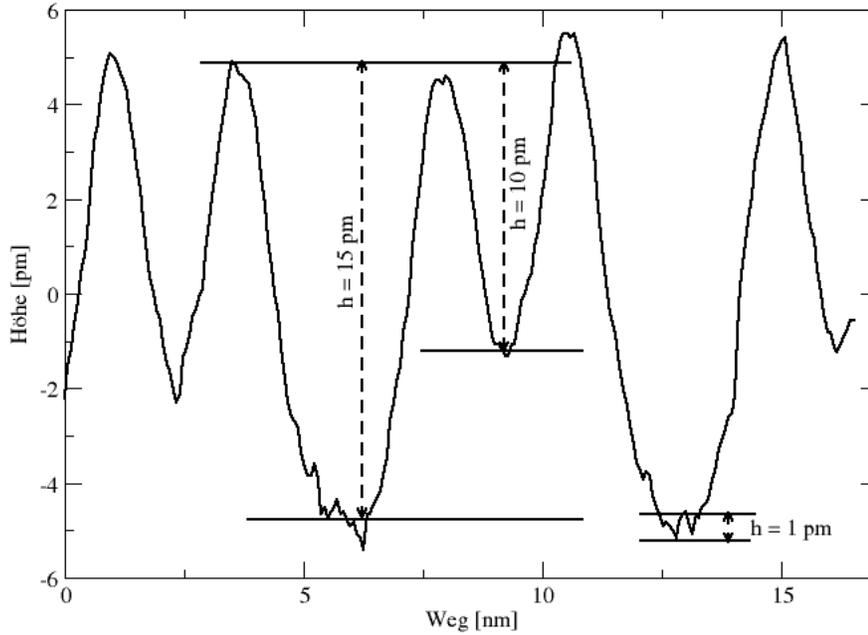


Abbildung 2.7: Das Höhenprofil innerhalb der Terrasse (unten) zeigt die durch die Rekonstruktion hervorgerufene Höhenmodulation der Au(111)-Oberfläche, die in diesem Fall ca. 15 pm beträgt.

bei einer Energie von -0.47 eV unterhalb der Fermi-Energie stimmt exzellent mit der von Crommie et al. in [15] angegebenen Energie überein. Ein Elektron, das elastisch aus der Spitze in die Probe tunnelt oder bei anderem Vorzeichen der Spannung aus der Probe in die Spitze tunnelt, erzeugt in Spitze oder Probe einen angeregten Zustand, der nach einer bestimmten Zeit, der Lebensdauer τ , wieder zerfällt. Diese Lebensdauer kann durch eine natürliche Linienbreite Γ , wie sie in PES-Experimenten gemessen wird, ausgedrückt werden:

$$\tau = \frac{\hbar}{\Gamma}. \quad (2.1)$$

Diese Linienbreite kann aus dem Anstieg des 2D-Oberflächenzustandes bestimmt werden, welcher allerdings instrumentell oder durch benachbarte Defekte verbreitert sein kann. Das Verfahren zur Auswertung der Spektren wird ausführlich in [38] und [49] beschrieben. Aus Abb. 2.8 bestimmt man die Breite Δ des Anstiegs des Oberflächenzustandes zu 43 meV. In den besten Fällen wurde eine Breite von 23meV bestimmt, was exzellent mit dem von S. Crampin et al. gemessenen Wert übereinstimmt [37]. Daraus lässt sich mithilfe der Unschärferelation die Lebensdauer nach der von Kliewer [38] angegebenen Formel $\tau = \beta \frac{\hbar}{4\Delta}$ berechnen. Sie ergibt sich in unserem Fall zu 45 fs.

Nimmt man ein dI/dV -Bild, d. h. ein Bild der differentiellen Leitfähigkeit bei einer be-

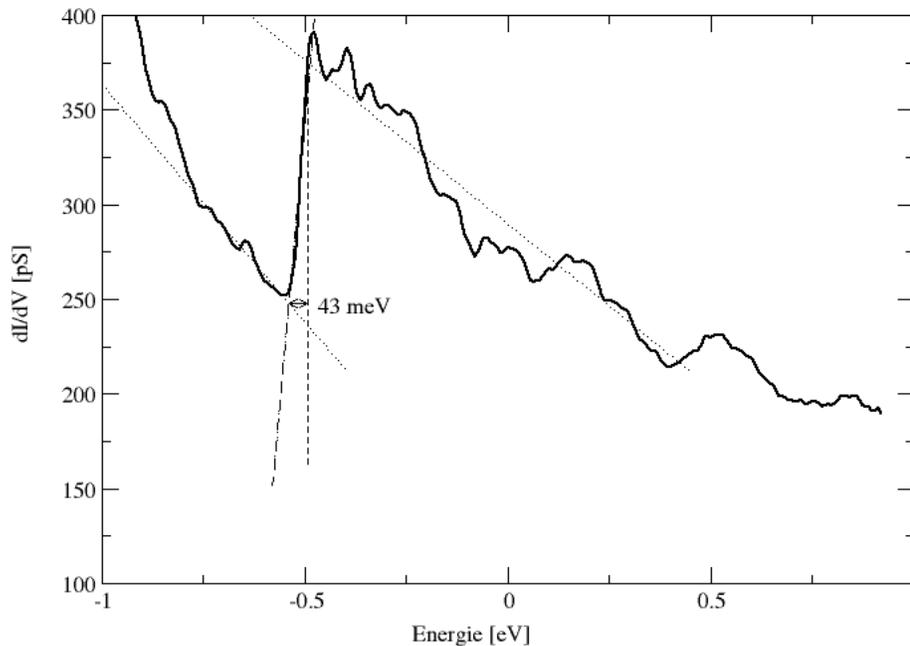


Abbildung 2.8: I-V-Spektroskopie in einer Terrasse des Goldfilmes. Der Oberflächenzustand der Au (111) Oberfläche ist bei einer Energie von -0.47 eV zu sehen.

stimmten Tunnelspannung bzw. Energie, an einer Stufe der Goldoberfläche auf, so werden bei niedrigen Spannungen Oszillationen der lokalen Zustandsdichte senkrecht zu den Stufenkanten sichtbar. Der physikalische Grund der Oszillationen der LDOS ist die teilweise Reflexion der Elektronen im Oberflächenzustand an den Stufenkanten. Dies führt zu einer Interferenz zwischen der an die Stufenkante hinlaufenden und der von der Stufenkante rücklaufenden Elektronenwelle und man erhält ein Bild von stehenden Wellen in der Zustandsdichte. In Abb. 2.9 ist auf der linken Seite eine Topographie einer Terrasse mit einem Durchmesser von ca. 20 nm dargestellt. Auf der rechten Bildseite ist das gleichzeitig zur Topographie aufgenommene dI/dV -Signal bei einer Energie von -0.1 eV dargestellt. Im Bild der differentiellen Leitfähigkeit sind Wellen, welche einen Wellenvektor senkrecht zu den Stufenkanten haben, zu sehen. Die Amplitude der Wellen nimmt zur Terrassenmitte hin ab. Durch Aufnahme solcher stehenden Wellenmuster bei verschiedenen Energien lässt sich die Dispersionsrelation der Elektronen in dem Oberflächenzustand dadurch bestimmen, indem man aus der Oszillationsperiode der Wellen die zugehörige Wellenzahl

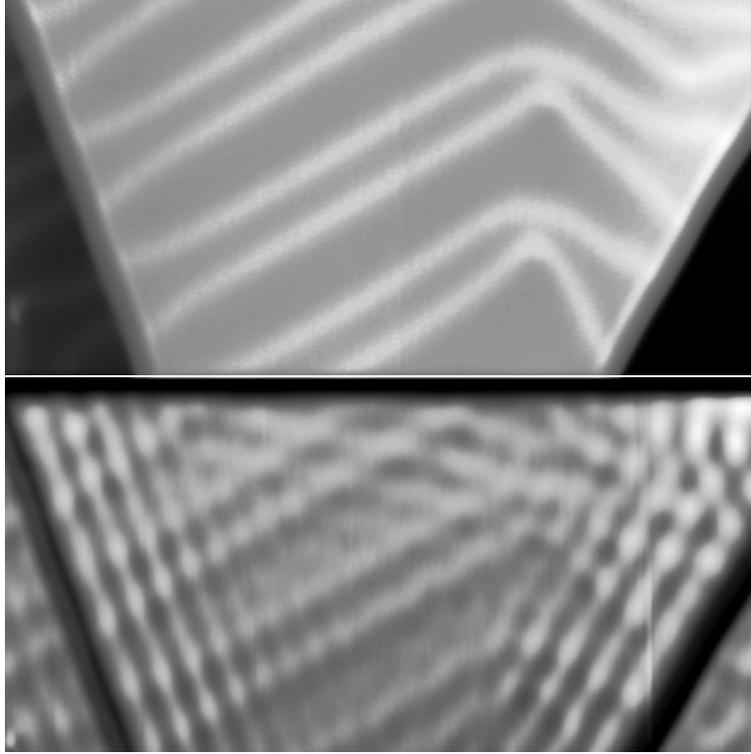


Abbildung 2.9: Topographie (links, 20 nm x 20 nm, z-Skala: 0.26 nm) und gleichzeitig bei einer Energie von -0.2 V aufgenommenes dI/dV -Bild (rechts).

berechnet. Durch Anpassen der Parabel

$$E(k) = E_0 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \quad (2.2)$$

lässt sich so aus den Messdaten die effektive Masse der Elektronen im Oberflächenzustand bestimmen. Eine z-V-Spektroskopie auf einer atomar glatten Terrasse des Goldfilmes ist in Abb. 2.10 zu sehen. Sie zeigt einige Strukturen, die kritischen Punkten der Bandstruktur von Gold zugeordnet werden können, wobei die Genauigkeit des Spektrums hier besser als 1% war. Im Spektrum der besetzten Zustände ist ein Anstieg des Lock-In-Signals ab einer Energie von ca. -2 eV zu sehen. Dies stimmt in etwa mit dem Einsatz der relativ flach verlaufenden d-artigen Bänder überein. Ab einer Energie von ca. -3.7 eV folgt ein sehr starker Anstieg der differentiellen Leitfähigkeit, der aufgrund seiner energetischen Lage entweder der Λ -Linie, welche vom Γ - zum L-Punkt läuft, oder den kritischen Punkten Γ'_{25} bzw. L_3 zugeordnet werden kann. Eine klare Unterscheidung ist hier nicht möglich, da in diesem Bereich mehrere flach verlaufende Bänder bzw. kritische Punkte der Bandstruktur liegen und mit dem STM deren Symmetrie nicht unterscheidbar ist.

Oberhalb der Fermi-Energie ist bei einer Energie von 3.3 eV ein starker Anstieg der differentiellen Leitfähigkeit zu sehen. Dieser stimmt energetisch mit dem Schließen des L-Gaps der auf die Oberfläche projizierten Bandstruktur von Gold überein. Oberhalb von 4 eV

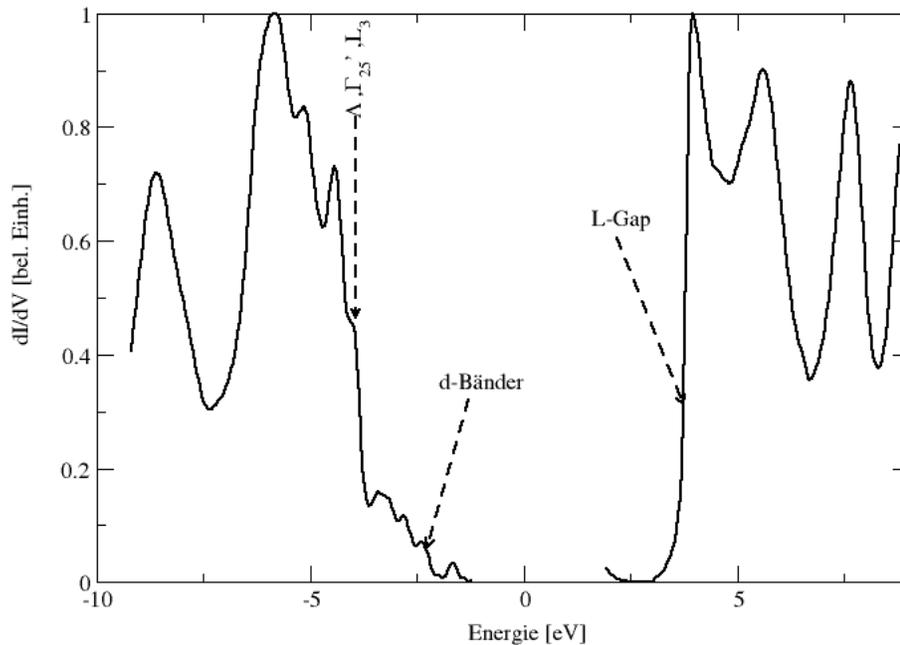


Abbildung 2.10: z-V-Spektren in einer atomar glatten Terrasse des Goldfilmes.

sind Gundlachresonanzen zu beobachten.

Supraleitende Energielücke auf Nb(110)

Eine genauere Bestimmung der Energieauflösung und eine Aussage über die Temperatur der Tunnelspitze und der Probe kann durch die Spektroskopie auf Nb(110) gewonnen werden. Niob besitzt im supraleitenden Zustand eine Energielücke, welche bei einer Temperatur von 4.2 K eine Breite von 2.7 meV hat. Kann dieses Gap mit Hilfe der Tunnelspektroskopie gemessen werden, so ist die Energieauflösung des Mikroskops auf jeden Fall besser als dieser Wert. In Abb. 2.11 ist ein Spektrum der differentiellen Leitfähigkeit auf einer glatten Terrasse eines frisch präparierten Niobfilms in einem Energiebereich von -20 meV bis +20 meV zu sehen. Als Erstes fällt auf, dass die gemessene Zustandsdichte nicht symmetrisch um die Energie 0 eV ist, sondern eine kleine Verschiebung von ca. 1 meV zu höheren Energien hin zeigt. Dieser Spannungsoffset kommt entweder von einer Thermospannung auf der Signalleitung, welche auf ihrem Weg aus dem Kryostaten einen Temperaturgradienten von Heliumtemperatur (4.2 K) bis hin zu Raumtemperatur durchläuft oder einer Fehlspannung am Eingang des I-V-Konverters. Es fällt weiterhin auf, dass die differentielle Leitfähigkeit in der Mitte des supraleitenden Gaps nicht den Wert 0 pS erreicht, obwohl sie dies nach der Theorie bei der gemessenen Temperatur von 6 K tun sollte. Gemessen wird allerdings nur

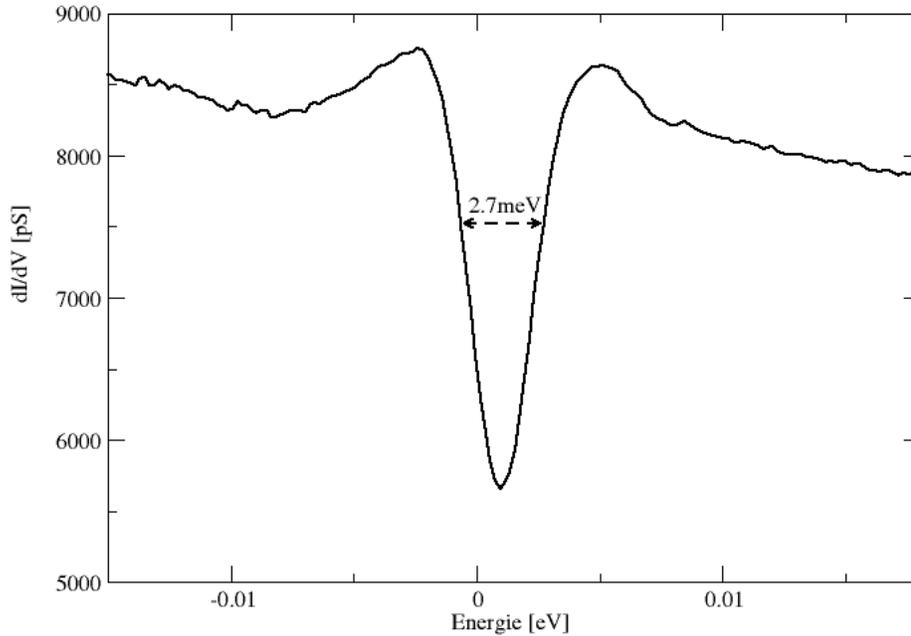


Abbildung 2.11: Spektrum der differentiellen Leitfähigkeit auf Nb(110). Die supraleitende Energielücke mit einer Energie von 2.7 meV klar aufgelöst.

eine Depression von ca. 30%. Die Ursache für diese endliche differentielle Leitfähigkeit innerhalb des supraleitenden Gaps ist bis jetzt noch unklar. Die Energielücke kann in erster Näherung aus der Sprungtemperatur der Niobfilme nach der BCS-Relation abgeschätzt werden. Diese lautet:

$$2\Delta(0) = 3.528 \cdot k_B T \quad (2.3)$$

Daraus ergibt sich aus der gemessenen Sprungtemperatur von 9.2 K, welche dem Literaturwert von Niob entspricht [60], eine Energielücke von 1.36 meV und damit ein Gap von 2.72 meV. Leider kann diese Energielücke aus der gemessenen Kurve wegen der nicht verschwindenden Leitfähigkeit bei der Spannung 0 V, was eine sinnvolle Anpassung der Kurve unmöglich macht, nicht eindeutig extrahiert werden.

Durch diese Messung konnte jedoch trotzdem gezeigt werden, dass die Energieauflösung unseres Rastertunnelmikroskops auf alle Fälle besser als 2.7 meV ist. Außerdem zeigen die Tunnelspektren, dass die Temperatur der Tunnelspitze nicht wesentlich von der Temperatur der Basisplatte abweicht, da dies zu einem thermischen Ausschmieren des Gaps führen würde.

Bewertung und Zusammenfassung der Testmessungen

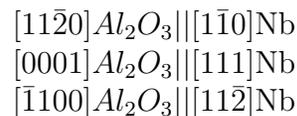
Das neue Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskop wurde durch Testmessungen auf Si(111)-(7x7), Au(111) und Niob(110)-Oberflächen charakterisiert. Dabei wurden die Piezokonstanten (x, y, z) bei He-Temperatur durch die Größe der Si(111)-(7x7)-Einheitszelle bestimmt. Durch Messungen auf der Au(111)- und der Niob(110)-Oberfläche sollte zum einen die Reproduzierbarkeit der Tunnelspektren und zum anderen die Energieauflösung aufgeklärt werden. Durch die Vermessung der supraleitenden Energielücke von Niob(110) konnten auch Rückschlüsse auf die Temperatur der Tunnelspitze gezogen werden.

Es zeigte sich, dass die z-Auflösung des Mikroskops mit etwa 1.3 pm extrem gut ist und ohne Probleme Abbildungen auf atomarer Skala möglich macht. Bei den spektroskopischen Messungen zeigte sich, dass die gemessenen Spektren eine hohe Reproduzierbarkeit (Fehler des Mittels ca. 1 Prozent) und eine sehr gute Energieauflösung ($\ll 2.7$ meV) haben. Dies sollte es zusammen mit der einfachen und zuverlässigen Handhabbarkeit des Mikroskops möglich machen, auch sehr kleine Effekte im Tunnelstrom (z. B. inelastische Anteile) nachzuweisen.

Kapitel 3

Epitaktische Niobschichten auf Saphir

Niob auf Saphir ist vom physikalischen Standpunkt her gesehen ein in vielen Punkten sehr interessantes System. Als ein klassisches System der Metallepitaxie wird es weit verbreitet als Buffer-Layer für das epitaktische Wachstum von vielen Materialien wie z. B. Chrom, Yttrium und andere seltene Erden eingesetzt [89]. Zwischen Niob und dem Substrat Saphir besteht dabei eine einzigartige dreidimensionale Epitaxiebeziehung, welche durch:



ausgedrückt werden kann [74][25]. Trotz dieser gut untersuchten Wachstums- und Epitaxieeigenschaften von dünnen Niobfilmen sind nur wenige rastertunnelmikroskopische Untersuchungen der Nioboberflächen in der Literatur zu finden. Dies liegt wohl hauptsächlich an der Tatsache, dass die Niob-Oberflächen sehr restgasempfindlich sind. Dies erschwert zum einen die Präparation einer sauberen Oberfläche und zum anderen wird die Messzeit für Untersuchungen sehr verkürzt. Rastertunnelspektroskopische Untersuchungen dieser Oberflächen wurden vor dieser Arbeit unseres Wissens noch nicht durchgeführt, obwohl die elektronische Struktur des Materials viele interessante Signaturen in der Nähe der Fermienergie zeigt, welche auch der Tunnelspektroskopie zugänglich sein sollten. In dieser Arbeit sollte auch unter anderem geklärt werden, in welchem Maße Strukturen der Volumenbandstruktur in der Rastertunnelspektroskopie sichtbar sind und wie sie zum gemessenen Tunnelstrom beitragen.

Neben diesen physikalischen Fragestellungen eignen sich Niobschichten hervorragend für die Präparation von Tunnelbarrieren aus Aluminiumoxid, auf welche im nächsten Kapitel näher eingegangen wird.

3.1 Niob(110)

3.1.1 Präparation und Charakterisierung

Als Substrat für die Präparation der epitaktischen Nb(110)-Schichten wurden c-cut-Saphirsubstrate der Firma Crystec verwendet. Diese hatten eine Größe von 5 mm x 10 mm x 0.5 mm und einen Fehlschnitt von $< 0.1^\circ$. Zur Vorbehandlung wurden sie in Aceton, Ethanol und demineralisiertem Wasser für jeweils 5 Min. im Ultraschallbad gereinigt und anschließend für ca. 1.5 h bei 1373 K an Luft getempert. Als Ergebnis zeigten diese Substrate in AFM-Messungen atomar glatte Terrassen mit einer Terrassenbreite von mehreren hundert Nanometern (entsprechend des Fehlschnittes) und monoatomare Stufen, deren Stufenhöhen zu $c/3 \approx 0.43$ nm bestimmt wurden. Diese so behandelten Substrate wurden ohne weitere Vorbehandlung in die Vakuumanlage gebracht und dort für ca. 1 h bei einer Temperatur von 973 K ausgegast.

Die Niobschichten wurden durch DC-Sputtern eines Niob-Targets (99.95, Alfa Caesar) mit Argon (99.999%) bei einem Druck von $p_{Ar} = 5 \cdot 10^{-3}$ mbar und einer DC-Spannung von 360 V hergestellt. Die Substrattemperatur beim Wachstum der Schichten betrug 1223 K und die Wachstumsrate betrug unter diesen Bedingungen ca. $10 \frac{nm}{min}$. Um das Sputtertarget zu reinigen, wurde vor der Deposition der Schicht das Target für ca. 10 Min. vorgespüttet. Nach der Präparation der Schicht wurde die Substrattemperatur für ca. 10 Min. auf 1273 K- 1423 K erhöht, um die kristalline Qualität der Schichten zu verbessern und um beim Wachstum aufgetretene Gitterdefekte wie z. B. Schraubenversetzungen auszuheilen.

Die kristallographischen Eigenschaften der hergestellten Schichten wurden durch XRD-Messungen mithilfe eines Philips-Diffraktometers mit einer Winkelauflösung von 0.1° bestimmt. Wie man dem $2\Theta-\omega$ scan in Abb. 3.1 entnehmen kann, treten neben den Substratpeaks bei den Winkeln 41.6° und 90.7° im Spektrum nur der (110)-Peak (Winkel: 38.5°) und der (220)-Peak (Winkel: 82.7°) von Niob auf, was somit die Wachstumsrichtung der Schichten ist. Die am (110)-Intensitätsmaximum gemessene Rockingkurve, welche im Inset der Abb. 3.1 zu sehen ist, zeigt eine Halbwertsbreite (FWHM) von nur $\approx 0.1^\circ$. Dies liegt nahe an der instrumentellen Auflösungsgrenze des Gerätes. Nähere Untersuchungen der Rockingkurve des Nb(110)-Reflexes zeigen eine zweite Komponente am Fuß des Peaks, mit einer Halbwertsbreite (FWHM) von 0.3° , was auf einen Anteil von Körnern mit einer schlechteren Orientierung hindeutet. Dieses Ergebnis ist ähnlich zu den Ergebnissen, die von auf $Al_2O_3(11\bar{2}0)$ aufgedampften Niob(110)-Schichten berichtet wurden [4][25]. Dort wird diese Form der Rockingkurve und deren Verhalten in Abhängigkeit von der Filmdicke im Rahmen der sog. Krivoglaz-Röntgenstreuungstheorie durch ein Netzwerk von Gitterversetzungen erklärt. Die Epitaxie der Niobschichten wird weiter durch Polfigurmessungen des Nb(200)-Peaks bestätigt (Abb. 3.2). In der Polfigur lassen sich deutlich sechs verschiedene Reflexe unterscheiden, welche den drei äquivalenten *in-plane*-Orientierungen von Nb(110) auf $Al_2O_3(0001)$ zuzuordnen sind, wobei jede der Orientierungen zwei Reflexe bei gegenüberliegenden Winkeln Φ hervorruft. Durch die drei äquivalenten *in-plane*-Orientierungen sollten also, wie beobachtet, sechs Intensitätsmaxima in der Polfigur auftreten. Aus diesen Messungen lässt sich die Epitaxierelation zwischen Substrat und der Niobschicht bestimmen. Man

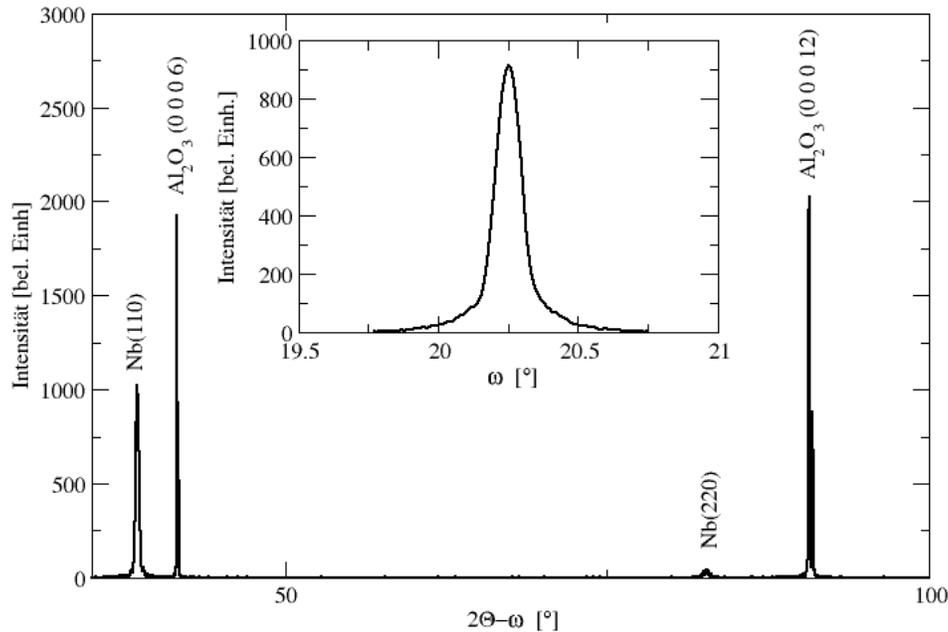


Abbildung 3.1: $2\theta - \omega$ -Scan einer auf $Al_2O_3(0001)$ gewachsenen $Nb(110)$ -Schicht
Inset: Rockingkurve der Schicht

erhält für die Wachstumsrichtung $Nb(110)||Al_2O_3(0001)$ und für die Orientierung in der Ebene $Nb[001]||Al_2O_3[\bar{1}010]$. Die gemessene Orientierung der durch Sputterdeposition auf $Al_2O_3(0001)$ präparierten Niobschichten unterscheidet sich von der Orientierung der aufgedampften Schichten. Bei ähnlicher Temperatur auf c-cut Saphir aufgedampfte Schichten zeigen eine (111)-Orientierung, wogegen für (110)-Schichten ein $Al_2O_3(11\bar{2}0)$ Substrat benutzt werden muss [81][74][7][87][25]. Die bei der Sputterdeposition höhere Teilchenenergie führt offensichtlich zu einer (110)-Orientierung auf c-Achsen-orientierten Saphirsubstraten. Dies stimmt überein mit den Ergebnissen aus [82] wo die $Nb(110)$ -Orientierung auf der $Al_2O_3(0001)$ -Oberfläche beim Aufdampfen bei einer Temperatur von 1273 K oder durch einen nachträglichen Tempersschritt bei einer Temperatur von 1750 K erreicht werden konnte.

Da die Sprungtemperatur für den Übergang in den supraleitenden Zustand von Niob und das Restwiderstandsverhältnis $r = R(300K)/R(10K)$ sehr empfindlich auf Verunreinigungen, vor allem von Sauerstoff, sind, wurden Leitfähigkeitsmessungen an den Schichten im Bereich von 300 K bis 4.2 K durchgeführt. Der daraus bestimmte spezifische Widerstand beträgt bei Raumtemperatur $\rho = 16\mu\Omega cm$ und entspricht damit genau dem Literaturwert.

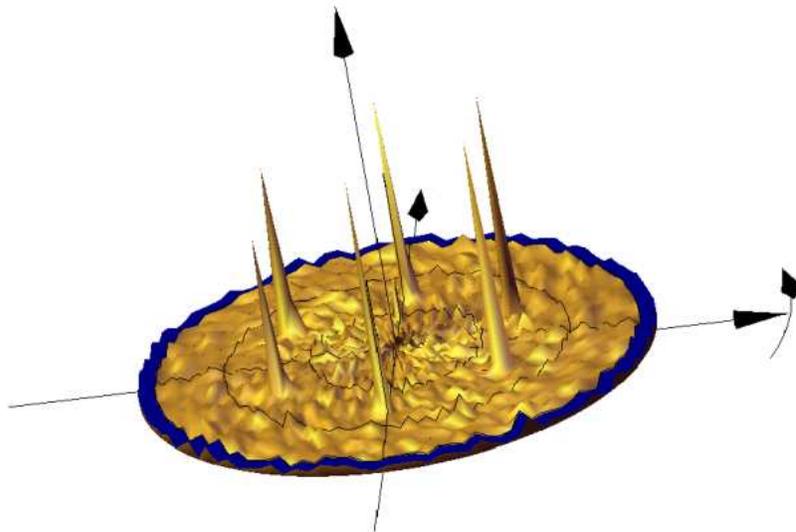


Abbildung 3.2: Polfigurmessung des Nb (200)-Reflexes einer Nb(110)-Schicht.

Die Übergangstemperatur in den supraleitenden Zustand wurde zu 9.26 K bestimmt und das Restwiderstandsverhältnis betrug $r \approx 16-26$. Dies würde einer mittleren freien Weglänge der Elektronen von $l \approx 150$ nm bei $T = 10$ K entsprechen, was auch eine weitere Bestätigung für die exzellente kristalline Qualität und Reinheit der Nb-Schichten ist.

Für die Untersuchung des oberflächennahen Bereiches der Schichten wurden oberflächensensitive Methoden wie XPS, UPS, LEED, STM und STS verwendet. Da die STS-Messungen zu interessanten Ergebnissen führten, sollen sie in einem folgenden Abschnitt gesondert behandelt werden.

Niob ist ein sehr reaktives Metall. Die Oberfläche ist somit sehr empfindlich auf Restgas und es ist nur unter erheblichem Aufwand möglich, wirklich saubere, vor allem sauerstofffreie Oberflächen zu präparieren. Die chemische Zusammensetzung der Oberfläche wurde mit Hilfe von XPS-Messungen der $Nb3d_{3/2}$ - und $Nb3d_{5/2}$ -Rumpfstufen untersucht. Diese zeigen bei einer Oxidation von Nb zu NbO , zu NbO_2 und schließlich zu Nb_2O_3 eine immer größer werdende chemische Verschiebung des Nb3d-Dubletts zu höheren Bindungsenergien. Der Oxidationszustand der Probe kann anhand dieser Signale verfolgt werden. In den meisten Fällen gelang es uns jedoch, saubere Niob-Oberflächen zu präparieren. LEED-Beugungsbilder zeigen eine (1x1)-Rekonstruktion, wobei entsprechend den Röntgenmessungen die drei äquivalenten In-plane-Wachstumsrichtungen zu sehen waren. Das Beugungsbild zeigt folglich drei um 120° gegeneinander gedrehte Beugungsbilder einer bcc-(1x1)-rekonstruierten Oberfläche.

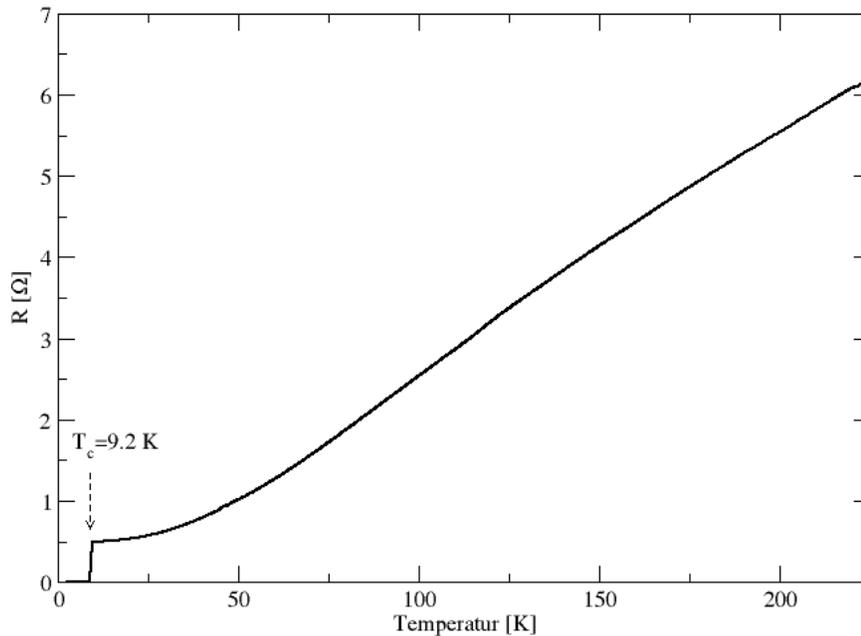


Abbildung 3.3: Temperaturabhängigkeit des Widerstandes einer epitaktischen $Nb(110)$ -Schicht.

Der Übergang in den supraleitenden Zustand bei 9.2 K ist klar zu erkennen.

3.1.2 Tunnelmikroskopie und Spektroskopie auf Nb(110) [40]

Mikroskopie

Wie bereits erwähnt, ist die Nioboberfläche sehr reaktiv. Deshalb sind in der Literatur nur wenige rastertunnelmikroskopische Untersuchungen dieses Metalls bekannt [3]. Der Hauptgrund dafür besteht wohl in der Tatsache, dass saubere Einkristalloberflächen nur unter erheblichem Aufwand, z. B. tempern auf 2573 K [3], präpariert werden können. Hat man eine saubere Oberfläche erhalten, so steht erfahrungsgemäß, selbst bei einem Druck von $1 \cdot 10^{-10}$ mbar, für Experimente ein Zeitfenster von maximal 5 Stunden zur Verfügung, bevor eine sichtbare Degradation der Oberfläche zu beobachten ist. Sinnvolle Messungen sind daher nur schwer möglich. Durch die Präparation der Schichten mittels dc-Magnetron-Sputtern, unter Optimierung der Prozedur in Bezug auf Vermeidung von Verunreinigungen (niedriger Basisdruck der Anlage, hohe Depositionsrate, längeres Vorsputtern), ist es möglich, saubere Nb(110)-Oberflächen herzustellen. In Abb. 3.4 ist eine Topographie einer so präparierten Niobschicht in einem Scanbereich von 200 nm x 200 nm zu sehen. Die Oberfläche zeigt atomar glatte Terrassen von einigen 10 nm Breite, welche

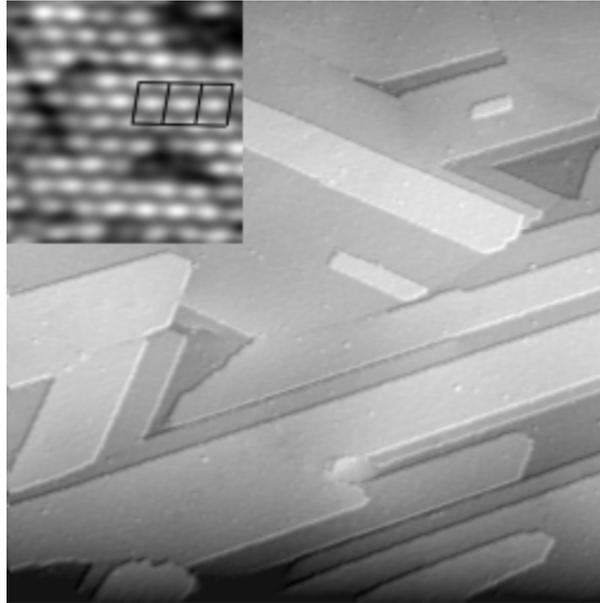


Abbildung 3.4: Topographie einer Nioboberfläche. Scanbereich 200 nm x 200 nm, z-Skala: 2.8 nm:
 Inset: 5.61 nm x 5.79 nm, z-Skala: 0.5 nm

durch meist monoatomare Stufen voneinander getrennt sind. Die absolute Streuung in der Filmdicke kann in etwa aus dem RMS-Wert der Oberflächenrauigkeit abgeschätzt werden und beträgt ± 2 Atomlagen. Die glatten, meist gerade verlaufenden Stufenkanten haben in den meisten Fällen 3 Vorzugsrichtungen, die gegeneinander jeweils um Vielfache von 60 Grad gedreht sind. Dies spiegelt die bereits durch die LEED-Messungen bestimmten drei gegeneinander um 120 Grad gedrehten Orientierungen der einzelnen Körner wider. Ohne abschließendes Tempern bei der Präparation der Schichten weist der Metallfilm eine hohe Anzahl von paarweise auftretenden Schraubenversetzungen auf. Diese können jedoch durch einen längeren Tempersschritt bei einer Temperatur von 1200° C ausgetrieben werden. In Abb. 3.5 ist links eine Topographie einer Nioboberfläche mit einem Scanbereich von 195 nm x 95 nm dargestellt. Es sind atomar glatte Terrassen zu sehen, welche durch monoatomare Stufen voneinander getrennt sind. Die Breite der Terrassen ist ca. 50 nm. Im rechten Teil des Bildes ist ein Histogramm der Höhenwerte des rechten Bildes zu sehen. Man erkennt relativ scharfe Maxima, welche im Monolagenabstand voneinander getrennt sind. Die daraus bestimmte Stufenhöhe beträgt 0.234 nm, was auch für eine Nb(110)-Oberfläche erwartet wird. Innerhalb der Terrassen ist es möglich, atomare Auflösung zu erreichen. Im Inset der Abb. 3.4 ist eine solche Topographie dargestellt. Die Oberfläche zeigt, wie an der enigezeichneten Einheitszelle zu sehen, eine (1x1)-Struktur mit dem wie für eine bcc(110)-Oberfläche zu erwartenden Seitenverhältnis $\frac{1}{\sqrt{2}}$. Die von Bügel et. al. vorhergesagte Kontrastinversion für die Niob(110)-Oberfläche ab einer Energie von 1.3 V konnte jedoch nicht nachgewiesen werden [30].

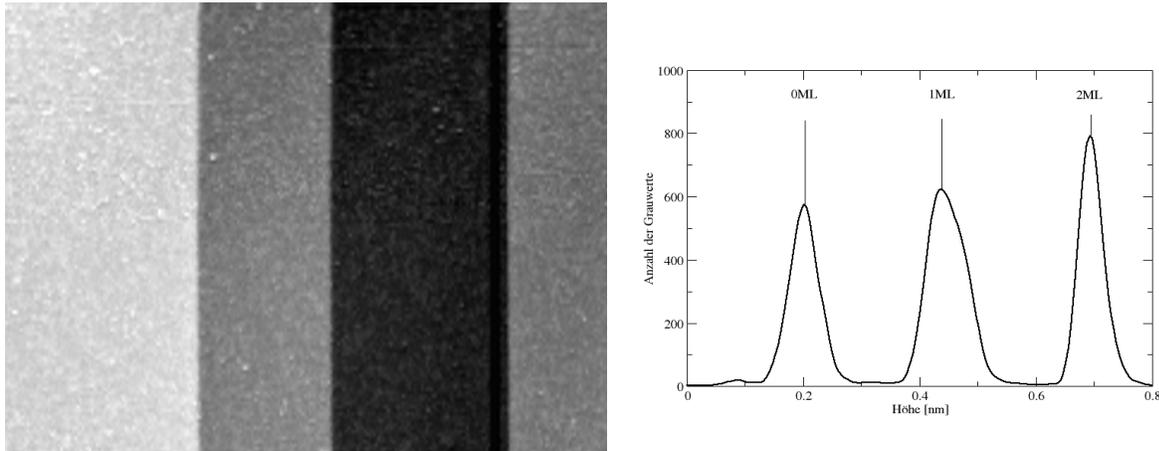


Abbildung 3.5: Links: Topographie einer Nioboberfläche (195 nm x 95 nm, z-Skala: 0.8 nm). Rechts: Histogramm der Höhenverteilungen aus dem linken Bild.

Spektroskopie

Die physikalische Fragestellung welche mittels Rastertunnelspektroskopie auf Nb(110) geklärt werden sollte, war, welchen Anteil die Volumenzustände am Tunnelstrom haben. Fast alle bisher zur STS publizierte Artikel argumentieren auf der Basis von Oberflächenzuständen, welche zu ausgeprägten Maxima in der Zustandsdichte führen. Beispiele hierfür sind die Schockley-artigen Oberflächenzustände auf den (111)-Oberflächen der fcc-Metalle und die Oberflächenzustände auf Si(111). Beiträge von Volumenzuständen zum gemessenen Tunnelspektrum werden z. B. für Halbleiter, Supraleiter und Charge-density-wave-Systeme diskutiert, bei denen die Leitfähigkeit in einem Intervall um 0 V verschwindet. Nach unserem Wissen haben für Metalle bisher nur Kaiser und Jaklewic zwei starke Signaturen in dem gemessenen I-V-Spektrum einer Pd(111)-Oberfläche kritischen Punkten entlang der Λ -Linie in der Volumenbandstruktur zugeordnet [36]. In einer späteren theoretischen Analyse bestätigten Doyen und Drakovka diese Interpretation [21]. Für eine Untersuchung dieser Beiträge der Volumenbandstruktur eignet sich die Niob(110)-Oberfläche in besonderem Maße, da sie eine stark strukturierte Volumenbandstruktur aufweist, welche von d-artigen Zuständen dominiert wird [33]. Viele kritische Punkte der Volumenbandstruktur liegen außerdem in einem der Tunnelspektroskopie zugänglichen Energiebereich, sodass sie mit den Methoden der Tunnelspektroskopie untersucht werden können. Ein weiteres und das wohl gewichtigste Argument für die Wahl der Nb(110)-Oberfläche ist, dass es bisher keine experimentellen Hinweise auf das Vorhandensein von Oberflächenzuständen oder von Oberflächenresonanzen gibt [73][34]. Werden also im Tunnelspektrum der Nb(110)-Oberfläche ausgeprägte Strukturen gemessen, so können diese nur von kritischen Punkten der Volumenbandstruktur herrühren. Um einen Fehler in der Interpretation zu vermeiden, muss allerdings sichergestellt werden, dass die beobachteten Zustände nicht von Zuständen

der Spitze herrühren. Deswegen wurden die Messungen auf insgesamt ca. 40 verschiedenen Proben durchgeführt, wobei auch verschiedene Spitzen und verschiedene Spitzenmaterialien (W, PtIr) verwendet wurden. Ein gemessener Zustand wurde nur dann als echt angesehen, wenn er in einem Großteil der Tunnelspektren mit verschiedenen Proben und mit verschiedenen Spitzen bzw. Spitzenmaterialien auftrat.

Abb. 3.6 zeigt exemplarisch zwei, in einem atomar glatten Bereich der Nb(110)-Oberfläche

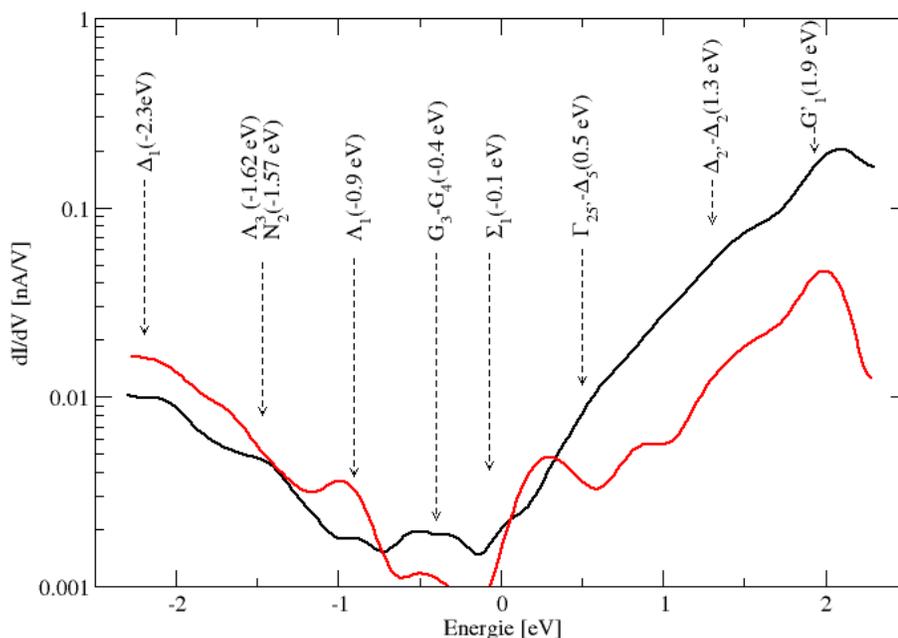


Abbildung 3.6:

I-V-Spektroskopie auf Nb(110) an zwei verschiedenen Stellen der Probe. Die Zuordnungen beobachteter Strukturen zu kritischen Punkten aus der Bandstruktur von Niob sind durch Pfeile gekennzeichnet.

gemessene Tunnelspektren. Insgesamt zeigt der Tunnelstrom eine exponentielle Abhängigkeit von der Tunnelspannung bei beiden Polaritäten. Dies spiegelt eine Reduktion der scheinbaren Barrierenhöhe mit der anwachsenden Tunnelspannung wider. Überlagert auf dieser exponentiellen Abhängigkeit sind einige ausgeprägte Signaturen zu sehen, welche kritischen Punkten der Volumenbandstruktur von Niob zugeordnet werden können. Die Kennzeichnung der Signaturen folgt hierbei der Benennung, wie sie in der Bandstruktur in Abb. 3.8 zu sehen ist. Hierbei ist die Zuordnung nicht eindeutig, da mehr als ein kritischer Punkt im reziproken Gitter zu einer Signatur bei einer bestimmten Energie beitragen kann. Eine Besonderheit der in Abb. 3.6 schwarz dargestellten Kurve ist die oft beobach-

tete Aufspaltung der mit G_3 - G_4 bezeichneten Signatur bei einer Energie von -0.4 eV, um 200 meV. Nach Abb. 3.8 könnte dies die Energiedifferenz zwischen dem G_3 -Bandminimum und dem G_4 -Bandmaximum sein. Das Σ_1 -Bandminimum auf etwa halbem Weg zwischen Γ'_{25} und N'_1 ordnen wir der schmalen Schulter bei ca. 0 eV zu. Die rote Kurve in Abb. 3.6 stellt auch ein auf Niob, allerdings auf einer anderen Probe und mit einer anderen Spitze gemessenes Spektrum dar. Es fällt auf, dass viele Strukturen sowohl eine andere Amplitude als auch eine leicht verschobene (bis zu 200 meV) Position aufweisen. Solche Variationen in der energetischen Lage der Strukturen sind auch zu sehen, wenn die Tunnelspektroskopie mit der gleichen Spitze auf der gleichen Probe an einer anderen Position durchgeführt wird. Misst man allerdings die Spektren an der gleichen Stelle mehrmals hintereinander, so stellt sich heraus, dass diese sehr gut reproduzierbar sind. Aus diesem Grund ordnen wir diese Positionsabhängigkeit der Spektren, d. h. die Variation in den Amplituden und die eventuell vorhandene, leichte energetische Verschiebung einer lokalen Eigenschaft wie z. B. einer ortsabhängigen lokalen Defektconfiguration zu. Um ein Herausmitteln dieser starken lokalen Effekte zu ermöglichen, wurden die Tunnelspektren entlang einer 5 nm langen Linie durchgeführt, wobei an 20 Punkten jeweils 40 Spektren aufgenommen wurden. Anschließend wurden diese 800 Tunnelspektren gemittelt, wobei rein zufällige Strukturen in den Tunnelspektren bei der Mittelung verschwinden sollten. Auch mit dieser Methode konnten fast alle kritischen Punkte der Volumenbandstruktur von Niob in den Spektren identifiziert und zugeordnet werden.

Der Einfluss der elektronischen Struktur der Spitze scheint hierbei eine mindere Rolle zu spielen, wird aber in manchen Spektren beobachtet (so ordnen wir die Struktur bei einer Energie von 1 eV in dem roten Spektrum der Abb. 3.6 einem Zustand der Spitze zu). Nichtsdestotrotz können meist alle kritischen Punkte in den Spektren identifiziert und zugeordnet werden.

Der der STS zugängliche Bereich und damit der Energiebereich in dem eine Zuordnung der kritischen Punkte möglich ist, kann durch die z-V-Spektroskopie erweitert werden. Dazu wurde auf den Proben diese Spektroskopie im Energiebereich von -10 eV bis +10 eV durchgeführt. Im Bereich von -3 eV bis +3 eV sind diese z-V-Spektren ziemlich ungenau, da die schwachen Variationen in der $LDOS_{IV}$ (vgl. Abb. 3.6) nur zu sehr kleinen Änderungen in der Steigung der z-V-Kurven führen. In Abb. 3.7 ist eine $LDOS_{zV}$ -Kurve, welche aus dem z-V-Spektrum berechnet wurde, zu sehen. In etwa 50% der Spektren wurde bei ca. -3 eV ein schwaches Maximum in der $LDOS_{zV}$ beobachtet, welches wir dem G_1 -Bandmaximum zuordnen, das auf dem halben Weg von N_4 nach H_{12} liegt. Auffällig sind die ausgeprägten Maxima im Spektrum bei Energien von -5 eV und +4.0 eV. Ersterer fällt mit der Energie des Γ_1 -Punktes zusammen, welcher in der Zustandsdichte eher einen s-artigen Bandansatz und kein ausgeprägtes Maximum zeigen sollte [33]. Das zweite Maximum fällt energetisch mit der D_2 -Linie zusammen, welche den N_4 - und den P_3 -Punkt verbindet und fast keine Dispersion zeigt. In der Zustandsdichte von Niob führt diese Linie zu der stärksten Struktur bei +4 eV [33]. Dass es sich bei der Struktur in dem gemessenen Spektrum um einen Feldzustand handelt, kann mit folgenden Argumenten ausgeschlossen werden: Nb(110) hat praktisch dieselbe Austrittsarbeit Φ wie Mo(110) (4.87 eV und 4.97 eV). Für Mo wurde mittels inverser Photoelektronenspektroskopie der Feldzustand mit der Quantenzahl $n=1$

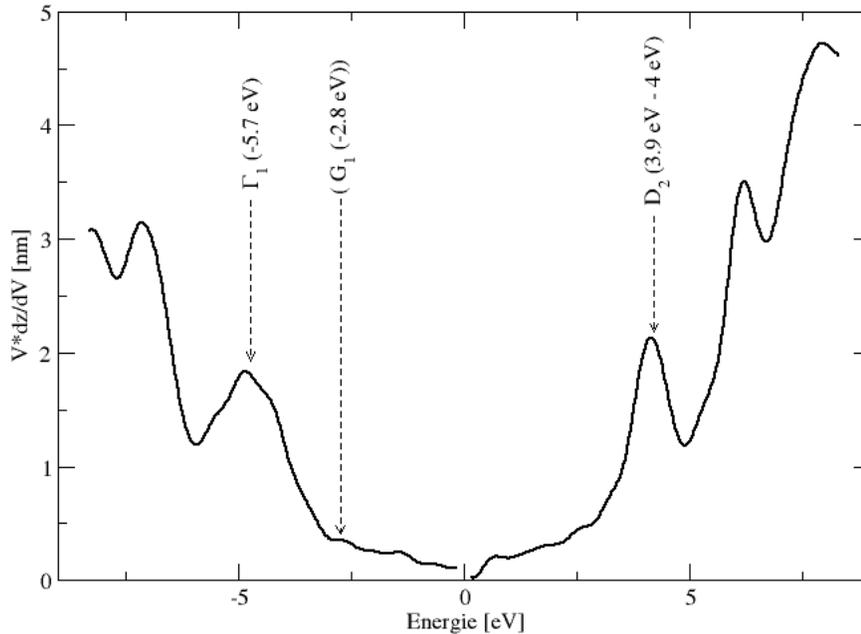


Abbildung 3.7: z-V-Charakteristik auf einer Terrasse einer Nb(110)-Oberfläche im Energiebereich von -9 V bis 9 V. Die Zuordnungen beobachteter Signaturen zu kritischen Punkten der Niob-Bandstruktur sind durch Pfeile markiert.

bei einer Energie von 4.6 eV gemessen, wogegen er sich, wenn er mit dem STM vermessen wird, wegen des anliegenden elektrischen Feldes zu einer höheren Energie hin verschoben wird (5.2 eV) [35]. In Bezug auf die z-V-Spektroskopie auf Niob bedeutet dies, dass der Feldzustand erst ab einer Energie von größer als 5 eV zu erwarten ist. Dies bedeutet, dass es sich bei der Struktur bei +4 eV nicht um einen solchen Feldzustand der Nb(110)-Oberfläche handeln kann. Außerdem wurde eine Niobprobe mit einem Monolayer Silber bedeckt, welches eine um vieles niedrigere Austrittsarbeit von 4.5 eV besitzt. Deswegen sollte ein Feldzustand, dessen Energie im Wesentlichen von geometrischen Faktoren, die hier unverändert waren, und von der Austrittsarbeit abhängt, bei niedrigeren Energien auftreten. Es zeigte sich allerdings, dass die Maxima bei der Energie von +4.0 eV und -5.7 eV verschwanden und stattdessen eine starke Signatur bei 4.6 eV auftauchte, bei der es sich höchstwahrscheinlich um den Feldzustand handelt. Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, dass es sich bei den beobachteten Strukturen um Signaturen aus der Bandstruktur von Niob handelt.

Die Maxima oberhalb von 5 eV und unterhalb von -6 eV sind Feldzustände, d. h. Vakuumzustände in der dreieckigen Potenzialbarriere zwischen Spitze und Probe. Dies kann gezeigt

Für eine quantitative Analyse müssen die gemessenen Spektren mit den theoretisch berechneten verglichen werden. Da die aus der I-V-Spektroskopie bestimmte Zustandsdichte aufgrund der energetischen Abhängigkeit des Transmissionskoeffizienten einen annähernd exponentiellen Hintergrund zeigt, wird vorzugsweise die normierte Leitfähigkeit $LDOS_{norm} = \frac{V}{I} \frac{dI}{dV}$ als ein Maß für die lokale Zustandsdichte genommen. Die theoretische Kurve stellt die auf ein Atom projizierte Zustandsdichte PDOS dar, welche mit Hilfe des *Green-Codes* berechnet wurde. Es fällt auf, dass fast alle Maxima in der theoretisch berechneten Zustandsdichte eine entsprechende Struktur in der gemessenen Zustandsdichte haben, allerdings verschiedene Amplituden aufweisen. Ein Unterschied wird nur bei zwei Punkten, dem Δ_1 - (Theorie: -2.5 eV, Messung: -2.2 eV) und der G'_1 -Signatur bei +1.9 eV, die in den Tunnelspektren nicht auftaucht, gefunden. Allerdings weisen z. B. Photoelektronenspektroskopie-Experimente der Δ_1 -Signatur eine Energie von -2.2 eV zu, was exzellent mit unseren Messungen übereinstimmt. Dies weist auf gewisse Schwächen der Berechnungsmethode speziell bei höheren Bindungsenergien hin.

Abgesehen von der überraschend guten Übereinstimmung in der energetischen Lage der kritischen Punkte sind sehr große Unterschiede in den relativen Amplituden der gemessenen und der gerechneten Zustandsdichte zu sehen. Eine mögliche Erklärung läge darin, dem Tunnelmatrixelement eine Gewichtung der Zustände entweder aufgrund von Symmetrieeigenschaften oder der Lage im reziproken Raum zuzuschreiben: Bis hier wurde die gesamte Brillouinzone betrachtet, um die experimentellen Daten zu erklären, wobei keinerlei Einschränkungen in Bezug auf die Richtungen im reziproken Raum gemacht wurden. Bei tunnelspektroskopischen Messungen würde man allerdings erwarten, dass die Elektronen in einem schmalen Kegel in die Probe injiziert werden. Aus der ballistischen Elektronen-Emissionsmikroskopie ist z. B. bekannt, dass der Öffnungswinkel eines solchen Injektionskegels ca. 20 Grad beträgt. Regionen des reziproken Raumes, die außerhalb dieses Injektionskegels liegen, sollten einen weitaus geringeren Beitrag zur gemessenen Zustandsdichte leisten. In unseren Experimenten wurden jedoch drei klare Signaturen in Δ -Richtung beobachtet, die im Winkel von 45 Grad zur Oberflächennormalen liegen und im Vergleich zu den Σ -, G - und Λ -Signaturen, nicht wesentlich reduziert zu sein scheinen. Dies impliziert, dass die tunnelnden Elektronen einem zusätzlichen Streuprozess unterliegen, welcher vermutlich mit Defekten oder mit Phononen stattfindet. Diese Effekte zu berücksichtigen liegt jedoch derzeit außerhalb der experimentellen Möglichkeiten und würde weitergehende Berechnungen erfordern.

Die Messungen lassen sich jedoch gut mit Photoemissionsmessungen auf der Niob(110)-Oberfläche vergleichen. Die signifikante Diskrepanz stellt das Σ_1 -Band dar. Bei den PES-Messungen wird das Bandminimum des Σ_1 -Bandes bei -0.4 eV gemessen, wogegen es in unseren Messungen einer Struktur bei 0 eV zugeordnet wird. Einen anderen, weniger großen Unterschied stellt die N_2 -Signatur dar, die bei PES-Messungen als eine Schulter des Σ_1 -Peaks bei einer Energie von -1.2 eV gemessen wird, wogegen sie in den STS-Messungen bei einer Energie von -1.5 eV auftritt. Diese Signatur könnte allerdings auch dem Λ_3 -Punkt zugeordnet werden. Während bei PES-Messungen die Dispersionsrelation der Elektronen in definierten Richtungen gemessen und Auswahlregeln für optische Übergänge eine Rolle spielen, ist dies bei STS-Messungen nicht der Fall. Der Tunnelspektroskopie ist es

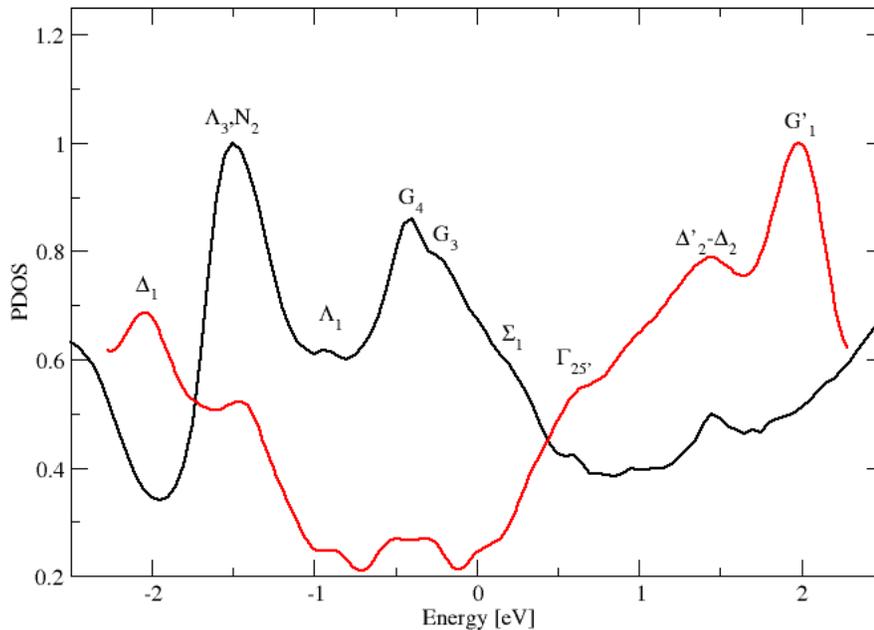


Abbildung 3.9: Vergleich von gemessener Zustandsdichte (rot) mit der gerechneten projizierten Zustandsdichte PDOS (schwarz).

offensichtlich möglich mehr kritische Punkte in der Brillouinzone zu erfassen, sie liefert aber keine Information über die Richtungsabhängigkeit oder die Symmetrie der Zustände. Inverse Photoelektronenspektroskopie an Nb(110) wird unseres Wissens nur in einer Publikation behandelt. Bei diesen Messungen wurden das Σ_1 - und das Σ_4 -Band aufgelöst. Hier wurde das Σ_1 -Bandminimum einer Energie von +0.1 eV zugeordnet, während das Σ_4 -Band in einem der STS nur schlecht zugänglichen Bereich liegt.

Nach Aufbau des Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskops wurden analoge Messungen bei tiefen Temperaturen durchgeführt. Das Resultat der Tieftemperaturmessungen war, dass in den Tunnelspektren im Wesentlichen die gleichen Signaturen zu sehen sind. Der einzige Unterschied lag, wie zu erwarten, in der Linienbreite der Signaturen. So betrug bei den Raumtemperaturmessungen die Linienbreite der meisten beobachteten Signaturen 200 meV - 250 meV welche weit über der durch die Messung minimal detektierbaren Linienbreite liegt und sich gut mit der durch Photoemissionsmessungen ermittelten Linienbreite vergleicht. Bei den Tieftemperaturmessungen dagegen lag die Linienbreite erwartungsgemäß niedriger.

3.2 Niob(100)

3.2.1 Präparation und Charakterisierung

Die epitaktischen Nb(100)-Schichten wurden genau so präpariert, wie die epitaktischen Nb(110)-Schichten, wobei als Substrat Saphir der Orientierung (1 $\bar{1}$ 02) verwendet wurde. Dieser wurde jeweils für 5 Min. in Aceton, Ethanol und demineralisiertem Wasser im Ultraschallbad gereinigt und anschließend für ca. 1.5 h bei einer Temperatur von 1373 K an Luft getempert. Nach Einbringen der Substrate in die Vakuumkammer wurden diese für ca. 1 h bei einer Temperatur von ca. 973 K ausgegast. Anschließend wurden sie auf die Präparationstemperatur von 1173 K gebracht. Nach einem Vorsputtern des Targets für 10 Min. wurden die Nb(100)-Schichten analog zu den Nb(110)-Schichten durch DC-Magnetron-Sputtern eines Niobtargets bei einer Spannung von 360 V mit Argon bei einem Druck von $p_{Ar} = 5 \cdot 10^{-3}$ mbar hergestellt.

Röntgenmessungen an diesen Schichten zeigten neben den Substrat-Peaks eine klare (100)-Orientierung der Filme. Um die kristalline Qualität der Schichten beurteilen zu können, wurden Rocking-Scans des Nb(200)-Peaks durchgeführt. Diese Rockingkurven zeigten eine Halbwertsbreite von 0.3°, was deutlich schlechter ist als die 0.1° für die Nb(110)-Filme. Da allerdings der Fehlschnitt der verwendeten Substrate nicht bekannt war, lässt sich daraus keine allgemeine Aussage ableiten. Durch die Aufnahme von Polfiguren eines Niob- und eines Substrat-Peaks ließen sich analog zu den Nb(110)-Schichten die relativen In-plane-Orientierungen der beiden zueinander ermitteln. Die Epitaxierelation für auf $Al_2O_3(1\bar{1}02)$ gewachsene Nb(100)-Schichten lautet demnach $Al_2O_3(1\bar{1}02)||Nb(100)$ und $Al_2O_3[0001]||Nb[111]$. Trotz der vergleichsweise schlechten kristallinen Qualität der Filme weist die Oberfläche noch eine ausreichend gute Morphologie auf, um darauf problemlos tunnelspektroskopische Messungen durchführen zu können. Wie bei den (110)-Schichten wurde die Kristallinität und die chemische Zusammensetzung der Oberfläche durch LEED-, UPS- und XPS-Messungen kontrolliert.

3.2.2 Tunnelmikroskopie und Tunnelspektroskopie auf Nb(100)

In Abb. 3.10 ist eine Topographie der (100)-Oberfläche direkt nach Präparation der Schicht in einem Scan-Bereich von 150 nm x 150 nm dargestellt. Man erkennt ausgedehnte atomar glatte Terrassen mit einer Breite zwischen 10 nm - 20 nm, welche durch Stufen voneinander getrennt sind. Das Histogramm der Höhenwerte von Abb. 3.10 liefert eine mittlere Stufenhöhe von 0.34 nm, was einer Doppelstufe entsprechen würde. Trotz mehrerer Versuche gelang es allerdings nicht, auf einer sauberen Niob(100)-Oberfläche atomare Auflösung zu erzielen.

In den Fällen, in denen der Basisdruck der Kammer nicht unterhalb der zur Präparation von sauberen Niobschichten erforderlichen $1 \cdot 10^{-9}$ mbar lag, wurden auf den Niobschichten verschiedene sauerstoffinduzierte Oberflächenrekonstruktionen beobachtet. Diese sauerstoffinduzierten Oberflächenrekonstruktionen sind in der Literatur bekannt und wurden intensiv in Abhängigkeit von der Sauerstoffbeladung untersucht [3].

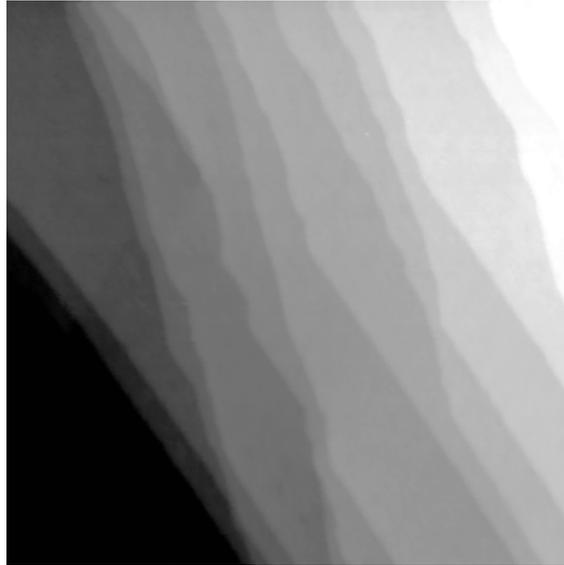


Abbildung 3.10: Topographie einer (100)-orientierten Nioboberfläche (Scanbereich: 150 nm x 150 nm, z-Skala: 5.7 nm).

Analog zur Tunnelspektroskopie auf Nb(110) wurde auch auf der Nb(100)-Oberfläche Tunnelspektroskopie durchgeführt. Dazu wurde die Regelschleife des Rastertunnelmikroskops für die Dauer der Spektroskopie unterbrochen. Anschließend wurde wiederholt eine Spannungsrampe durchgeföhrt und dabei der Strom gemessen. Die aufgenommenen Spektren wurden nach der Messung gemittelt und numerisch differenziert, wodurch eine statistische Beurteilung der Qualität der Spektren möglich ist. In Abb. 3.11 ist ein auf einer sauberen Niob(100)-Terrasse aufgenommenes und differenziertes Tunnelspektrum zu sehen, welches die Zustandsdichte der Probe am Ort der Spitze zeigen sollte. Die Einzelmessungen waren hierbei sehr gut reproduzierbar und der Fehler des Mittels lag unter 1%. In dem Spektrum sind mehrere ausgeprägte Strukturen zu sehen, welche lokal sehr gut reproduzierbar sind. Föhrt man jedoch die gleiche Spektroskopie an einer anderen Stelle der Probe durch, so kann es sein, dass sich die relativen Amplituden der Strukturen ändern, bzw. sich die energetische Lage der Strukturen um bis zu 100 meV verschiebt. Allerdings wurden diese Strukturen auf vielen (ca. 10) Proben und auch mit verschiedenen Spitzen gefunden, sodass sie eindeutig der Probe zugeordnet werden können.

Analog zur Tunnelspektroskopie auf der Niob(110)-Oberfläche wurde nun versucht, diese Strukturen kritischen Punkten der Volumenbandstruktur von Niob anhand ihrer energetischen Lage zuzuordnen. Diese Zuordnung ist in Abb. 3.11 durch die gestrichelten Linien zusammen mit der Bezeichnung des jeweiligen kritischen Punktes in der Volumenbandstruktur von Niob dargestellt. Man erkennt, dass die energetischen Positionen der Peaks in den Spektren sehr gut mit der energetischen Lage einiger kritischer Punkte in der Volumenbandstruktur von Niob übereinstimmen. Allerdings gibt es in diesem Energiebereich auf der Nb(100)-Oberfläche auch einige Oberflächenzustände. Eine Unterscheidung, ob nun eine gewisse Struktur der gemessenen Zustandsdichte einem Oberflächenzustand oder ei-

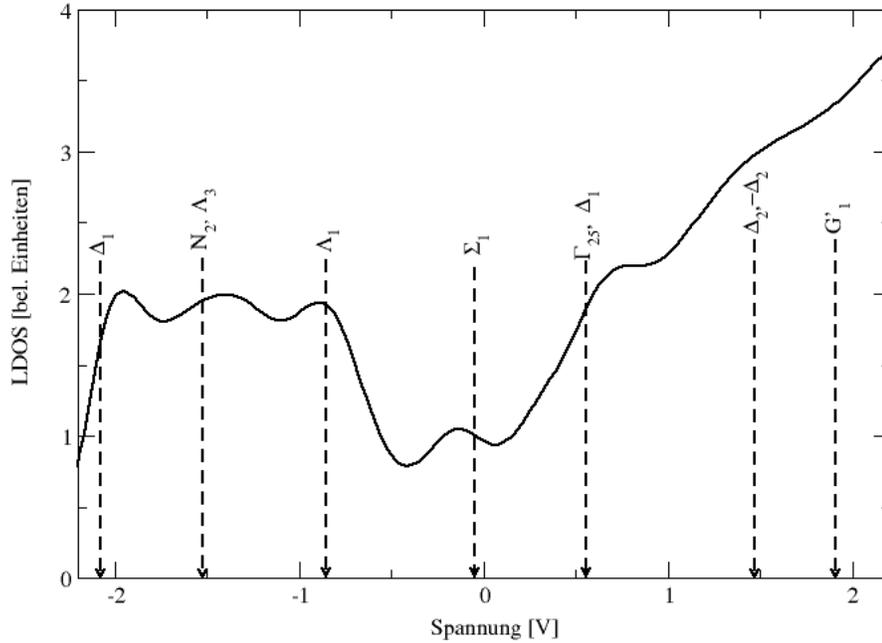


Abbildung 3.11: Differenziertes I-V-Spektrum in einer Terrasse der Nb(100)-Oberfläche

nem kritischen Punkt aus der Volumenbandstruktur zuzuordnen ist, ist schwierig. Ob ein jeweiliger Peak von einem Oberflächenzustand oder von einem Extrema in der Volumenbandstruktur zustande kommt, wurde dadurch überprüft, indem die Tunnelspektren auch auf einer mit Sauerstoff beladenen Oberfläche gemessen wurden. Dies sollte zu einer Unterdrückung der Oberflächenzustände führen. Die Strukturen waren aber auch dort zu sehen. Es ist sehr wahrscheinlich, dass diese nicht von Oberflächenzuständen herrühren und sie werden deshalb im Folgenden im Rahmen der Volumenbandstruktur diskutiert.

Bei positiven Energien ist bei einer Energie von ca. 1.45 eV eine Schulter im Tunnelspektrum zu sehen. Diese Struktur kann in der Volumenbandstruktur von Niob dem Δ'_2 -Punkt bzw. dem Δ_2 -Punkt zugeordnet werden. Bei ca. 0.6 eV ist eine Struktur zu erkennen, welche dem $\Gamma_{25'}$ zugeordnet werden kann. Bei negativen Energien ist bei ca. -0.25 eV unterhalb der Fermienergie ein lokales Maxima zu erkennen. Dieses ordnen wir dem Σ_1 -Bandminimum zu. Die auf der Nb(110)-Oberfläche gemessenen G_3 - und G_4 -Punkte konnten auf der Nb(100)-Oberfläche nur in wenigen Fällen beobachtet werden. Die Signatur bei -0.85 eV fällt mit der energetischen Lage des Λ_1 -Bandminimums zusammen. Bei der Struktur bei -1.5 eV könnte es sich entweder um das N_2 -Bandminimum oder das Λ_3 -Maximum handeln. Die schließlich letzte Struktur bei einer Energie von ca. -2 eV ordnen wir dem Δ_1 -Bandmaximum zu.

In Abb. 3.12 ist eine $LDOS_{zV}$ gezeigt, welche auf der Nb(100)-Oberfläche gemessen wur-

de. Dazu wurde bei aktiver Regelschleife die Spannung im Bereich zwischen ca. 1 V und 10 V variiert und das z-Signal aufgezeichnet. Da die Regelschleife während der gesamten Messung aktiv ist, müssen die beiden Polaritäten der Spannung separat gemessen werden. Anschließend wurde die gemessene z-V-Charakteristik differenziert und mit der jeweiligen Spannung multipliziert. Damit stellt die Kurve ein Maß für die Zustandsdichte der Probe dar. In dem Bereich von ca. ± 3 eV bis ± 6 eV, in dem es möglich ist aus der

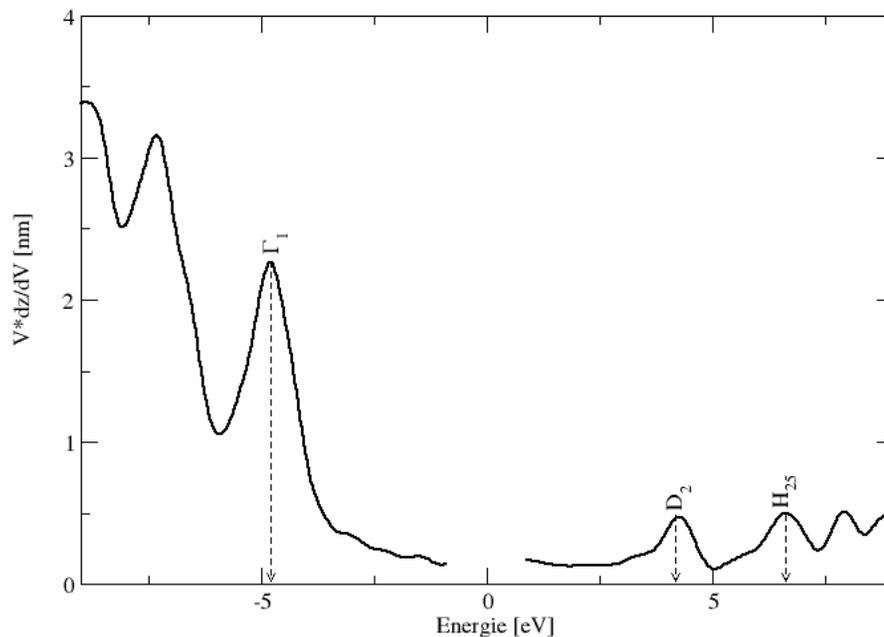


Abbildung 3.12: Differenziertes z-V-Spektrum in einer Terrasse der Nb(100)-Oberfläche

z-V-Spektroskopie zuverlässige Aussagen über die Bandstruktur zu erhalten, ist in dem gemessenen Spektrum im Wesentlichen nur eine Struktur bei einer Energie von +4 eV zu sehen. Diese wird wieder der D_2 -Linie zugeordnet. Die Struktur bei der Energie von -6 eV stimmt in der Energie zwar mit dem Γ_1 -Punkt überein, liegt aber bei einer Energie, bei der die Struktur auch von einer Feldemissionsresonanz herrühren könnte. Die bei noch höheren Spannungen auftretenden Signaturen können nur Feldzustände sein. Deswegen wird nur die bei +4 eV auftretende, aus der z-V-Spektroskopie gewonnene Struktur der Volumenbandstruktur zugeordnet.

3.3 Vergleich der Tunnelspektren von Niob(110) und -(100)

Die Fragestellung, welche die vergleichende Spektroskopie auf der Niob(110)- und der Niob(100)-Oberfläche motivierte, war, ob und wie die Emissionscharakteristik der Spitze einen Einfluss auf das gemessene Tunnelspektrum hat. Wird der Ort der tunnelnden Elektronen durch eine scharfe Tunnelspitze ($\Delta x \approx 0.1$ nm) entsprechend einem Viertel eines Gitterparameters von z. B. Gold festgelegt, so würde sich aufgrund der Heisenbergschen Unschärferelation eine Unschärfe im reziproken Raum von $\Delta k_{\parallel} \approx k_{Br}/\pi$ ergeben, wobei mit k_{Br} die Wellenzahl am Brillouinonenrand ist. Somit wären beim Tunneln z. B. auf Niob(110) alle Zustände, die in einem Zylinder mit Radius k_{Br}/π um k_{\perp} liegen, verfügbar. Für die Spektroskopie auf der fcc(111)-Oberfläche von Edelmetallen bedeutet diese Bedingung z. B., dass der Oberflächenzustand zu positiven Energien hin aussterben muß, wie es in der I-V-Charakteristik in Abb. 2.7 auch zu sehen ist (Γ -dominiertes Tunneln). Aus diesem Aussterben bei einer Energie von ca. 0.3 eV lässt sich ein Δk_{\parallel} von $\approx 2 \cdot 10^9 m^{-1}$ und daraus ein Δx von ≈ 0.25 nm abschätzen. Eine weitere Abschätzung für die Emissionscharakteristik der Spitze lässt sich aus BEEM-Experimenten gewinnen, bei denen ein Öffnungswinkel der Emissionskeule von ca. 20 Grad festgestellt wurde, der allerdings etwas vom Abstand zwischen Spitze und Probe abhängt. Betrachtet man nun die Brillouinzone eines bcc-Gitters, so stellt man fest, dass z. B. die Γ - H -Linie ([100]-Richtung) relativ zur Γ - N -Richtung unter 45 Grad liegt. Würde nun in der Tunnelspektroskopie eine Gewichtung aufgrund der Emissionscharakteristik der Spitze stattfinden, so würden bei verschiedenen Orientierungen der Oberfläche ((110) und (100)) mit der Tunnelspektroskopie verschiedene kritische Punkte der Volumenbandstruktur erreicht und gemessen werden.

In Abb. 3.13 ist nun der direkte Vergleich der auf (100)- und (110)-orientierten Oberflächen gemessenen Tunnelspektren dargestellt. Der Vergleich der gemessenen Zustandsdichten ($LDOS_{IV}$) zeigt, dass bei der Tunnelspektroskopie die grobe Form der gemessenen Spektren auf beiden Kristalloberflächen vergleichbar ist.

Der direkte Vergleich der z-V-Spektroskopie zeigt, wie in Abb. 3.14 eindeutig zu sehen ist, dass die z-V-Spektroskopie auf den verschiedenen Oberflächen die gleichen Spektren liefert und somit auch mit dieser Methode keine Information über die Emissionscharakteristik der Spitze gewonnen werden kann. Daraus muss geschlossen werden, dass zumindest bei Raumtemperatur ein anderer Mechanismus für das Auftreten der vielen kritischen Punkte in der gemessenen Zustandsdichte verantwortlich sein muss. Dieses Erreichen fast aller Punkte in der Brillouinzone ließe sich durch eine Streuung der Elektronen nach dem Tunneln an lokalen Defekten oder durch eine Streuung mit Phononen erklären. Um diese Vermutung zu überprüfen, würde es allerdings weitergehende theoretische Berechnungen erfordern, die leider außerhalb unserer Möglichkeiten liegen.

Da unseres Wissens nach noch nie eine so detaillierte Analyse von STS-Messungen auf einer Metalloberfläche und die Rückführung der einzelnen beobachteten Strukturen auf Bandstruktureffekte durchgeführt wurde, wurden zusätzliche Messungen auch auf anderen Materialien (Silber, Nickel) durchgeführt. Die Rastertunnelspektroskopie auf einer Ag(111)-

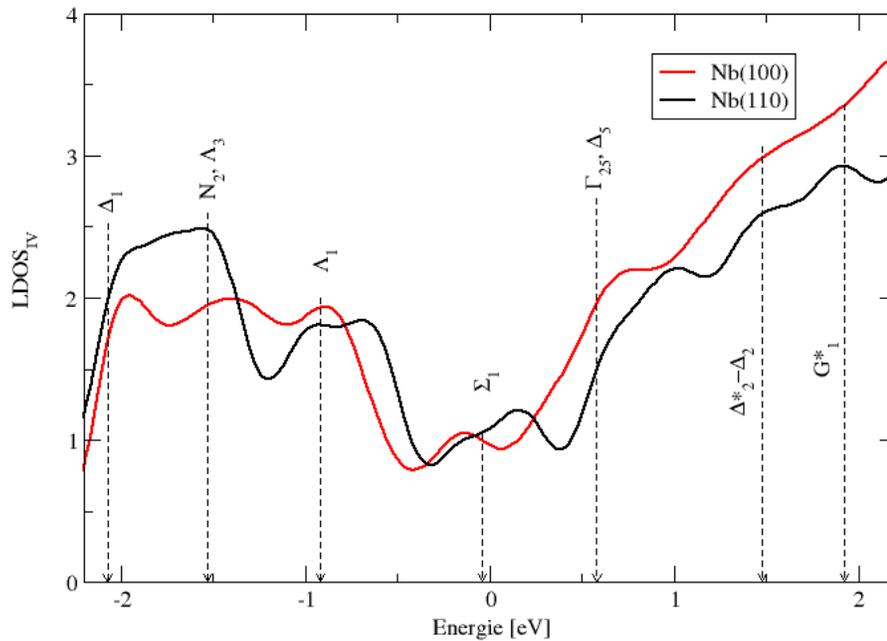


Abbildung 3.13: Vergleich der I-V-Spektren von Niob(110) (schwarz) und Niob(100) (rot).

Oberfläche zeigt wie erwartet den Einsatz des Schockley-artigen Oberflächenzustandes bei einer Energie von -70 meV. Für Energien größer als -0.5 eV zeigt sich eine reduzierte Zustandsdichte (L-Gap). Der wichtigste Punkt ist allerdings, dass außer dem Oberflächenzustand keine weiteren signifikanten Strukturen zu beobachten waren. Diese Messungen wurden mit der gleichen Spitze wie die Messungen auf der Nioboberfläche durchgeführt. Eine Rückführung der auf der Nioboberfläche beobachteten Zustände auf Spitzenzustände ist damit ausgeschlossen.

Weitere Hinweise auf den Beitrag von Volumenzuständen zu Tunnelspektren wurden durch Spektroskopie auf einer epitaktisch gewachsenen Ni(111)-Schicht auf Au(111) erhalten. Ni wurde deswegen ausgewählt, da es ähnlich wie Niob eine reich strukturierte Bandstruktur in der Nähe der Fermienergie besitzt. Für Nickel wurden im Wesentlichen zwei starke Signaturen erwartet. Eine für den Spin aufgespaltenen kritischen Punkt L_3 bei einer Energie von -0.6 eV (Z_2 bei -0.4 eV) für die Majoritätsträger und eine Struktur bei +0.2 eV (+0.4 eV) für die Majoritätsträger. Diese beiden Signaturen wurden auch in der experimentellen Zustandsdichte neben einer schwächeren W_1 - Λ_3 - Σ_1 -Signatur gemessen. Hierbei ist wichtig anzumerken, dass diese beiden Experimente mit der gleichen Spitze durchgeführt wurden, mit der auch die Tunnelspektren auf Niob(110) gemessen wurden.

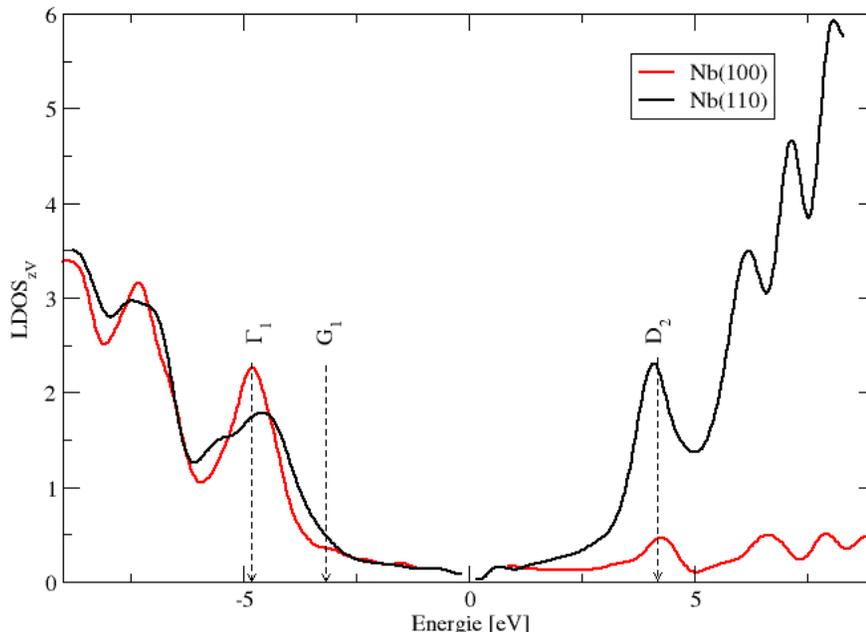


Abbildung 3.14: Vergleich der z-V-Spektren von Niob(110) (schwarz) und Niob(100) (rot).

3.4 Niob als Substrat zum Wachstum von Metallschichten

Niobschichten sind leicht herzustellen und eignen sich hervorragend als Substrate bzw. Bufferlayer zum heteroepitaktischen Wachstum verschiedenster Metalle [56][75][41]. So ist es z. B. möglich, unter Verwendung eines Niob-Bufferlayers epitaktische Goldfilme mit sensationeller kristalliner Qualität zu präparieren, welche selbst bei geringen Schichtdicken (bis ca. 2 nm) noch makroskopisch leitfähig sind. In leicht modifizierter Form lässt sich dieses Rezept auch auf Silberfilme übertragen. In den folgenden Kapiteln wurde versucht, einige Materialien auf epitaktisch gewachsenen Niobschichten aufzuwachsen und anschließend wurden sie auf ihre Tauglichkeit als Systeme für STM-Messungen hin untersucht.

In einem ersten Experiment wurde versucht, bei erhöhten Substrattemperaturen eine dünne epitaktische Aluminiumschicht auf die Nioboberfläche zu präparieren, die in einem anschließenden Schritt zu einer Tunnelbarriere aus Al_2O_3 oxidiert werden sollte. Es stellte sich allerdings heraus, dass Aluminium bei erhöhten Temperaturen auf der Niobschicht ein ausgeprägtes Inselwachstum zeigt, was letztendlich zu nicht geschlossenen Tunnelbarrieren führen würde. Für die nachfolgenden Experimente mit den Nanoteilchen wären sie ungeeignet. Deshalb wurde bei der Präparation einer ultradünnen Isolatorschicht eine andere

Präparationsroute verfolgt. Von der Auswahl der Materialien, die versucht wurden epitaktisch auf Nb(110) aufzuwachsen, lassen sich die weiteren Experimente grob in 3 Klassen unterteilen: Al für Al_2O_3 , das Wachstum von Edelmetallen auf Niob und das Wachstum von magnetischen Materialien auf Niob.

Das System Gold auf Niob wurde von Gerd Kästle in der MBE der Abteilung Festkörperphysik nach einem von ihm entwickelten Rezept gewachsen. Diese Filme sind für STM-Untersuchungen dahingehend interessant, da sie sogar bei sehr geringen Schichtdicken (bis zu 2 nm) vollständig geschlossen und leitfähig bleiben. Aufgrund ihrer in einer Richtung stark eingeschränkten Dimension sollten sich an ihnen Quantum-Size-Effekte nachweisen lassen.

Da die Gitterkonstanten von Silber und Gold annähernd gleich sind, wurde versucht, einen Silberfilm auf eine Nb(110)-Schicht unter ähnlichen Bedingungen wie das Gold durch thermisches Verdampfen im UHV-Cluster aufzuwachsen. Diese Filme zeigten bei niedriger Bedeckung ein Inselwachstum, bildeten aber bei höheren Schichtdicken geschlossene Filme mit großen Terrassen.

Das spinpolarisierte Tunneln mit dem Rastertunnelmikroskop ist eine Technik, die es erlaubt, die magnetische Struktur von Proben bis hin zur atomaren Skala zu untersuchen. Durch das Bedampfen einer geätzten Wolframspitze mit magnetischen Materialien ist es möglich, je nach gewähltem Material bzw. auf der Spitze deponierter Schichtdicke einen spinpolarisierten Tunnelstrom zu erhalten, der entweder sensitiv auf die magnetische Komponente in der Probenebene oder senkrecht zur Probenebene ist. Da diese Technik der magnetischen Kontrastbildung mithilfe des Rastertunnelmikroskops langfristig zu den experimentellen Möglichkeiten mit unserem STM gehören sollte, wurde in einem ersten Vorexperiment versucht, magnetische Schichten von guter Qualität zu wachsen. Die Materialien Chrom und Eisen wurden gewählt, da es aus der Literatur Anhaltspunkte für das epitaktische Wachstum dieser Schichten auf Niob gab [80][75].

3.4.1 Das Wachstum von Aluminium auf Niob

Vor der Oxidation der dünnen Aluminiumschicht zu Al_2O_3 wurde zuerst das Wachstumsverhalten von dünnen Aluminiumschichten auf dem Substrat Nb(110) in Abhängigkeit von der Wachstumstemperatur untersucht. Dazu wurde jeweils eine jungfräuliche Niobschicht nach dem zuvor beschriebenen Rezept hergestellt. Anschließend wurde jeweils ca. 1 nm Aluminium mithilfe eines Elektronenstrahlverdampfers bei einer niedrigen Rate von $0.1 \frac{nm}{min}$ und bei verschiedenen Temperaturen (Raumtemperatur (RT), 373 K, 493 K und 693 K) aufgedampft. Die gewachsenen Schichten wurden anschließend mithilfe des Rastertunnelmikroskops auf ihre Morphologie hin untersucht. In Abb. 3.15 ist das zusammengefasste Resultat des Experiments zu sehen.

Die bei Raumtemperatur gewachsenen Schichten scheinen eine polykristalline Struktur mit Korngrößen von ca. 3 nm zu besitzen und die Nioboberfläche ist durch das Aluminium vollständig bedeckt. Dies zeigt sich dadurch, dass nach der anschließenden Oxidation in XPS-Spektren kein Nioboxid zu sehen war.

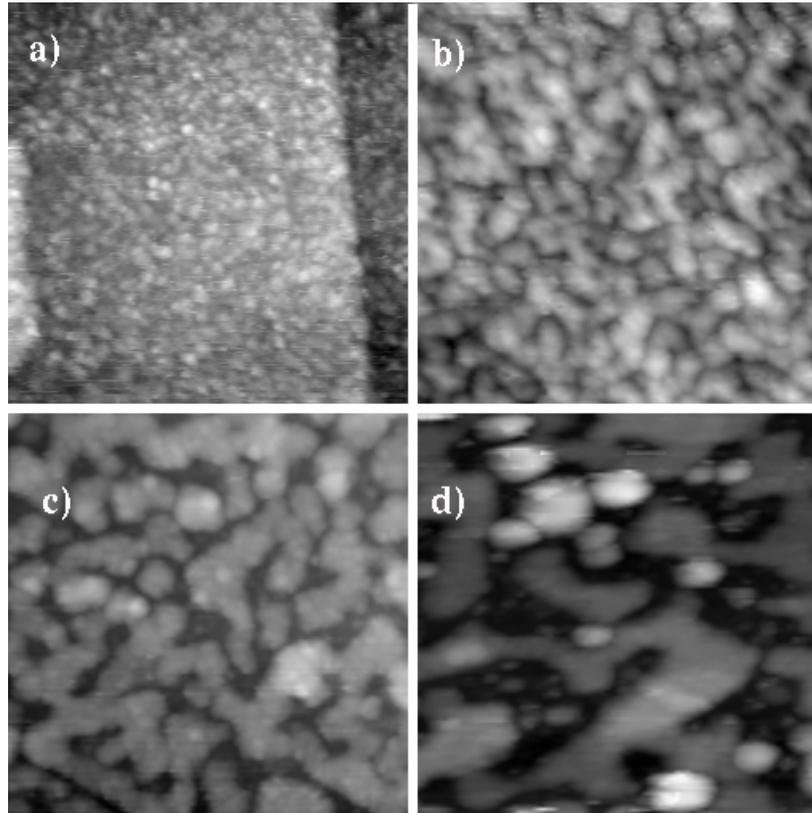


Abbildung 3.15: a) 1 nm Al auf Nb(110) bei RT gewachsen (47 nm x 47 nm, z-Skala: 1 nm).
 b) 1 nm Al auf Nb(110) bei 373 K gewachsen (50 nm x 50 nm, z-Skala: 1.7 nm).
 c) 1 nm Al auf Nb(110) bei 473 K gewachsen (50 nm x 50 nm, z-Skala: 2 nm).
 d) 1 nm Al auf Nb(110) bei 673 K gewachsen (50 nm x 50 nm, z-Skala: 2.2 nm).

Die bei einer Substrattemperatur von 373 K gewachsenen Schichten zeigen ein Inselwachstum mit einer Größe der Inseln zwischen 3 nm und 5 nm, wobei die Nioboberfläche zwischen den Inseln nicht mit Aluminium bedeckt zu sein scheint. Dies würde bei der anschließenden Oxidation der Tunnelbarriere dazu führen, dass auch die Basiselektrode Niob oxidiert werden würde.

Bei einer Wachstumstemperatur von 423 K findet ebenso wie bei 373 K ein ausgeprägtes Inselwachstum der Aluminiumschicht statt, wobei der wesentliche Unterschied die mittlere Größe der atomar glatten Inseln ist, welche bei dieser Wachstumstemperatur zwischen 15 nm und 20 nm liegt.

Bei der höchsten verwendeten Substrattemperatur von 693 K zeigt das Aluminium auf der Niobschicht ebenfalls ein ausgeprägtes Inselwachstum. Bei dieser Temperatur besitzen diese Inseln eine Ausdehnung zwischen 40 nm und 50 nm, wobei die Bereiche zwischen den Inseln ebenfalls nicht mit Aluminium bedeckt zu sein scheinen. Die Inseln selbst zeigen eine atomar glatte Oberfläche und könnten somit orientiert sein. Die Orientierungsrichtung

konnte jedoch weder aus den STM-Topographien noch mit Hilfe von LEED-Messungen eindeutig bestimmt werden.

Zusammenfassend lässt sich also feststellen, dass das Wachstum einer Aluminiumschicht auf Nb(110) bei erhöhten Temperaturen zu einem Inselwachstum führt. Die Größen der Inseln skalieren hierbei mit der Temperatur und die Bereiche zwischen den Inseln scheinen nicht durch Aluminium bedeckt zu sein. Dies bedeutet für die Präparation einer Tunnelbarriere, dass die Temperatur während des Aufdampfens niedrig gehalten werden muss, um eine großflächig geschlossene Isolatorschicht auf dem Niob zu erhalten.

3.4.2 Niob als Substrat zum Wachstum von Edelmetallen

Gold auf Niob

Von Gerd Kästle wurde ein neues Verfahren entwickelt, um epitaktische, glatte und ultradünne (bis zu 2 nm), aber dennoch leitfähige Goldfilme unter Verwendung eines Niob-Bufferlayers auf Saphir(0001) zu wachsen [45]. Dieses System ist interessant, um den Einfluss der Dimensionalität auf die Transporteigenschaften zu untersuchen, und es sollten sich bei hinreichend dünnen Filmen sogenannte Quantum-Size-Effekte zeigen [45]. Im Modell des freien Elektronengases bewegen sich die Elektronen frei und ohne Einschränkung innerhalb des dünnen Films. Eine Einschränkung in der Dicke des Films führt nun dazu, dass die Bewegung der Elektronen in der Ebene des Films und senkrecht zum Film getrennt betrachtet werden müssen, da die parallele Komponente des Wellenvektors kontinuierliche Werte, die senkrechte Komponente des Wellenvektors jedoch, abhängig von der Filmdicke, diskrete Werte annimmt. Als Konsequenz dieser Diskretisierung der Wellenvektoren tritt auch eine Diskretisierung der Energie auf:

$$E_n(\vec{k}_{\parallel}) = \frac{\hbar^2 k_{\parallel}^2}{2m} + \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n\pi}{d}\right)^2 = \frac{\hbar^2 k_{\parallel}^2}{2m} + E_{n,0}, \quad (3.1)$$

wobei hier d die Dicke der Schicht ist [45].

Messungen auf diesen ultradünnen Filmen wurden durchgeführt, indem diese Schichten in der MBE der Abteilung präpariert und nach einem *ex-situ*-Transfer in das UHV-Cluster eingeschleust wurden. Der Goldfilm wurde anschließend in einem sanften Wasserstoffplasma (10W, 3min) gereinigt und dann bei einer Temperatur von ca. 473 K getempert um die Oberfläche zu präparieren. Trotz dieser Prozedur behielten die Schichten ihre Leitfähigkeit, sodass es möglich war, auf ihnen Tunnelspektroskopie zu machen. In Abb. 3.16 ist eine Topographie des 2 nm dicken Au(111)-Films nach der Behandlung der Schicht durch Plasma und Tempern im Vakuum dargestellt. Man erkennt in dem 65 nm x 65 nm großen Scan-Bereich ausgedehnte atomar glatte Terrassen mit einer Größe von einigen 10 nm, welche voneinander durch meist monoatomare Stufen getrennt sind. Innerhalb der Terrassen kann zum Teil die sogenannte Herringbone ($22 \times \sqrt{3}$ -Rekonstruktion) der Au(111)-Oberfläche (siehe oben) beobachtet werden. In Abb. 3.17 ist ein Vergleich von z-V-Spektren, die zum einen auf dem 2 nm dünnen Goldfilm (grün) und zum anderen auf einem dicken

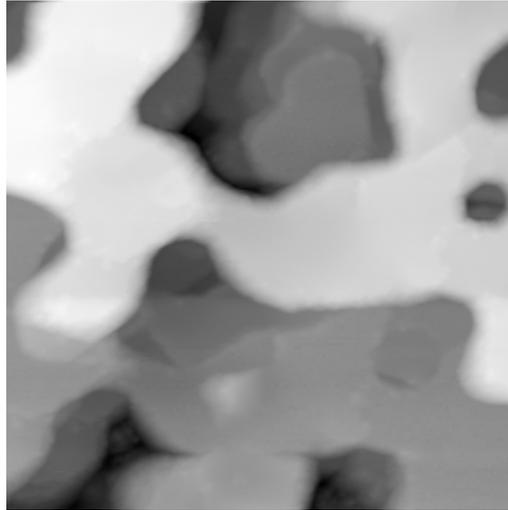


Abbildung 3.16: Topographie eines 2 nm dicken Goldfilms auf Nb/Saphir(0001)
(Scanbereich: 65 nm x 65 nm, z-Skala: 2.3 nm)

Au(111)-Film gemessen wurden, dargestellt (schwarze Linie). Das schwarze Spektrum wurde auf dem dicken Goldfilm gemessen und zeigt im Wesentlichen Signaturen der Volumenbandstruktur von Gold, wie dies in Abschnitt 2.5.2 diskutiert wurde. Das auf dem dünnen Goldfilm gemessene Spektrum unterscheidet sich sehr stark von dem des dicken Goldfilms und zeigt regelmäßig auftretende Maxima in der differentiellen Leitfähigkeit im Bereich zwischen 1 eV bis 6 eV, welche das gesamte gemessene Tunnelspektrum dominieren und vermutlich Signaturen der sog. Quantum-Well-States sind.

Das Ergebnis der STS-Messungen ist in Abb. 3.13 zusammengefasst. Hier ist die Dispersionsrelation mit der Energie auf der linken Achse dargestellt. Die zugehörigen Wellenzahlen sind auf der unteren Achse abgetragen. Auf der oberen Achse ist das Produkt $\frac{k \cdot d}{\pi}$ für die nominelle Dicke des Goldfilmes, wie sie aus Laue-Oszillationen in XRD-Messungen bestimmt wurde, abgetragen. Ganze Zahlen stellen somit die Quantisierung des k-Vektors aufgrund der Schichtdicke dar. Die Schnittpunkte mit der Dispersionsrelation sind somit die stationären Lösungen der Schrödinger-Gleichung und stellen damit stehende Wellen bzw. Quantum-Well-States im Goldfilm dar. Auf der rechten Seite ist noch einmal zum Vergleich das auf dem dünnen Goldfilm gemessene z-V-Spektrum zu sehen. Man erkennt, dass es eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den Maxima in der differentiellen Leitfähigkeit und den Schnittpunkten der ganzen Zahlen der oberen Skala mit der Dispersionsrelation in der [111]-Richtung gibt, und dass es sich damit höchstwahrscheinlich um Quantum-Well-States in dem dünnen Goldfilm handelt. Es wurde versucht, durch Messungen an verschiedenen Stellen beziehungsweise auf verschiedenen Terrassen die Schichtdicke des Goldes in einem gewissen Rahmen zu variieren und somit die Schichtdickenabhängigkeit der Quantisierung zu ermitteln. Dies lieferte allerdings leider keine eindeutigen Ergebnisse. Die Spektren bei positiven Energien wurden ab einer Energie von ca. 5 eV von sog. Gundlach-Resonanzen do-

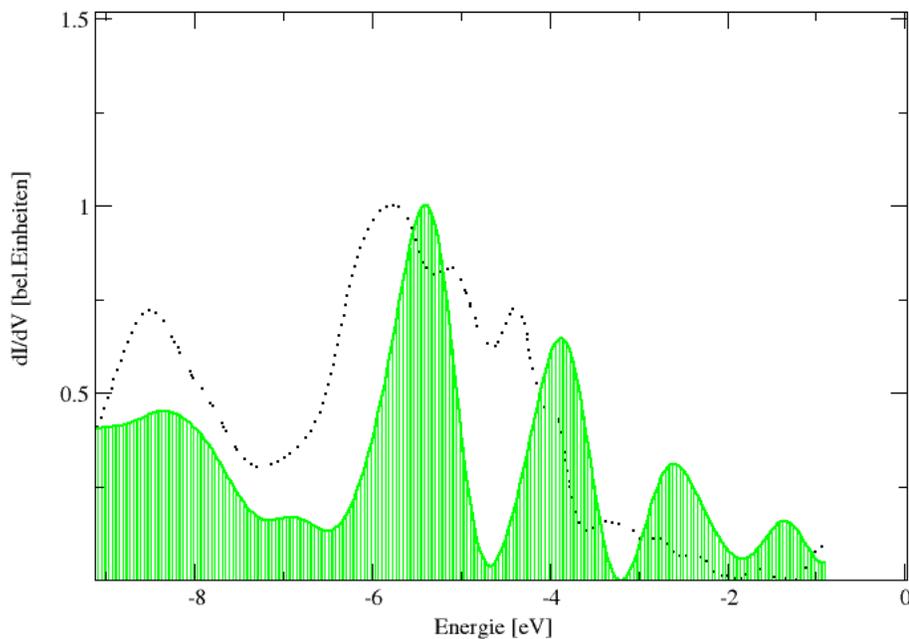


Abbildung 3.17: Vergleich von $LDOS_{zV}$ eines dicken Goldfilms (schwarz) mit $LDOS_{zV}$ eines 2 nm dünnen epitaktischen Goldfilms auf Saphir mit Niob-Bufferlayer.

miniert und bei niedrigeren Energien stehen aufgrund des L-Gaps der Au(111)-Oberfläche keine Zustände zur Verfügung.

Silber auf Niob(110)

Der strukturelle Übergang von einem bcc- zu einem fcc-Metall ist eine interessante Fragestellung des heteroepitaktischen Wachstums von Metallschichten. Im Falle einer dicht gepackten bcc(110)-Oberfläche wurden dazu zwei fundamentale Möglichkeiten für eine epitaktische Orientierung beobachtet: Die Kurdjumov-Sachs-Orientierung und die Nishiyama-Wassermann-Orientierung, wobei das Auftreten der jeweiligen Wachstumsart vom Verhältnis der Gitterkonstanten abhängt [63]. Ein System, an dem das Wachstum eines fcc-Metalls auf einer bcc(110)-Oberfläche intensiv in der Vergangenheit untersucht wurde, ist zum Beispiel Ni/W(110). Es zeigte sich in LEED-Untersuchungen, dass zuerst ein Wachstum von ausgedehnten Monolagen mit einer (1x1)-Struktur stattfindet, die bei einer steigenden Bedeckung in eine (8x1)-Struktur übergeht. Die (1x1)-Überstruktur wurde als ein pseudomorphes Wachstum der ersten Monolage interpretiert und die (8x1)-Überstruktur als ein dicht gepacktes Wachstum in Nishiyama-Wassermann-Orientierung [68].

Die Motivation für uns, das Präparieren einer kristallinen Silberschicht auf unseren epi-

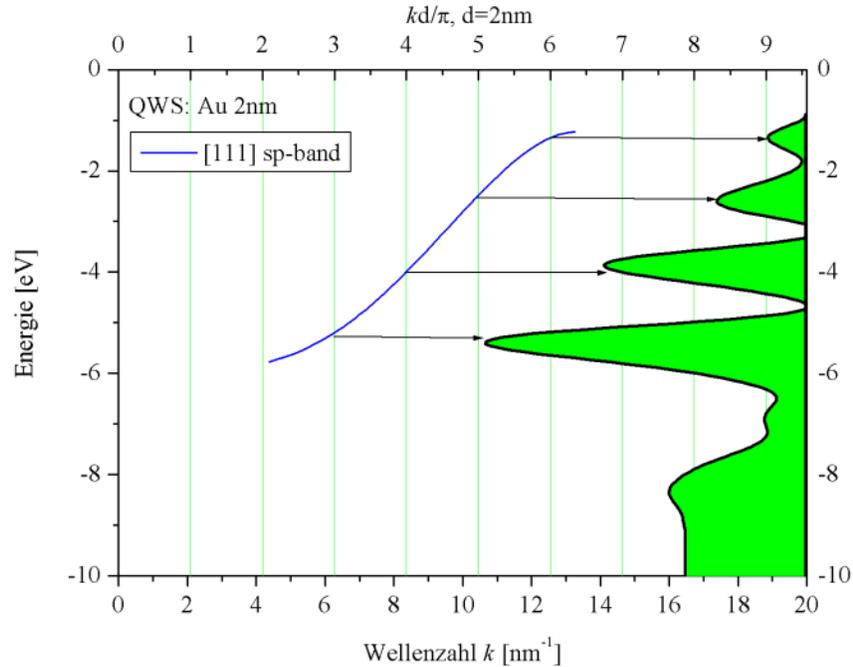


Abbildung 3.18: Ergebnis der auf den dünnen Goldfilmen gemessenen Spektroskopien: Dargestellt sind die Dispersionsrelationen für Gold in verschiedene Richtungen (linke Ordinate und untere Abszisse). Die untere x-Achse gibt die Wellenzahl an. Die obere Achse zeigt das Produkt $\frac{k \cdot d}{\pi}$ für die nominelle Dicke des Goldfilmes an. Die Schnittpunkte der ganzen Zahlen mit der Dispersionsrelation repräsentieren somit die stationären Lösungen der Schrödinger-Gleichung und stellen damit stehende Wellen bzw. Quantum-Well-States im Goldfilm dar. Auf der rechten Seite ist noch einmal zum Vergleich das auf dem dünnen Goldfilm gemessene z-V-Spektrum zu sehen.

taktischen Niobfilmen zu versuchen, war, ein Standardsubstrat zur Charakterisierung der spektroskopischen Eigenschaften der Tunnelspitze zu besitzen, welches im Vakuum über lange Zeit stabil ist. Silber eignet sich dazu insofern, als es im Vakuum sehr unempfindlich gegenüber Oxidation und Verunreinigung durch Restgasatome ist und spektroskopisch nur einen markanten Oberflächenzustand bei einer Energie von -70 meV zeigt. Der entscheidende Vorteil gegenüber Gold ist allerdings, dass die Schichten *in-situ* direkt auf den vorher spektroskopierten Niobfilm präpariert und mit der gleichen Spitze vermessen werden können. Die Silberfilme auf Niob wurden hergestellt, indem Silber auf einen sauberen Niobfilm thermisch aufgedampft wurde. Die Substrattemperatur betrug dabei ca. 200°C . In einem ersten Schritt wurden nominell 3ML Silber aufgedampft und anschließend mithilfe des Rastertunnelmikroskops untersucht. Die Topographien sind in Abb. 3.19 zu sehen. Man erkennt kleine Silberinseln mit einer mittleren Höhe von 2.8 nm, welche aber von Insel zu Insel stark variieren kann, und Durchmesser von 10 nm - 30 nm. Bei weiterem

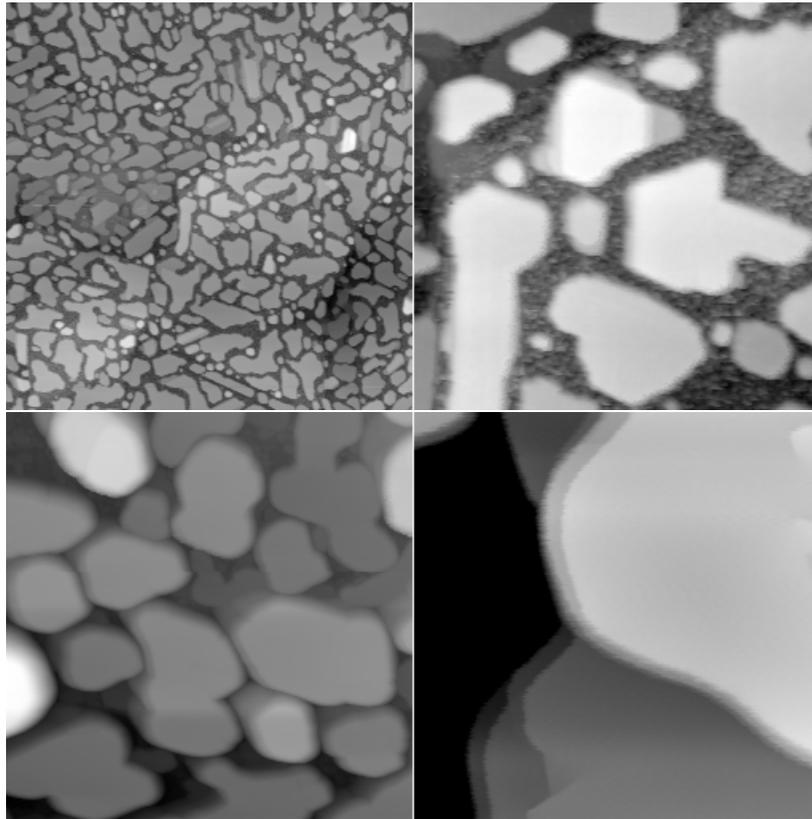


Abbildung 3.19: Topographien einer nominell 3 Monolagen dicken Silberschicht auf Nb(110) (oben). Dieselbe Probe nach Aufdampfen von 10 nm Silber (unten)
 oben links: 250 nm x 250 nm, z-Skala: 4.9 nm,
 oben rechts: 100 nm x 100 nm, z-Skala: 3.8 nm,
 unten links: 250 nm x 250 nm, z-Skala: 6 nm,
 unten rechts: 75 nm x 75 nm, z-Skala: 3 nm,

Aufdampfen von Silber werden die Inseln größer und wachsen schließlich zusammen. Die Topographie einer Probe mit nominell 10 nm Silber auf Nb(110) ist im unteren Teil von Abb. 3.19 zu sehen. Man erkennt, dass das Silber ein ausgeprägtes Inselwachstum auf der Nb(110)-Oberfläche zeigt, wobei die einzelnen Inseln einen mittleren Durchmesser von ca. 40 nm haben. Bei dieser Schichtdicke scheinen die Inseln bereits zusammenzuwachsen. Die Oberfläche der Inseln besteht aus meist mehreren atomar glatten Terrassen, welche durch Stufen voneinander getrennt sind, deren Stufenhöhe ein Vielfaches der monoatomaren Stufenhöhe von Ag(111) ist.

Die Orientierung der Silberschicht auf Niob wurde mittels XRD-Messungen bestimmt. Aus dem 2Θ - ω -Scan lässt sich die Wachstumsrichtung der Silberinseln zu [111] bestimmen. Um die Qualität der kristallinen Orientierung beurteilen zu können, wurden von den Schichten Rockingkurven aufgenommen deren Halbwertsbreite in den besten Fällen 0.3 betrug. Mit dem epitaktischen Wachstum der Silberschichten auf Niob *in-situ* steht ein interessan-

tes System für die Tunnelmikroskopie zur Verfügung. Zum einen könnte an diesem System der Einfluss einer Metall-Metall-Grenzschicht auf das Tunnelspektrum von sehr dünnen Silberinseln untersucht werden. Zum anderen steht ein System zur Verfügung, an dem die spektroskopischen Eigenschaften der Tunnelspitze direkt nach den Messungen auf Niob anhand des Ag(111)-Oberflächenzustandes überprüft werden können. Der wesentliche Vorteil gegenüber den Goldschichten ist hierbei, dass die Silberschicht direkt nach den Messungen auf Niob in derselben Anlage präpariert werden kann.

3.4.3 Niob als Substrat für das Wachstum magnetischer Schichten

Chrom auf Niob

In den letzten Jahren hat sich die spinpolarisierte Rastertunnelmikroskopie (SPSTM) als hilfreiches Analysetool für die zuverlässige Abbildung magnetischer Strukturen bis hin zur atomaren Skala etabliert. Da diese Technik in unserer Abteilung eingeführt werden soll, wurden während dieser Arbeit Vorversuche zur experimentellen Realisierung dieser Methode durchgeführt. Als Erstes stellt sich hierbei die Frage, welches Material zum Testen und zum Charakterisieren der spinpolarisierten Tunnelspitzen verwendet werden soll. Die Chrom(001)-Oberfläche eignet sich für ein solches Experiment in besonderem Maße, da sie einen sog. topologischen Antiferromagnetismus zeigt, d. h. in aufeinanderfolgenden Terrassen ist die Spinausrichtung an der Oberfläche antiparallel. Dieser Effekt konnte 1990 durch Wiesendanger et al. unter Verwendung einer magnetischen Spitze auf einem Einkristall nachgewiesen werden [86][64][72]. Da Cr(001) so eine klare Trennung zwischen der topographischen und magnetischen Information in den mit dem Rastertunnelmikroskop aufgenommenen Signalen erlaubt [86][64], stellt es ein ideales Testmaterial für spinpolarisiertes Tunneln dar.

Der Wachstumsprozess der Chrom(001)-Schichten wurde analog zu den von H. Zabel auf Niob(110) heteroepitaktisch gewachsenen Cr(110)-Schichten durchgeführt [75]. Dazu wurde zuerst eine Nb(100)-Schicht, wie in Kapitel 3.2 beschrieben, auf Saphir aufgewachsen. Auf diesen Niob-Bufferlayer wurde bei einer Temperatur von 813 K eine Chromschicht bei einer Rate von 0.1 Å/sec aufgewachsen [75]. Anschließend wurde die Probe 1 h bei einer Temperatur von 993 K getempert. Da Chrom eine sehr oxidationsempfindliche Oberfläche hat, wurde während der Präparationsprozedur darauf geachtet, dass sich der Druck in einem Bereich von ca. $1 \cdot 10^{-10}$ mbar befand. Nach dem Tempersschritt wurden LEED-Aufnahmen angefertigt, welche eine [001]-Orientierung der Schicht zeigten.

Auf dieser Probe wurde auch versucht, mit einer mit Eisen bedampften Spitze spinpolarisiert zu tunneln und somit einen magnetischen Kontrast auf den verschiedenen Chromlagen zu erhalten. In einigen dI/dV -Bildern konnte auch eine sich auf den einzelnen Terrassen ändernde differenzielle Leitfähigkeit beobachtet werden, allerdings gelang dies nur in kleinen Bildausschnitten zwischen zwei im Bild beobachtbaren Spitzenwechseln. Insgesamt scheinen also die Voraussetzungen für spinpolarisiertes Tunneln mit dem Rastertunnelmikroskop geschaffen zu sein, es ist allerdings noch einiges an Optimierungsarbeit nötig, um

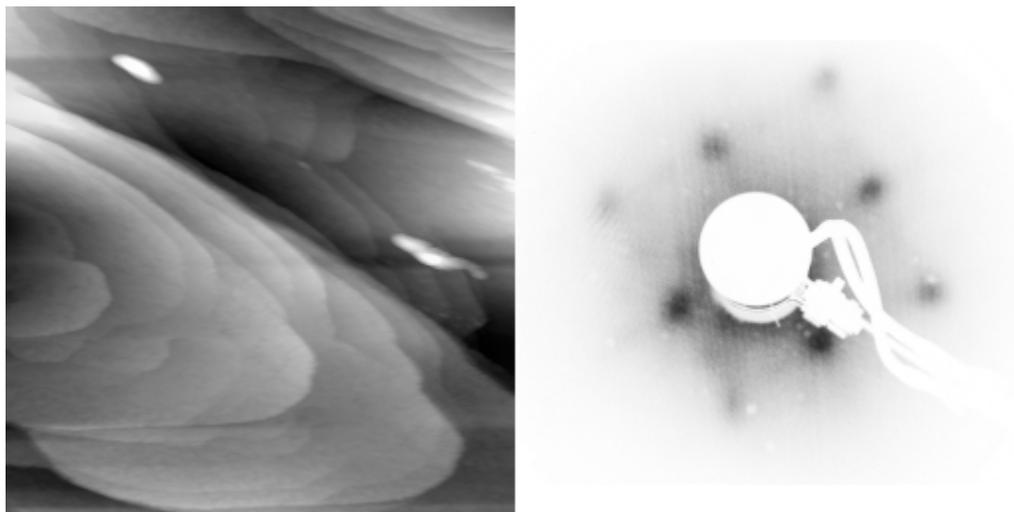


Abbildung 3.20: links: Topographie einer auf Niob aufgedampften Chromschicht: 250 nm x 250 nm z-Skala: 2.5 nm
rechts: LEED Aufnahme einer frisch Präparierten Chromschicht

zum einen die Oberfläche der Chromschicht zu verbessern und zum anderen vor allem die Präparation bzw. das Bedampfen der Spitzen mit magnetischen Materialien zu optimieren.

Eisen auf Chrom auf Niob

Für ein alternatives System zum spinpolarisierten Tunneln wurde versucht, eine epitaktische Eisenschicht auf das Schichtpaket $Cr(001)/Nb(001)/Saphir$ aufzuwachsen. Das Wachstum von Eisen auf Chrom war bereits im Zusammenhang mit austauschgekoppelten Fe/Cr-Multilagen Gegenstand vieler Untersuchungen. Detailliert untersucht wurde das Wachstum von Fe(001) auf Cr(001), wobei Nb(100) als Bufferlayer auf Saphir verwendet wurde von H. Zabel [80]. In dieser Arbeit wurde das Wachstum mithilfe von REED analysiert, erklärt und daraus zusammen mit numerischen Simulationen ein Wachstumsmodell für das Wachstum von Eisen auf Chrom entwickelt. Die Eisen und die Chromschicht zeigen dabei die gleichen Orientierungen wie die Niobschicht [80].

Hier wurde das Basissystem, bestehend aus einer epitaktischen Nb(001)-Schicht und einem Layer aus Cr(001), wie in den vorhergehenden Kapiteln beschrieben hergestellt. Darauf wurde anschließend eine Schicht aus Eisen der Dicke 30 nm bei einer Temperatur von 473 K mit einer Wachstumsrate von 0.1 nm/min aufgebracht. Nach der Präparation wurden von dem Schichtsystem LEED-Aufnahmen angefertigt. Diese zeigten schöne quadratisch angeordnete Reflexe, was auf eine (100)-Orientierung der Schicht schließen lässt. Nach Einschleusen der Probe in die STM-Kammer wurden Topographien der Probe angefertigt. Diese zeigten im Wesentlichen monoatomar glatte Terrassen von 10 nm - 20 nm Breite, welche durch mehrere Monolagen hohe Stufen voneinander getrennt sind. Als Vorversuch zum magnetischen Tunneln wurde die Tunnelspitze mit einer ca. 10 Monolagen dünnen Ei-

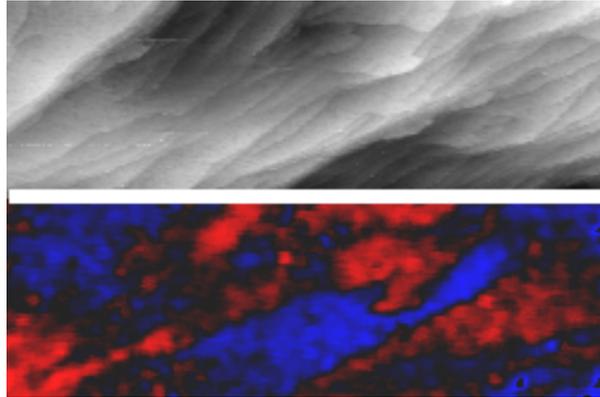


Abbildung 3.21: Oben: Topographie einer auf Niob aufgedampften Eisanschicht: (250nm x 100 nm, z-Skala: 2.6 nm, $I_t=100$ pA, $V_t=1$ V)
Unten: Gleichzeitig zur Topographie aufgenommenes dI/dV-Signal

senschicht bedampft. Nach [42] sollte dies eine Magnetisierung der Tunnelspitze senkrecht zur Spitzenachse zur Folge haben.

Abb. 3.21 zeigt eine Topographie und das gleichzeitig aufgezeichnete dI/dV-Signal bei einem Referenzwert von -1 V und 100 pA. In der Topographie erkennt man atomar glatte Terrassen, welche durch Stufen voneinander getrennt sind. Die Terrassenbreite beträgt im Mittel ca. 10 nm. Im dI/dV-Bild ist ein Kontrast der differentiellen Leitfähigkeit von ca. 3.5% zu sehen. Dieser Kontrast ist in Bereichen mit Größen von 50 nm bis 100 nm zu sehen, kann nicht mit der Topographie korreliert und könnte magnetischen Ursprungs sein. Da es derzeit leider nicht möglich ist in der STM-Kammer Magnetfelder zu schalten, kann dies allerdings nicht eindeutig gezeigt werden. Die Messungen lassen allerdings hoffen, dass das spinpolarisierte Tunneln mit dem Rastertunnelmikroskop bald auch in unserer Anlage möglich ist.

Kapitel 4

Aluminiumoxid-Tunnelbarrieren auf Niobfilmen

Eine der größten präparativen Herausforderungen dieser Arbeit und der wohl wichtigste Schritt zum Aufbau eines bei Raumtemperatur Coulomb-blockierten Systems war das Herstellen einer sehr dünnen Tunnelbarriere auf der Basiselektrode Niob(110). Diese sollte zum einen ausreichend dünn sein, so dass ein Durchtunneln der Schicht mit dem Rastertunnelmikroskop möglich ist, andererseits dick genug, um eine elektrische Isolierung der später aufgetragenen Nanoteilchen zu garantieren. Ein weiterer Aspekt war die Widerstandsfähigkeit der Schicht gegen Plasmen, welche in einem folgenden Schritt zur Präparation der Nanoteilchen verwendet wurden.

Wegen seiner exzellenten mechanischen, optischen und elektrischen Eigenschaften ist Aluminiumoxid (Al_2O_3) ein viel verwendetes Material. Trotz dieser positiven Eigenschaften und der im Vergleich zu z. B. SiO hohen Dielektrizitätskonstante ($\epsilon_{Al_2O_3} = 9$, $\epsilon_{SiO} = 3.8$) bleibt der Einsatz dieses Materials in elektronischen Bauteilen mangels entsprechender Wachstumstechniken für dünne Filme limitiert. Die Materialkombination Nb/Al_2O_3 wird hierbei seit vielen Jahren als ein bevorzugtes System für Metall/Isolator/Metall-Kontakte verwendet, da diese Kontakte durch die annähernd gleichen thermischen Expansionskoeffizienten von Nb und Al_2O_3 eine exzellente thermische Stabilität zeigen.

Für die Präparation eines bei Raumtemperatur Coulomb-blockierten Systems basierend auf metallischen Nanoteilchen ist allerdings noch ein weiterer Punkt von entscheidender Wichtigkeit. Um später die Nanoteilchen anhand ihrer Größe eindeutig mit dem Rastertunnelmikroskop identifizieren zu können, wird eine extrem glatte Oxidschicht benötigt, bei der die absoluten Höhenvariationen um vieles kleiner als die untersuchten Teilchengrößen sind (ca. 3 nm bis 10 nm).

Im Folgenden werden zwei verschiedene Präparationsansätze für $Al_2O_3 / Nb(110)$ behandelt und die resultierenden Tunnelbarrieren eingehend charakterisiert.

4.1 Präparation der Tunnelbarriere

Das Wachstum von Al auf Nb(110) wurde bereits im Kapitel 3.4.1 in Abhängigkeit von der Substrattemperatur untersucht. Es hat sich dabei gezeigt, dass es nötig ist, die Temperatur beim Aufdampfen niedrig zu halten, um möglichst geschlossene Aluminiumlagen herzustellen. Zur Präparation der Tunnelbarriere wurde also mittels Elektronenstahlverdampfens aus einem Bornitridtigel eine dünne Lage Aluminium auf die Niobschichten bei Raumtemperatur aufgedampft. Der Druck während des Aufdampfens betrug üblicherweise $3 \cdot 10^{-10}$ mbar und die Rate betrug 0.6 nm/min. Die Dicke der aufgedampften Aluminiumschicht betrug zwischen 0.6 nm und 1.3 nm. Anschließend wurde diese dünne Aluminiumschicht entweder in einem Ex-situ-Plasmaschritt oder mittels eines thermischen Oxidationsverfahrens zu dünnen Aluminiumoxidschichten oxidiert. Da die resultierenden Tunnelbarrieren sowohl verschiedene strukturelle als auch verschiedene elektrische Eigenschaften besitzen, sollen diese zwei Verfahren im Folgenden getrennt behandelt werden.

4.1.1 Plasmaoxidierte Tunnelbarrieren [18]

Die plasmaoxidierten Barrieren wurden hergestellt, indem die frisch präparierte Aluminiumschicht aus der Kammer ausgeschleust und in einer separaten Anlage, die die Möglichkeit eines RF-Sauerstoffplasmas bietet, oxidiert wurde. Der Sauerstoffpartialdruck in der Plasmakammer betrug $p_{O_2} = 0.2$ mbar, die eingekoppelte Leistung $P = 200$ W und die Oxidationszeit betrug 2 Min. Nach der Oxidation der Tunnelbarriere wurde diese zur weiteren Untersuchung wieder in das UHV-Cluster eingeschleust und einer ausgiebigen Charakterisierung unterzogen.

Zur Überwachung des Oxidationszustandes der Probe wurden XPS-Messungen der Aluminiumrumpfniveaus zum einen vor und zum anderen nach der Oxidation durchgeführt. In Abb. 4.1 sind XPS-Spektren der Al2p-Rumpfniveaus direkt nach dem Aufdampfen der Aluminiumschicht (schwarze Kurve) und nach der Oxidation im Sauerstoffplasma (rote Kurve) dargestellt. Nach dem Aufdampfen liegt das Maximum des Al2p-Dubletts (hier nicht energetisch aufgelöst) bei der Bindungsenergie 72.8 eV, wie es für reines Aluminium zu erwarten ist [54]. Die Schulter zu höheren Bindungsenergien hin stammt wahrscheinlich von einem Anteil des Aluminiums, der schon während des Aufdampfens oxidiert wurde. Nach der *ex-situ*-Oxidation zeigen die Al2p-Rumpfniveaus eine chemische Verschiebung hin zu höheren Bindungsenergien. Nimmt man die Energiedifferenz der Al2p-Rumpfniveaus zum O1s-Rumpfniveau als Maß für den Oxidationszustand der Probe, so zeigen diese Niveaus im oxidierten Zustand eine Energiedifferenz von $\Delta_{Al-O} = E(O1s) - E(Al2p) = 456.5$ eV, was sehr gut mit dem Wert übereinstimmt, der für Saphir berichtet wird [55]. Die Energiedifferenz zwischen den Rumpfniveaus wird hier als Maß für den Oxidationszustand der Probe genommen, um durch die relative Messung Verschiebungen der absoluten Energiepositionen aufgrund von Aufladungseffekten zu eliminieren. Aus dem XPS-Spektrum der oxidierten Probe ist auch zu entnehmen, dass das Aluminium in dem Plasmaschritt vollständig oxidiert wurde und kein metallisches Aluminium mehr vorhanden ist.

XPS-Messungen der Nb3d-Rumpfniveaus nach der Oxidation der Tunnelbarriere zeigen,

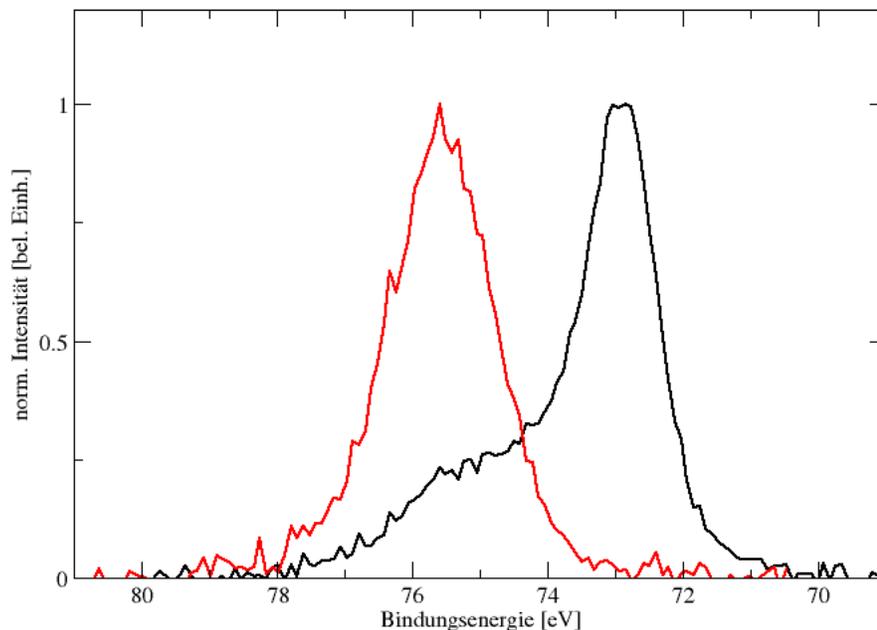


Abbildung 4.1: XPS-Spektrum der Al2p-Rumpfstände vor (schwarz) und nach der Oxidation im Sauerstoffplasma (rot). Die Daten wurden zum besseren Vergleich in der Intensität auf Werte zwischen Null und Eins normiert.

wie in Abb. 4.2 exemplarisch dargestellt, keine chemisch verschobene Komponente. Zur Veranschaulichung sind in dem Spektrum noch einmal die Positionen eingezeichnet, bei denen die chemisch verschobenen Nb3d-Rumpfniveaus von Nb_2O_5 auftreten sollten [71]. Die Positionen der Rumpfniveaus stimmen mit den aus der Literatur bekannten Werten für reines Niob überein. Lediglich eine kleine Asymmetrie in den Peaks lässt auf eine leichte Oxidation an der Grenzschicht schließen, welche allerdings vernachlässigbar ist. Insgesamt zeigen diese Messungen, dass bereits eine 1 nm dünne Aluminiumschicht ausreicht, eine Nioboberfläche vor Oxidation zu schützen, sogar unter so extremen Bedingungen wie sie in einem Sauerstoffplasma herrschen.

Die Veränderungen, die in der Valenzbandstruktur bei der Oxidation von Al zu Al_2O_3 stattfinden, wurden mittels UPS untersucht. Dazu wurden UPS-Spektren der Tunnelbarrieren vor und nach der Oxidation im Sauerstoffplasma angefertigt. Als Lichtquelle wurde eine Helium-Gasentladungslampe verwendet, die eine je nach Druck in der differentiell gepumpten Lampe entweder HeI-Photonen mit der Energie 22.4 eV oder HeII-Photonen mit der Energie 44.8 eV liefert. In Abb. 4.3 sind die gemessenen Spektren einer reinen Aluminiumschicht und derselben Schicht nach der Oxidation im Sauerstoffplasma in ei-

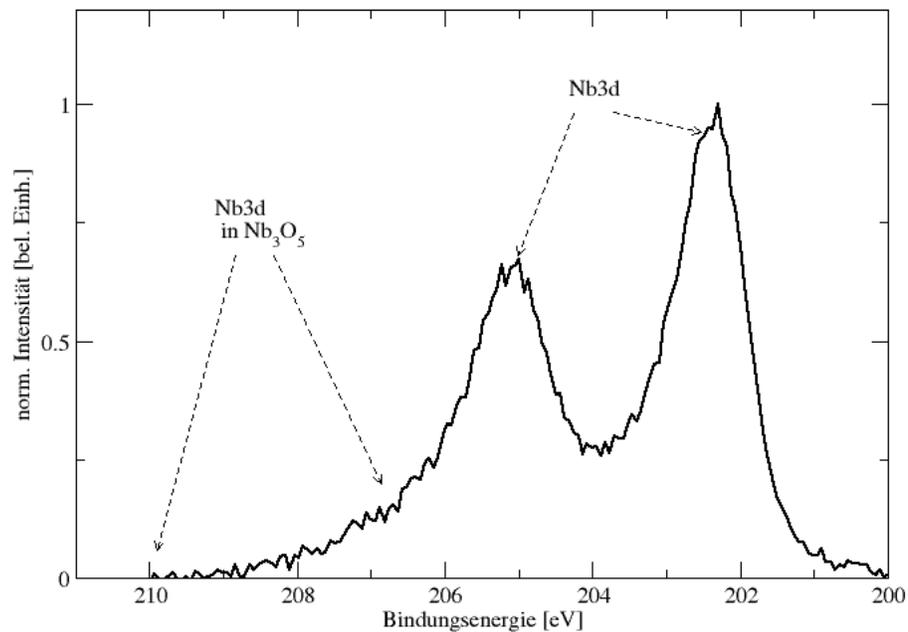


Abbildung 4.2: XPS-Spektrum der Nb3d-Rumpfstöße nach der Oxidation der Aluminiumschicht im Sauerstoffplasma. Die Daten wurden in der Intensität auf Werte zwischen Null und Eins normiert.

nem Energiebereich von 0 eV bis 7 eV zu sehen. Beim reinen Aluminiumfilm ist bei einer Energie von 0 eV eindeutig eine endliche Zustandsdichte, d. h. eine Fermikante, zu sehen. Dies spiegelt das metallische Verhalten der dünnen Aluminiumschicht im unoxidierten Zustand wider. Im Bereich zwischen 0 eV und 4 eV hat die Zustandsdichte einen flachen sp-artigen Verlauf. Dies ist typisch für Aluminium. Wäre die Niobbasis nicht vollständig bedeckt, wäre die Zustandsdichte in diesem Bereich stark strukturiert, da bei Niob flach verlaufende d-Bänder in diesem Bereich eine hohe und stark strukturierte Zustandsdichte verursachen würde. Nach der Oxidation ist im UPS-Spektrum zu erkennen, dass die Tunnelbarriere keine signifikante Zustandsdichte im Bereich von 0 eV - 4 eV und auch keine Fermi-Kante mehr zeigt. Es fällt weiterhin auf, dass das Valenzband keinen scharfen, sondern einen langsamen Anstieg zeigt. Dies kann als ein Hinweis auf eine hohe Dichte von Defektzuständen in der Schicht gewertet werden.

Die Morphologie und die lokalen elektronischen Eigenschaften der Tunnelbarriere sollten durch STM und STS direkt nach Aufdampfen der Schicht und nach der Oxidation im Sauerstoffplasma festgestellt werden. Direkt nach dem Aufbringen der 1 nm dicken Aluminiumschicht bei Raumtemperatur kann in großen Scanbereichen noch die Morphologie der

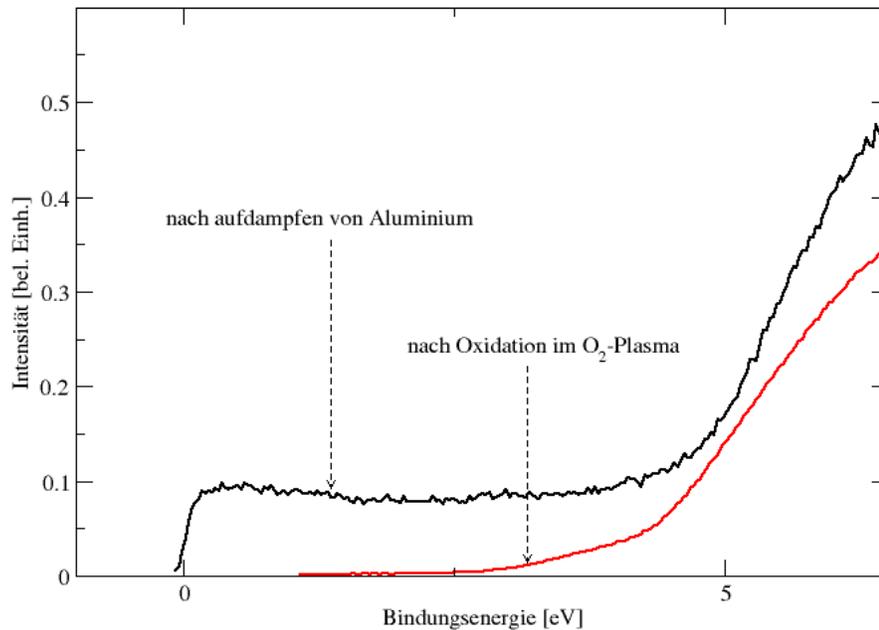


Abbildung 4.3: Vergleich der UPS-Spektren von Aluminium vor und nach der Oxidation im Sauerstoffplasma.

Niob-Basiselektrode erkannt werden, welche vom Aluminium gleichförmig benetzt worden ist. In kleinen Scanbereichen wird die feinkörnige Struktur des Aluminiums mit einer mittleren Korngröße von ≈ 1 nm, vergleichbar mit der Schichtdicke, sichtbar. Diese bestimmt auch den rms-Wert der Schichten.

Die Topographie einer oxidierten Tunnelbarriere ist in Abb. 4.4 zu sehen. Diese wurde nach der Oxidation und Wiedereinschleusen in das UHV-Cluster lediglich kurzzeitig auf eine Temperatur von ca. 573 K gebracht, um eventuell während des *ex-situ*-Schrittes adsorbiertes Wasser zu desorbieren. In großen Scanbereichen ist zu sehen, dass die Niob-Basis nach der Plasmabehandlung homogen mit Aluminiumoxid bedeckt ist und noch die topologischen Eigenschaften des darunterliegenden Niobs zu identifizieren sind. Der rms-Wert der Rauheit der Oberfläche wurde dabei durch die Plasmabehandlung von ≈ 1 nm auf 1.5 nm erhöht. In kleineren Scanbereichen ist in den Topographien die granulare Struktur der Aluminiumoxidschicht mit einer mittleren Korngröße von 1.5 nm - 2 nm erkennbar.

Neben Topographien wurde auf diesen Schichten ausgiebig STS betrieben, um möglichst viele Informationen über die lokalen elektronischen Eigenschaften zu erhalten. Die laterale Verteilung der scheinbaren Barrierenhöhe wurde mit Hilfe der I-z-Spektroskopie bestimmt. Dazu wurde zum z-Signal eine kleine Modulation von einigen Pikometern hinzuaddiert

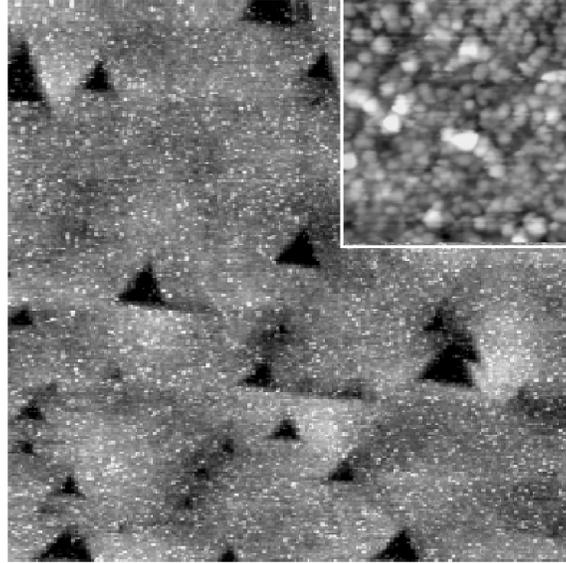


Abbildung 4.4: Topographie (500 nm x 500 nm, Grauwertskala 2 nm) eines im Sauerstoffplasma oxidierten Aluminiumfilms. Die Morphologie der darunterliegenden Niobschicht ist noch zu erkennen.

Inset: Vergrößerte Topographie (30 nm x 30 nm, Grauwertskala 4 nm) derselben Aluminiumoxidschicht. Die feinkörnige Struktur mit Korngrößen zwischen 1.5nm - 2 nm ist zu erkennen.

und die damit verbundene Stromänderung $\delta z dI/dz$ mit Hilfe eines Lock-Ins gemessen. Diese Standardmethode zur Messung der lokalen Barrierenhöhe ist jedoch nur für ideal glatte Oberflächen korrekt. Untersucht man eine rauhe Oberfläche, so wird dieses Signal durch den Gradienten in der Topographie beeinflusst. Um dies zu berücksichtigen, wurde gleichzeitig zum Lock-In-Signal die Topographie mitaufgezeichnet, daraus numerisch die lokale Steigung bestimmt und mit diesem Ergebnis die Messung der lokalen Barrierenhöhe korrigiert, d. h. der gemessene dI/dz -Wert auf die Oberflächennormale projiziert. In Abb. 4.5 ist die Topographie zusammen mit der rechnerisch korrigierten lateralen Verteilung der Barrierenhöhe dargestellt. Man erkennt, dass die Barrierenhöhe sehr starke lokale Variationen zeigt, bei der längliche Bereiche hoher Barrieren auftreten, die nicht mit den Korngrenzen der Aluminiumoxidkörner zusammenfallen. Dies ergibt sich aus den Auto- und Kreuzkorrelationsfunktionen von Topographie und Barriere, wonach z. B. der mittlere Abstand zwischen den Maxima der Barriere 3 nm - 4 nm ist, während die Korngröße in der Topographie nur 1 nm - 2 nm beträgt.

Eine Interpretation der starken Variation der Barrierenhöhe stellt sich als schwierig dar. Eine mögliche Erklärung wäre eine lateral variierende Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe, welche die effektive Modulationsamplitude des Tunnelkontaktes beeinflusst. Eine andere Erklärungsmöglichkeit wäre, die veränderte Barrierenhöhe adsorbierten Molekülen wie z. B. O_2^- zuzuschreiben, welche die Barrierenhöhe bzw. die Austrittsarbeit des Isolators beeinflussen und somit auch die gemessene Barriere [65][62][78]. Diese Interpretation

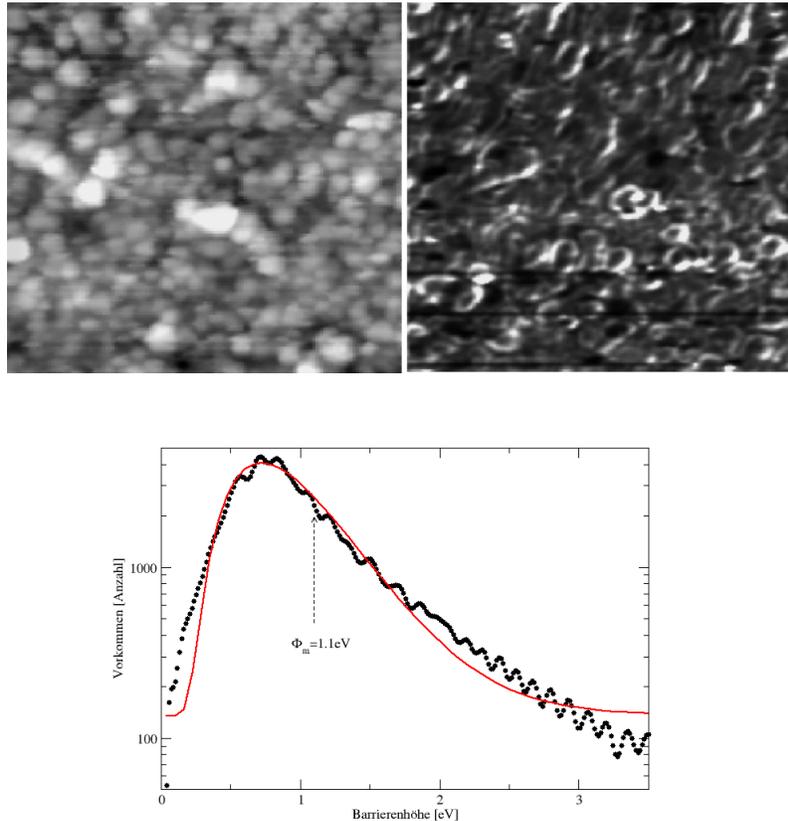


Abbildung 4.5: Topographie (links, 30 nm x 30 nm, Grauwertskala 3 nm) und Barrierenbild des selben Bereiches (rechts, Grauwertskala 3 eV). Die Tunnelparameter waren: $I_t = 20 \text{ pA}$ und $V_t = +3 \text{ V}$. Unten: Histogramm der bei Abb.4.5 auftretenden Barrierrhöhen zusammen mit einer angepassten Log-Normalverteilung.

wird durch die quantitative Auswertung der XPS-Spektren unterstützt, welche eine aus den Peak-Flächen bestimmte Stöchiometrie von $Al_1O_{2.6}$ liefert. Ein Histogramm der in den Messungen auftretenden Barrierrhöhen ist in Abb. 4.5 unten zusammen mit einer Angepassten Log-Normal-Verteilung dargestellt. Daraus bestimmt man das Maximum der Verteilung bei einem Wert von 0.9 eV mit einer Breite von 0.4 eV.

Die in Abb. 4.6 gezeigten I-V-Spektren, welche auf dem Oxid gemessen wurden, wurden durch die Mittelung von jeweils 40 aufeinanderfolgenden Einzelmessungen gewonnen und haben typischerweise einen statistischen Fehler von $\approx 1 \%$. Die Fehlerbalken der Messungen entsprechen hier also in etwa der Breite der Linien und wurden somit nicht eingezeichnet. Im Gegensatz zu den I-V-Messungen auf der Niob-Oberfläche zeigen die Tunnelspektren auf Aluminiumoxid eine ausgeprägte Energielücke mit einer Breite von 2.2 eV - 3 eV. Diese ist jedoch abhängig vom Abstand zwischen Spitze und Probe der während der Messung, wie mit den Pfeilen angedeutet, systematisch variiert wurde. Diese Breite der Energielücke

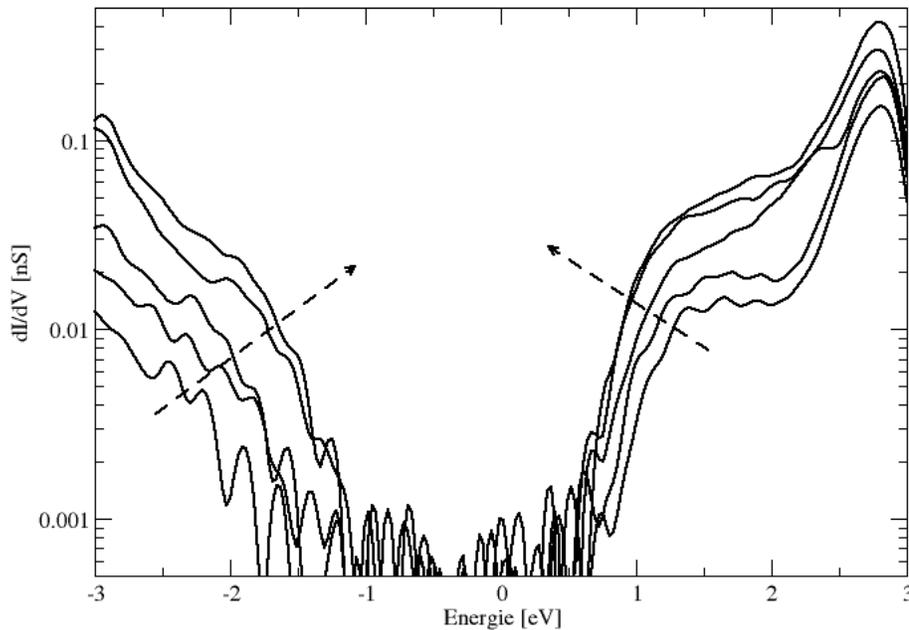


Abbildung 4.6: STS auf Aluminiumoxid nach einer *ex-situ*-Plasmaoxidation und einem kurzen Tempern *in-situ* bei 573 K. Die verschiedenen Kurven zeigen die Abhängigkeit bei Variation des Sollstromes (Abstand Spitze-Probe. Die Pfeile deuten die Änderung für abnehmenden Abstand an).

liegt etwas unter den Werten, die in der Literatur für die metastabilen Polymorphe des Aluminiumoxids $\gamma - Al_2O_3(4.0eV)$ [27], $\Theta - Al_2O_3(5.0eV)$ [52], $\kappa - Al_2O_3(5.4eV)$ [92] und dem stabilen $\alpha - Al_2O_3(6.4eV)$ [90] berichtet werden. Der langsame Anstieg der dynamischen Leitfähigkeit an der Leitungsbandkante zeigt allerdings eine gute Übereinstimmung mit der berechneten Zustandsdichte für alle Polymorphe des Al_2O_3 .

Um die Homogenität der präparierten Oxidfilme zu überprüfen und um Bereiche zu identifizieren, die signifikant zu Leckströmen bei flächigen Tunnelkontakten führen könnten, wurde jeweils an jedem Bildpunkt einer topographischen Aufnahme eine vollständige I-V-Charakteristik aufgezeichnet. Damit ist es möglich, zu jeder Spannung ein zugehöriges $I(V,x,y,z)$ zuzuordnen. Eine Cross-Section aus einem solchen Spektroskopiebild ist in Abb. 4.7 bei einer eingestellten Tunnelspannung von $V_t = 1.5$ V gezeigt. Repräsentativ ist jeweils für einen hellen und für einen dunklen Bereich eine I-V-Kurve in Abb. 4.8 dargestellt. In dem Spektroskopiebild sind also im Wesentlichen zwei verschiedene Bereiche zu sehen. Die dunklen Bereiche weisen eine I-V-Charakteristik mit einer, wie schon zuvor beschriebenen, großen Energielücke auf. Die hellen Bereiche des Spektroskopiebildes, die

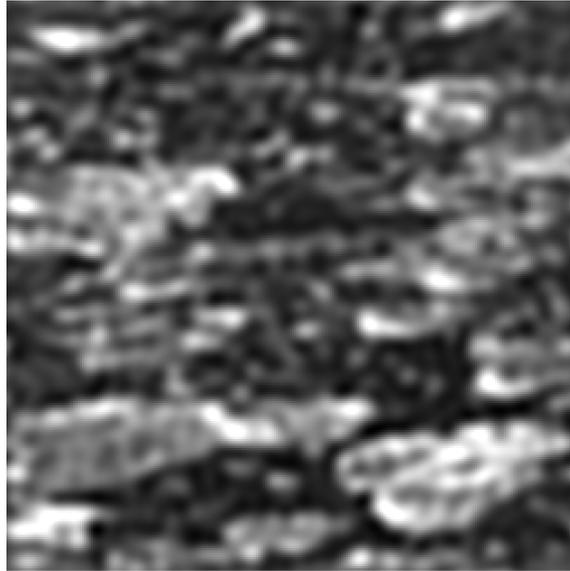


Abbildung 4.7: Ausschnitt aus einem Spektroskopiebild eines plasmaoxidierten Aluminiumoxidfilms (30 nm x 30 nm) bei einer Energie von +1.5 V. Das Bild wurde aufgenommen, indem an jedem Bildpunkt eine vollständige Spannungsrampe von +3 V bis -3 V durchgeführt wurde und dabei das Stromsignal aufgezeichnet wurde. Die Grauwertskala ist 0 pA - 10 pA bei einem Referenzwert von 50 pA bei +3 V.

nicht mit der Topographie korreliert werden können und sehr viel größer als die einzelnen Aluminiumoxidkörner sind, zeigen in den I-V-Spektren eine signifikante differentielle Leitfähigkeit bei der Tunnelspannung von 0 V. Diese differentielle Leitfähigkeit entspricht ca. 10 % der statischen Leitfähigkeit am Referenzpunkt +3 V/50 pA. Die Bereiche erhöhter Leitfähigkeit stellen zwischen 10 % - 30 % der gesamten Fläche und könnten bei flächigen Supraleiter/Isolator/Metall-Tunnelkontakten signifikant zu Leckströmen beitragen. Ripardt und Mitarbeiter haben auch diese zwei Arten von I-V-Spektren auf Al_2O_3 gefunden, welches durch thermische Oxidation hergestellt wurden. Sie führten die signifikante differentielle Leitfähigkeit bei einer Spannung von 0 V auf Zustände in amorphen Al_2O_3 zurück, die durch Cluster adsorbierter O_2^- -Moleküle entstehen [65][62][78]. Im Gegensatz dazu interpretieren wir unsere Spektren, unter Berücksichtigung der Ergebnisse der lateralen Verteilung der Barrierenhöhe, dahingehend, dass die Bereiche mit verschwindender differentielle Leitfähigkeit kristallinen Al_2O_3 zuzuordnen sind und die Bereiche nicht verschwindender differentielle Leitfähigkeit amorphem Al_2O_3 entsprechen.

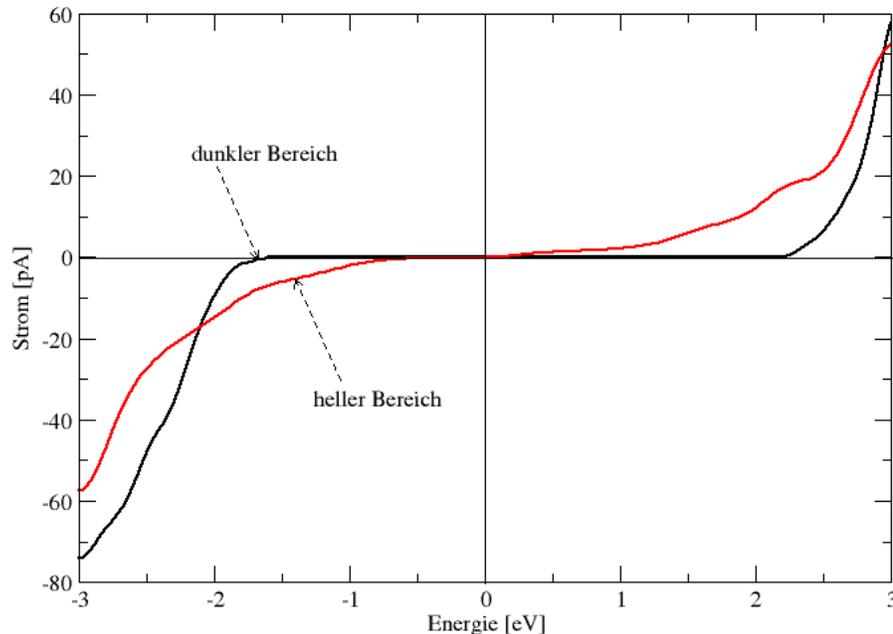


Abbildung 4.8: Vergleich der I-V-Spektren in den hellen (rot) und in den dunklen (schwarz) Bereichen des Spektroskopiebildes aus Abb. 4.7.

4.1.2 Thermisch oxidierte Tunnelbarrieren [19]

Zur Herstellung der thermisch oxidierten Barrieren wurde direkt nach dem Aufdampfen der Aluminiumschicht die UHV-Kammer mit Sauerstoff bis zu einem Partialdruck von $p_{O_2} = 1 \cdot 10^{-6}$ mbar geflutet. Nach einer ersten Oxidation für ca. 10 Min. bei Raumtemperatur wurde die Temperatur für 20 Min. auf 873 K erhöht und dann die Probe wiederholt kurz auf 1273 K erhitzt. Das Fortschreiten der Oxidation wurde immer wieder mittels XPS analog zu den plasmaoxidierten Schichten beobachtet, bis sichergestellt war, dass das Aluminium vollständig oxidiert, die Basiselektrode Niob allerdings nicht oxidiert war.

Beugungsbilder niederenergetischer Elektronen (LEED) direkt nach der Oxidation der Schicht zeigten ein hexagonales Punktmuster, wie es für eine $Al_2O_3(0001)$ -Schicht zu erwarten ist. Aus den beobachteten Intensitätsmaxima ließ sich jedoch nicht auf die absoluten Gitterkonstanten an der Oberfläche zurückrechnen, da die Geometrie des LEED-Messaufbaus, speziell der Abstand zwischen Probe und Schirm, nicht genau bekannt ist. Das LEED-Bild deutet auf ein kristallines Wachstum des Oxids bei der thermischen Oxidation der Aluminiumschicht hin, wogegen bei den plasmaoxidierten Schichten in keinem Fall ein LEED-Bild beobachtet werden konnte.

Um die Unterschiede zwischen den plasmaoxidierten und den thermisch oxidierten Tun-

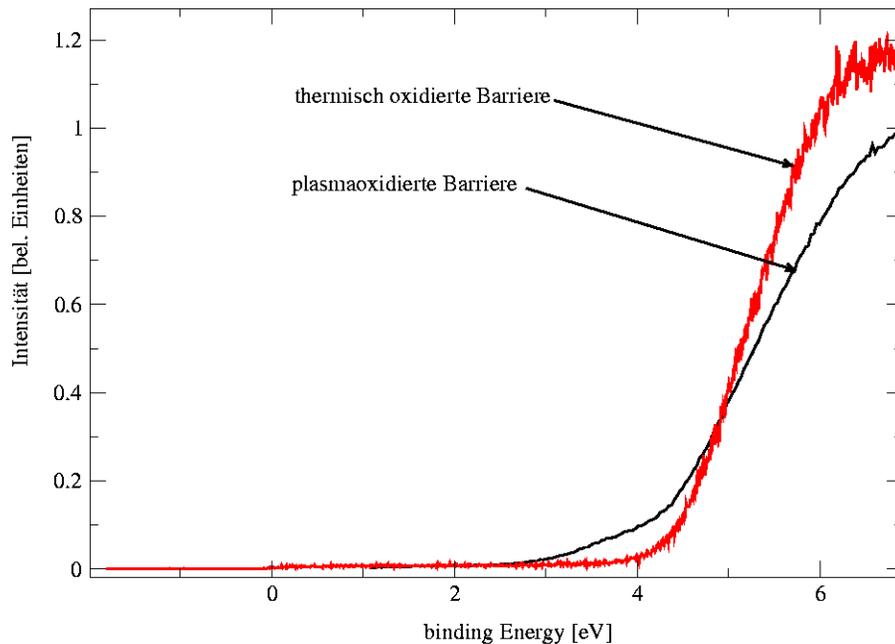


Abbildung 4.9: Vergleich der UPS-Spektren einer thermisch oxidierten Aluminiumschicht (rot) und einer durch Plasmaoxidation hergestellten Tunnelbarriere (schwarz).

nelbarrieren näher zu untersuchen, wurde auch an den thermisch oxidierten Tunnelbarrieren UPS-Messungen durchgeführt. Diese zeigen wie erwartet keine Fermi-Kante und eine Energielücke, die vergleichbar mit der Energielücke der plasmaoxidierten Schichten ist. Im direkten Vergleich der Spektren (Abb. 4.9) werden die Unterschiede allerdings sichtbar. Die plasmaoxidierte Schicht zeigt einen langsamen bei ca. 3 eV beginnenden Anstieg des Valenzbandes bis zu einem lokalen Maxima in der Zustandsdichte bei einer Energie von ca. 6 eV, welches den $Al2sO3p$ -Zuständen des Oxids zugeordnet werden kann. Der Anstieg bei der thermisch oxidierten Schicht beginnt erst bei einer Energie von 4 eV und verläuft insgesamt steiler. Dieser langsamere Anstieg bzw. die innerhalb der Energielücke des plasmaoxidierten Aluminiums vorhandenen Zustände könnten von Defekten in den Schichten bzw. von amorphen Bereichen des Aluminiumoxids stammen, wie sie im vorherigen Kapitel durch STM-/STS-Messungen identifiziert werden konnten.

Zusammenfassend besitzen die durch thermische Oxidation hergestellten Schichten nicht nur eine bessere Kristallinität, sondern scheinen auch homogener in Bezug auf die elektronischen Eigenschaften zu sein, wie es auch im Folgenden durch STS-Messungen gezeigt wird.

In STM-Topographien mit großen Scanbereichen ist die Morphologie der gestuften Nioboberfläche zu erkennen. Die Stufenhöhen zwischen den Terrassen beträgt (0.237 ± 0.01) nm und ist in sehr guter Übereinstimmung mit der Stufenhöhe auf Nb(110) (0.233 nm). In kleineren Scanbereichen findet man jedoch eindeutige Unterschiede zu einer reinen Niob-Oberfläche. Die Unterschiede sind:

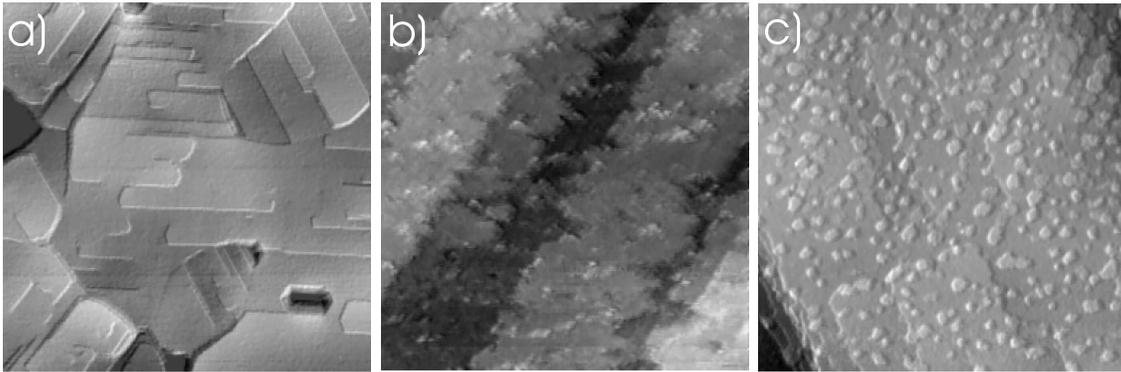


Abbildung 4.10: a) Topographie einer mit Al_2O_3 bedeckten Nb(110)-Schicht in einem Scanbereich von $400\text{ nm} \times 400\text{ nm}$, Grauwertskala 2.3 nm , Rauigkeit 0.37 nm (RMS), $V_t = +1.8\text{ V}$, $I_t = 30\text{ pA}$. Der Höhenunterschied zwischen den großen Terrassen beträgt $(0.237 \pm 0.01)\text{ nm}$ und entspricht der Stufenhöhe einer Nb(110)-Oberfläche.
 b) Vergrößerter Ausschnitt aus a) ($100\text{ nm} \times 100\text{ nm}$, Grauwertskala 1.4 nm , Rauigkeit 0.3 nm (RMS)). Die Rauheit der Schicht innerhalb einer Terrasse ist ca. 0.1 nm und damit größer als die einer Niob-Terrasse.
 c) STM-Topographie einer anderen Probe, welche kleine Inseln zeigte ($150\text{ nm} \times 150\text{ nm}$, Grauwertskala 2.0 nm , Rauigkeit 0.2 nm (RMS)). Die Inseln haben eine mittlere Höhe von $(0.4 \pm 0.13)\text{ nm}$, was nahe an der Stufenhöhe einer $Al_2O_3(0001)$ -Schicht liegt. Die mittlere Breite der Inseln beträgt $(4.1 \pm 0.13)\text{ nm}$.

- Die monoatomaren Stufenkanten, die bei einer unbedeckten Nioboberfläche glatt und gerade sind, sind bei einer mit dem Oxid bedeckten Oberfläche meistens ausgefranst.
- Die Rauheit innerhalb einer Terrasse ist erhöht und beträgt bei der bedeckten Oberfläche in den meisten Fällen ca. 0.1 nm_{rms} .
- Innerhalb der Terrassen treten bei höheren Energien, in den meisten Fällen Inseln, auf. Dies zeigen die meisten Proben (vgl. Abb. 4.14 a)-f)).
- Bei $\sim 10\%$ der Proben können bei innerhalb der Terrassen kleine Inseln beobachtet werden (vgl. Abb. 4.10). Diese Inseln haben eine mittlere Höhe von $(0.40 \pm 0.13)\text{ nm}$ und einen Durchmesser von $(4.1 \pm 1.5)\text{ nm}$. Die Höhe der Inseln liegt nahe an der Höhe die für eine Monolage $Al_2O_3(0001)$ erwartet wird ($0.43\text{ nm} = 1/3c$).

Dieses ist insofern überraschend, als eine ideale isolierende Schicht im STM keine topographische Information liefern kann. Die größere Streuung der Höhe der Inseln im Vergleich zur Streuung der Höhe von Terrassen kommt teilweise von einem größeren Rauschen auf den Inseln, spiegelt aber auch eine wirkliche Streuung in den Höhen der Inseln wider. Zusammen mit dem Auftreten der Inseln findet gleichzeitig eine Erniedrigung der Tunnelbarriere im Vergleich zu den Proben ohne Inseln statt ($\approx 1\text{ eV}$ im Vergleich zu $\approx 2\text{ eV}$). In Abb.

4.10 sind Topographien einer mit Oxid bedeckten Niobschicht in verschiedenen Vergrößerungen gezeigt. I-V-Spektroskopien, die auf dem hauptsächlich vorkommenden Probentyp

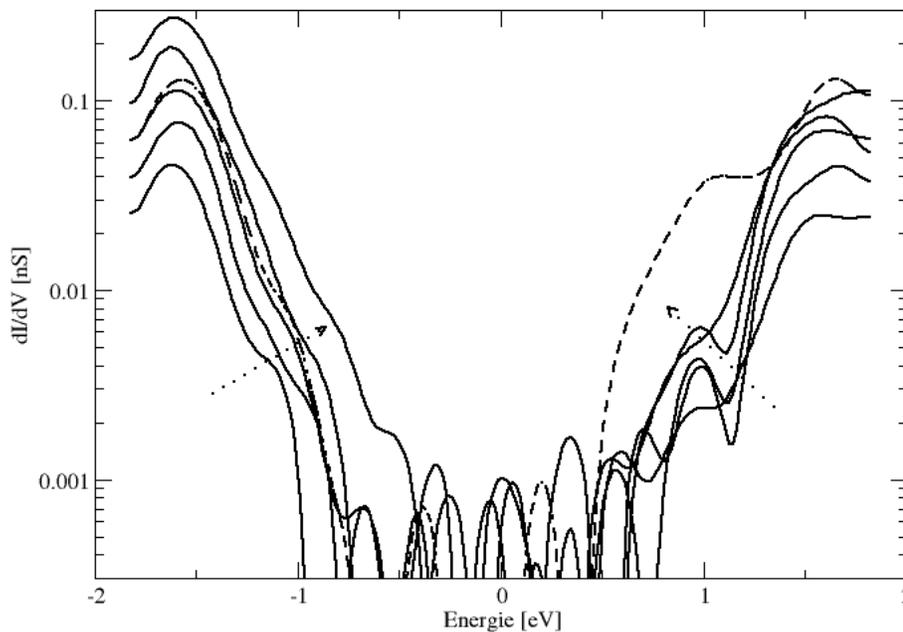


Abbildung 4.11: I-V-Spektren einer mit Al_2O_3 bedeckten Niob-Oberfläche. Für verschiedene Tunnelabstände lokal gemessenes Leitfähigkeitsspektrum. Die Pfeile zeigen die Änderung der Leitfähigkeit wegen des kleiner werdenden Abstandes zwischen Spitze und Probe an. Die gestrichelte Kurve ist ein Beispiel für das Auftreten einer breiten Schulter bei einer Energie von ca. 1 eV.

durchgeführt wurden, zeigen Strom-Spannungscharakteristiken, die sehr ähnlich sind zu den auf den plasmaoxidierten Proben. Ein Satz dieser I-V-Kurven für verschiedene Referenzpunkte, d. h. verschiedene Sollströme, ist in Abb. 4.11 zu sehen. Die Kurven deuten auf ein halbleitendes Verhalten der Probe mit einer Energielücke von 1.5 eV hin. Vergleicht man I-V-Kurven, die an verschiedenen Punkten auf der Probe gemessen wurden, so fällt auf, dass speziell die scheinbare Leitungsbandkante von Stelle zu Stelle variiert. In der gestrichelten Kurve in Abb. 4.11 ist exemplarisch zu sehen, dass eine breite Schulter an der Leitungsbandkante bei einer Energie von +0.5 eV - 1.0 eV auftritt. Wegen dieses lokalen Charakters der I-V-Kennlinien wurden Spektroskopiebilder in einem Größenbereich von 15 nm x 15 nm mit einer Auflösung von 128 x 128 Punkten aufgenommen. Werden alle diese Kurven gemittelt, wodurch sich eine positionsunabhängige Zustandsdichte ergibt, so erhält man die in Abb. 4.12 zu sehende I-V-Kennlinie. Da bei dieser Kurve die Anzahl

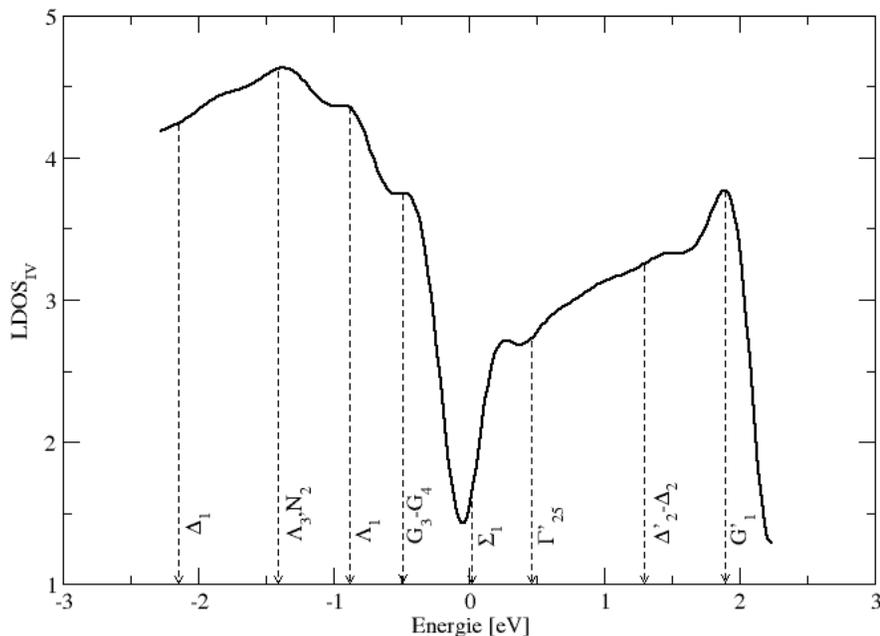


Abbildung 4.12: Gemittelttes Leitfähigkeitsspektrum, welches aus 16384 Einzelkurven bestimmt wurde, die gleichmäßig verteilt in einem Bereich von 15 nm x 15 nm gemessen wurden. Die Energien der beobachteten Signaturen stimmt mit der Energie kritischer Punkte der Volumenbandstruktur von Niob überein.

der zu mittelnden Kurven sehr groß ist, wird der statistische Fehler des Mittels kleiner als die Linienbreite der Kurve. Dieses gemittelte Tunnelspektrum zeigt eine reich strukturierte Zustandsdichte, deren Maxima wieder den kritischen Punkten der Volumenbandstruktur von Niob zugeordnet werden können (vgl. Kapitel 3.1). Die zweidimensional gemittelte Tunnelspektroskopie zeigt also für kleine Energien im Wesentlichen die Tunnelspektren für Tunneln zwischen den beiden Metallelektroden. Dies würde man auch für ein System mit einem idealen Isolator zwischen zwei Metallelektroden erwarten. Bei genügend hohen Spannungen wird das Tunnelspektrum allerdings von lokalen Eigenschaften des Oxids, wie z. B. Defektzuständen, dominiert.

Abb. 4.13 zeigt eine z - V -Spektroskopie, die auf einem mit Al_2O_3 bedecktem Nb(110)-Film gemessen wurde. Die Messung von z - V -Kennlinien liefert, wie schon vorher beschrieben, ein Maß für die Zustandsdichte und erweitert damit den der STS zugänglichen Energiebereich. Dies kann vor allem bei der Messung auf Oxiden von Vorteil sein, da das durch die steigende Spannung immer größer werdende elektrische Feld wenigstens zum Teil durch das Zurückziehen der Spitze kompensiert wird. Die Gefahr eines elektrischen Durchbruchs

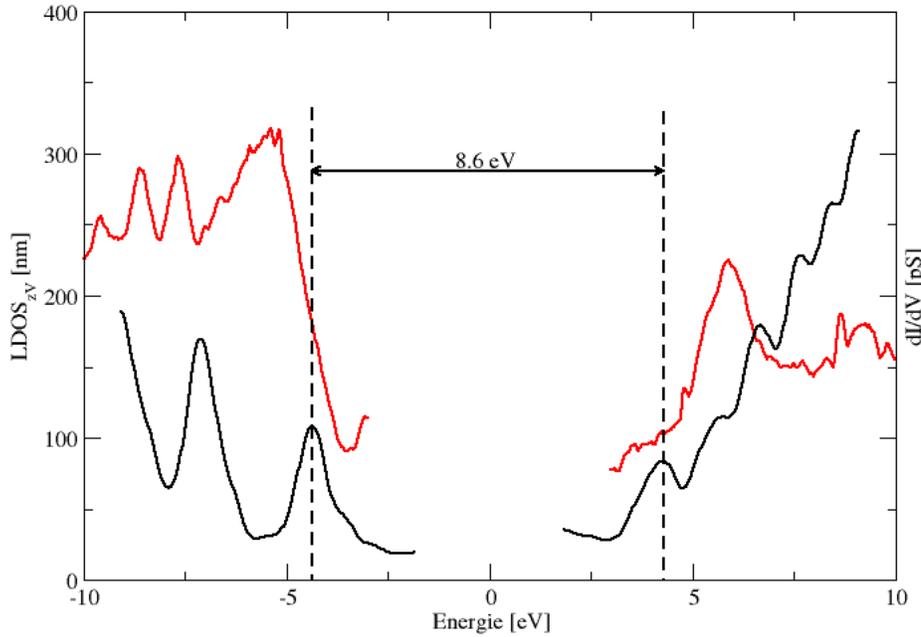


Abbildung 4.13: z-V-Spektroskopie auf einer epitaktisch gewachsenen Aluminiumoxidschicht (schwarz). Es ist die aus einer z-V-Kurve berechnete Zustandsdichte ($LDOS_{zV} = V_t * \frac{\partial z}{\partial V_t}$) gezeigt (schwarz). Zum Vergleich ist eine gleichzeitig gemessene dI/dV -Kurve (rot) dargestellt. Die Signaturen in der $LDOS_{zV}$ bei Energien von ca. ± 4.5 eV werden als die Bandkanten des Oxides interpretiert. Damit ergibt sich eine Energielücke von ~ 9 eV.

und damit einer Beschädigung des Oxides wird dadurch vermindert [26][58][44]. Alle z-V-Charakteristiken zeigen ausgeprägte Maxima bei Energien von $\pm(4, \dots, 4.5)$ V. Der Abstand zwischen den Maximas beträgt zwischen 8 V - 9 V, was der Energielücke von α - oder γ -Aluminiumoxid entspricht. Die Resonanzen oberhalb 6 V oder unterhalb -6 V sind höchstwahrscheinlich Feldemissions- bzw. Gundlachresonanzen. Der Peak bei -6 eV passt ausgezeichnet zu den UPS-Messungen [12]. Die schwarze Kurve, welche die aus der Spannungs-Abstandskurve berechnete Zustandsdichte ($LDOS_{zV}$) zeigt, hat allerdings nicht die Kurvenform, welche für die Zustandsdichte eines Halbleiters/Isolators erwartet wird. Dort wird für die Zustandsdichte innerhalb der Bandlücke der Wert 0 und an den Bandkanten ein steiler Anstieg der Zustandsdichte erwartet. Um diese Diskrepanz aufzulösen, wurde von uns gleichzeitig zur Spannungs-Abstandskurve mittels eines Lock-Ins die differentielle Leitfähigkeit $\frac{\partial I}{\partial V}$ aufgezeichnet, welche in der Abbildung als rote Messkurve zu sehen ist. Das $\frac{\partial I}{\partial V}$ -Signal spiegelt hierbei die Änderung der Tunnelwahrscheinlichkeit mit

der Tunnelspannung wider und ist somit wieder ein Maß für die Zustandsdichte der Probe. Die gemessene $\frac{\partial I}{\partial V}$ -Kurve zeigt zwei ausgeprägte Maxima in einem Abstand von 10 eV und im Bereich zwischen den Maxima eine reduzierte Zustandsdichte. Der Peak bei der Energie -6 eV passt hierbei exzellent zu der in UPS-Spektren beobachtete $\text{Al}_3\text{sO}_2\text{p}$ -Struktur [12]. Im vorliegenden Fall scheint die stark energieabhängige Zustandsdichte dazu zu führen, dass die $L\text{DOS}_{zV}$ eine recht grobe Näherung der wahren Zustandsdichte darstellt und eher Informationen über die lokale Ableitung der Zustandsdichte liefert als über die Zustandsdichte selbst. Die Messung mittels Lock-In-Technik scheint also hier die zuverlässigeren Ergebnisse zu liefern. Diese Diskrepanz zwischen den beiden Messmethoden könnte mit einer spannungs- oder abstandsabhängigen Tunnelbarriere Φ zusammenhängen.

Zusammenfassend kann man sagen, dass die Spektroskopie der dünnen Al_2O_3 -Schicht der intuitiven Sichtweise eines Tunnelns durch eine dünne Isolatorschicht entspricht. Die Barriere verhält sich für kleine Spannungen strukturlos, solange die Energie der tunnelnden Elektronen klein im Vergleich zur Energielücke des Isolators ist. Dies ist im besonderen für Al_2O_3 richtig, da hier die durch das Oxid geformte Barriere $\Phi \approx \frac{1}{2}E_g$ in etwa der Vakuumbarriere entspricht. Andererseits ist das Oxid, wenn auch epitaktisch, nicht defektfrei. Dadurch wird das lokale Tunnelspektrum für genügend große Energien durch lokale Eigenschaften des Oxids wie z. B. Defekte bestimmt. Die Flächenmittelung der Spektren erlaubt es im nachhinein die Tunnelspektren in diesem einfachen Bild zu interpretieren.

Die Idee der lokalen Defekte und ihr Einfluss auf die Tunnelspektroskopie sollte näher überprüft werden. Dazu wurde ein bestimmtes Gebiet der Probe wiederholt und bei verschiedenen Tunnelspannungen im Bereich zwischen 0 V und 2.5 V gescannt, wobei die Tunnelspannung von Bild zu Bild um jeweils 0.5 V erhöht wurde. Damit bei einer Spannung von 0 V gemessen werden kann, wurde zusätzlich zur dc-Spannung eine 50 mV ac-Spannung mit einer Frequenz von 2 kHz aufmoduliert. Bei 0 V erscheint die Topographie der mit Al_2O_3 bedeckten Niob-Elektrode glatt. Mit steigender Tunnelspannung treten immer mehr kleine Erhöhungen auf, die im Mittel eine Höhe von (1.1 ± 0.25) nm und einen Durchmesser von (5.0 ± 1.1) nm haben. Die Höhe der Hügel entspricht der Dicke der präparierten Al_2O_3 -Schicht. Innerhalb der Fehlergrenzen scheint die Höhe und die Breite der Hügel unabhängig vom Vorzeichen und der Größe der verwendeten Spannung zu sein. Die Breite der Hügel scheint durch das laterale Auflösungsvermögen der Spitze begrenzt. Außerdem treten bei negativen Spannungen die beobachteten Hügel an anderen Stellen als bei positiven Spannungen auf. Diese Beobachtungen sind reproduzierbar, d. h. eine solche Bildsequenz kann wiederholt ohne merkbliche Veränderungen aufgenommen werden. Da die Hügel nur bei größeren Tunnelspannungen auftreten, erscheint es natürlich ihre Existenz lokalisierten Defektzuständen im Aluminiumoxid zuzuschreiben. Die Höhe der Hügel lässt vermuten, dass sich diese Defektzustände über die ganze Schichtdicke des Oxids erstrecken, wogegen die laterale Ausdehnung wahrscheinlich durch das Auflösungsvermögen der Spitze begrenzt ist. Da ihr Auftreten vom Vorzeichen der verwendeten Spannung abhängt, muss es sich um zwei unterschiedliche Defektarten handeln: Einen unbesetzten Zustand bei einer Energie von +1 eV und einen besetzten Zustand bei einer Energie von -1 eV. Ein guter Kandidat für den besetzten Zustand bei +1 eV wäre z. B. ein Farbzentrum, welches durch eine Sauerstofffehlstelle entsteht. Dieses sollte einen s-artigen Defektzustand bei 3.5 eV

oberhalb der Valenzbandkante verursachen, wogegen andere, p-artige Zustände nahe an der Leitungsbandkante liegen [91]. Der Ursprung des Defektzustandes bei einer Energie von +1 eV ist allerdings unklar.

Die Existenz von Defektzuständen im Oxid wird durch eine spezielle Art der Kathodo-

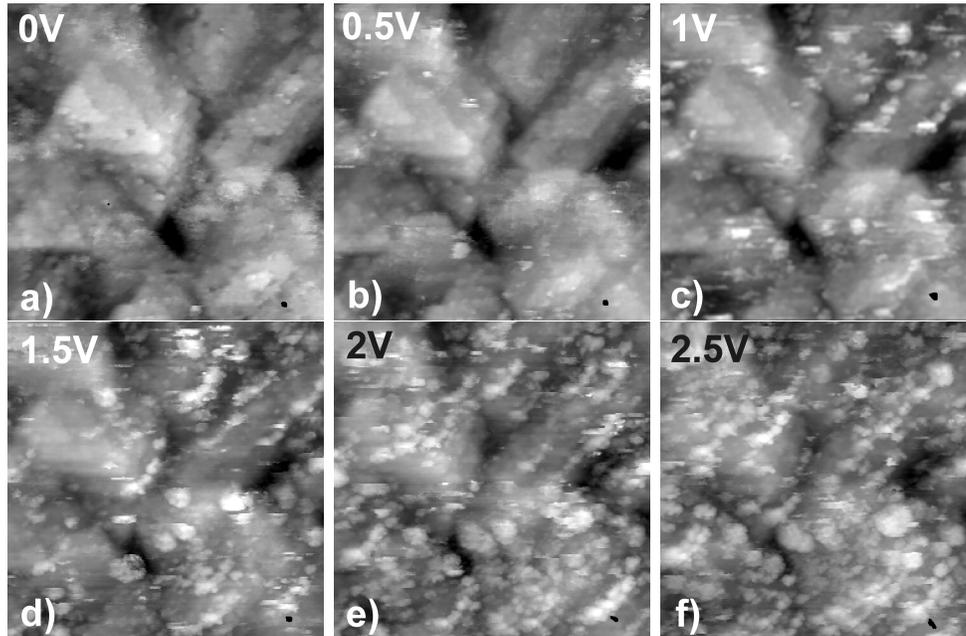


Abbildung 4.14: Bildsequenz einer auf Nb(110) aufgetragenen Al_2O_3 -Schicht (20 nm x 20 nm, Grauwertskala: 0.2 nm) bei verschiedenen Tunnelspannungen (0 V, 0.5 V, 1 V, 1.5 V, 2 V, 2.5 V). Die mit steigender Tunnelspannung wachsende Anzahl der Hügel ist zu sehen.

luminiszenz, bei der die Spitze im Feldemissionsmodus (≈ 1000 V, $\approx 1 \mu A$) ein blaues Licht erzeugt, untermauert. Im Gegensatz dazu ist z. B. auf einer Nioboberfläche bei der selben Prozedur kein Licht zu sehen. Diese Beobachtung gibt einen Hinweis auf einen strahlenden Übergang innerhalb des Oxides mit einer Energie von 2 eV - 3.5 eV, was gut mit den beobachteten Defektzuständen zusammenpasst. Leider ist weder die I-V- noch die z-V-Spektroskopie im Stande, die beobachteten Defektzustände befriedigend aufzulösen. In der I-V-Spektroskopie scheint der Defektzustand zwar mit der Ausbildung einer Schulter im dI/dV -Spektrum bei einer Energie von etwa ≈ 1 eV zu korrelieren. Dies ist allerdings nicht eindeutig. Die z-V-Spektroskopie liefert in diesem Energiebereich leider keine zuverlässigen Ergebnisse.

Eine in diesem Zusammenhang noch offene Frage sind die auf den Proben mit Inseln gemessenen zwei verschiedenen Stufenhöhen. Die erste gemessene Stufenhöhe (0.237 nm) passt sehr gut zu der auf einer Nb(110) erwarteten Stufenhöhe. Diese Stufenhöhe wird auch beim Durchtunneln eines idealen Oxids erwartet. Die zweite gemessene Stufenhöhe von 0.4 nm liegt nahe an der Höhendifferenz der Terrassen, wie sie für eine $Al_2O_3(0001)$ -Oberfläche erwartet wird. Sie liegt nahe, dass in diesem Fall eine topographische Information über das

Oxid vorliegt, was aber bei einem idealen Oxid nicht der Fall wäre. Das Auftreten der Inseln wird von einer Erniedrigung der Tunnelbarriere begleitet (s. o.). Daher sind zwei Situationen vorstellbar. Zum einen könnte die niedrigere Tunnelbarriere auf aluminiumreiches substöchiometrisches Oxid hinweisen, welches eine nicht verschwindende homogene Zustandsdichte bei höheren Energien innerhalb des Gaps zeigt und somit ein Tunneln in die oberste Schicht erlaubt. Auch wenn diese Möglichkeit das Tunneln in die oberste Schicht erklärt, so verlangt sie jedoch ein substöchiometrisches Oxid, bei dem die Gitterabstände die gleichen wie bei $Al_2O_3(0001)$ sind. Eine alternative Erklärungsmöglichkeit wäre, dass das Tunneln durch zwei voneinander unabhängige Barrieren stattfindet. Angenommen, die durch das Oxid geformte Barriere hat eine geringe Barrierenhöhe (klein im Vergleich zur Vakuumbarriere), so trägt das Oxid nur wenig zum gesamten Tunnelwiderstand bei. Im Konstantstrom-Modus des Rastertunnelmikroskops hält das Mikroskop den Tunnelwiderstand, d. h. unter unseren Annahmen im Wesentlichen die Länge der Vakuumbarriere, konstant und ist somit empfindlich auf eine Änderung der Dicke der Oxidschicht. Diese Erklärung zieht die niedrigere Barrierenhöhe der Proben, auf denen die Inseln zu beobachten waren, in Betracht und benötigt keinen unveränderten Gitterparameter für die substöchiometrischen Proben. Offen bleibt hierbei allerdings die Frage, was die niedrigere Barrierenhöhe verursacht.

Kapitel 5

Gold-Nanoteilchen auf $Al_2O_3/Nb(110)$ Coulomb-Blockade bei Raumtemperatur

5.1 Präparation der Nanoteilchen

Die Gold-Nanoteilchen auf dem System $Al_2O_3/Nb(110)$ /Saphir wurden durch eine Methode präpariert, die auf der Selbstorganisation von Diblock-Copolymeren beruht [45][10][76]. Dazu wird das Diblock-Copolymer Polystyrol (PS)-*block*-Poly(2-vinylpyridin)(P2VP) in Toluol gelöst, was zur Ausbildung von inversen sphärischen Mizellen führt. Dabei bildet in dem unpolaren Lösungsmittel Toluol der hydrophile P2VP-Block den Kern und der hydrophobe PS-Block die Schale einer Mizelle [45][10][76]. Durch Zugabe von Goldsalz zu der Lösung und ausgiebiges Rühren werden die Anionen des Salzes durch Protonenaustausch an die Pyridingruppe des Mizellkernes angelagert. Dip-coating der Probe in diese Lösung unter optimierten Bedingungen, wie z. B. einer bestimmten Ziehgeschwindigkeit, führt zu einer einzelnen Monolage dieser Mizellen auf der Probe, welche einen hohen Grad an Ordnung aufweist. In einem Plasmaschritt wird das Polymer entfernt [45][10][76]. In Abb. 5.1 ist das Präparationsschema zur Herstellung des Coulomb-blockierten Systems dargestellt.

Vorteile der Präparation der Nanoteilchen mithilfe der mizellaren Methode sind die im Gegensatz zu anderen Methoden sehr enge Größenverteilung der Teilchen, die Skalierbarkeit der Abstände durch die Variation der PS-Kettenlängen, die Skalierbarkeit der Größe durch die Variation der P2VP-Kettenlänge und die Beladung mit Goldsalz. Wird anstelle des Goldsalzes ein anderes Metallsalz verwendet, so lassen sich im Prinzip Nanoteilchen aus beliebigen Materialien herstellen. Die Größe der Nanoteilchen kann zuverlässig im Größenbereich zwischen 2 nm und 15 nm eingestellt werden. Die Variation der Kettenlängen ermöglicht es, die Abstände der Nanoteilchen im Bereich von 30 nm bis 300 nm zu variieren, wobei bei allen Maßnahmen immer die nahezu perfekte hexagonale Ordnung erhalten bleibt. Diese Ordnung ist zwar für die hier durchgeführten Experimente nicht von entscheidender Wichtigkeit, schafft aber einen erheblichen Vorteil, wenn nichtlokale Experimente,

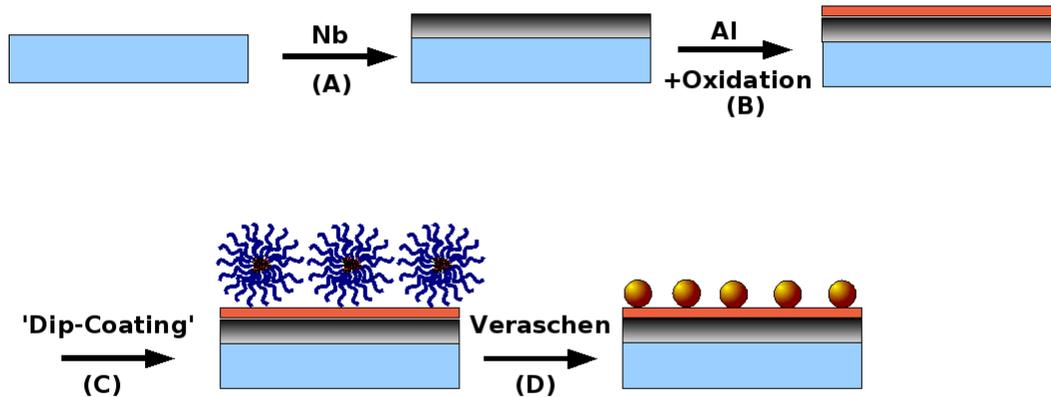


Abbildung 5.1: A: Aufbringen der Basiselektrode aus Niob auf das Substrat.
 B: Aufdampfen einer Aluminiumschicht und Oxidieren.
 C: Aufziehen der goldsalzbeladenen Mizellen in einem *ex-situ*-Schritt.
 D: Veraschen der Polymerhülle im Sauerstoffplasma und Tempern.

wie z. B. XPS-, UPS- oder SQUID-Messungen durchgeführt werden sollen.

Der kritischste Schritt bei der Präparation des Coulomb-Systems ist wie zu erwarten die Veraschung der Mizellen im Plasma, wobei unseren Experimenten zur Folge das größte Problem die Nukleation der Nanoteilchen ist. Da die Reduktion des Metallsalzes und die Nukleation im Plasma von sehr vielen Parametern (Druck im Plasma, Leistung, Temperatur, Elektrodengeometrie ...) abhängig ist, kann für diesen Schritt kein universelles Rezept angegeben werden, vielmehr müssen die Parameter für jede Anlage getrennt und wiederholt bestimmt werden. Bei der falschen Wahl der Parameter ist das Ergebnis meist zerlegte oder nicht einheitlich nukleierte Teilchen.

Meistens wurden in dieser Arbeit Nanoteilchen aus Gold präpariert, da ihre Herstellung am besten reproduzierbar ist und mit ihnen am einfachsten saubere Teilchen hergestellt werden können.

Der Gesamtaufbau des Systems ist am besten in TEM-Querschnittsaufnahmen zu erkennen. Abb. 5.5 zeigt einen solchen TEM-Querschnitt mit zwei Nanoteilchen auf einer dünnen Tunnelbarriere aus Al_2O_3 auf $Nb(110)$. Aus den Bildern lässt sich die Dicke der Tunnelbarriere zu 1.3 nm bestimmen, was genau dem in diesem Fall erwarteten Wert entspricht. Um

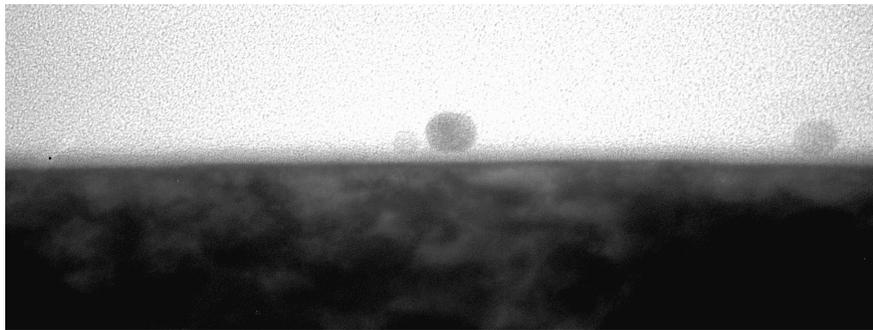


Abbildung 5.2: TEM-Querschnittsaufnahme (80 nm x 30 nm) des Systems Gold-Nanoteilchen/ Al_2O_3 /Nb(110). Das Nanoteilchen sitzt elektrisch isoliert auf der 1.3 nm dünnen Tunnelbarriere aus Aluminiumoxid.

zu überprüfen, ob diese dünne Aluminiumoxidschicht auch eine elektrisch isolierende Tunnelbarriere darstellt, wurde eine Gegenelektrode aus Aluminium aufgedampft und an einer strukturierten Probe Strom-Spannungscharakteristiken bei tiefen Temperaturen (4.2 K) aufgenommen. Diese I-V-Charakteristiken zeigten eindeutig ein Supraleiter-Normalleiter-Tunneln, was bedeutet, dass die Tunnelbarriere auf einer Größenskala von $300 \mu m \times 300 \mu m$ (typische Strukturgröße) elektrisch isolierend ist. Es ist auch zu erkennen, dass die Tunnelbarriere die Gold-Nanoteilchen von der metallischen Basiselektrode aus Niob(110) trennt, d. h. bei den beobachteten Teilchen keine Kurzschlüsse zwischen Nanoteilchen und Basiselektrode auftreten. Betrachtet man eines dieser Nanoteilchen näher (vgl. Abb. 5.3), so erkennt man, dass es homogen und ohne innere Grenzflächen zu sein scheint. Eine wie mit dem STM festgestellte Facettierung des Teilchens ist in diesem Fall (Abb. 5.3) jedoch nicht eindeutig zu sehen.

Anhand dieser Messungen ist erkennbar, dass das System Gold-Nanoteilchen/ Al_2O_3 /Niob(110)-/Saphir(0001) geeignet sein sollte, Coulomb-Blockaden einzelner Teilchen bei Raumtemperatur mit dem Rastertunnelmikroskop zu messen, wobei die Größe der Blockade durch die Verwendung verschieden großer Teilchen eingestellt werden kann.

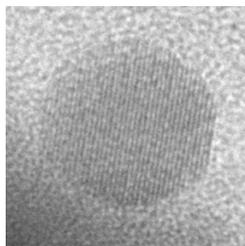


Abbildung 5.3: TEM-Querschnittsaufnahme (7 nm x 7 nm) eines einzelnen Gold-Nanoteilchens

5.2 Zur Nukleation der Nanoteilchen

Am Anfang der Experimente wurde versucht, das Polymer der goldsalzbeladenen Mizellen in einem Wasserstoffplasma zu entfernen. So sollte die Ausbildung von Goldoxid von vornherein unterbunden werden. Das Ergebnis waren jedoch keine einheitlichen Teilchen, sondern Teilchenhaufen, die aus vielen kleinen Einzelteilchen bestanden. Solche Systeme wären zwar interessant für die Untersuchung von Kopplungseffekten, dies war aber am Anfang nicht gewünscht. In Abb. 5.4 links ist eine Topographie von solchen im Wasserstoffplasma veraschten Mizellen zu sehen.

Aus diesem Grund wurde dazu übergegangen, die Teilchen in einem Sauerstoffplasma

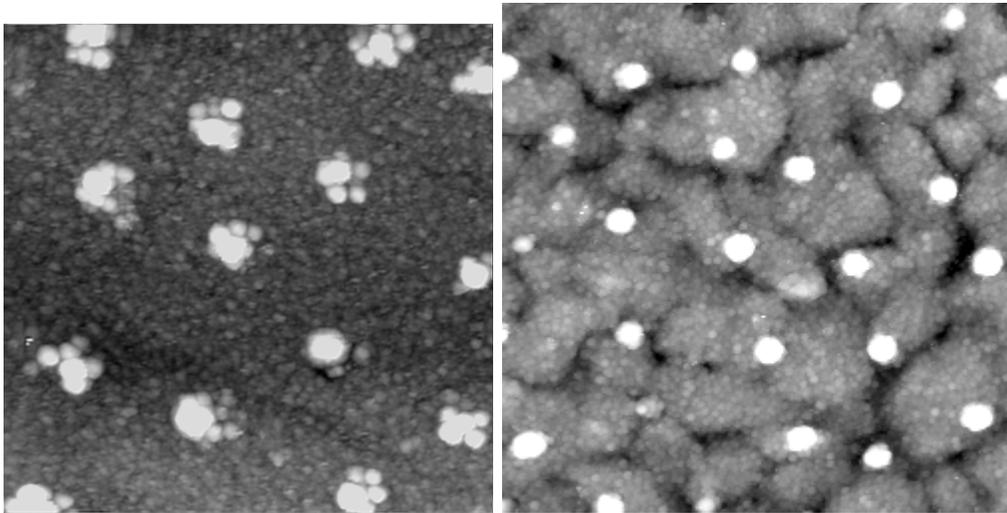


Abbildung 5.4: Nanoteilchen nach Veraschen im Wasserstoffplasma (links) (200 nm x 200nm, z-Skala: 7.5 nm) und nach Veraschen im Sauerstoffplasma (rechts) (150 nm x 150 nm, z-Skala: 6 nm)

($p(O_2) = 2 \cdot 10^{-2}$ mbar, $P = 50$ W, $t = 20$ Min., mobiler Plasmaätzer) zu veraschen. Dies erfordert einen anschließenden kurzen Tempersschritt (10 Min., 573 K) im Vakuum, um das im Sauerstoffplasma gebildete Goldoxid wieder zu elementarem Gold zu reduzieren. Auf großer Skala zeigen die im Sauerstoffplasma veraschten Proben einheitliche Teilchen mit einer schmalen Größenverteilung und einer guten hexagonalen Ordnung (Abb. 5.4 rechts). Messungen der Coulomb-Blockade an diesen Teilchen zeigen allerdings, dass bei diesen Proben praktisch keine systematische Änderung der Kapazität der Nanoteilchen (Coulomb-Gaps) in Abhängigkeit vom Teilchenradius zu sehen ist. In hochauflösenden Bildern einiger Teilchen (Abb. 5.5) ist zu erkennen, dass die meisten Teilchen eine inhomogene Struktur zeigen und aus kleineren Untereinheiten bestehen. Auf den Proben wurden allerdings auch einheitliche Teilchen ohne eine beobachtbare Unterstruktur gefunden, welche auch Coulomb-Blockaden zeigten. In Abb. 5.5 sind Bilder von hochauflösenden Topographien (oben) und deren absoluter Steigung (unten), je eines zerlegten (linke Bildhälfte) und eines homogenen Teilchens (rechte Bildhälfte) zu sehen. Das Bild der absoluten Steigung

zeigt empfindlicher die Unterteilung der Teilchen, welche an den Grenzflächen eher mit Änderungen der Steigung als mit Höhenänderungen einhergeht.

Auf den zerlegten Teilchen konnten auch Coulomb-Blockaden bei Raumtemperatur ge-

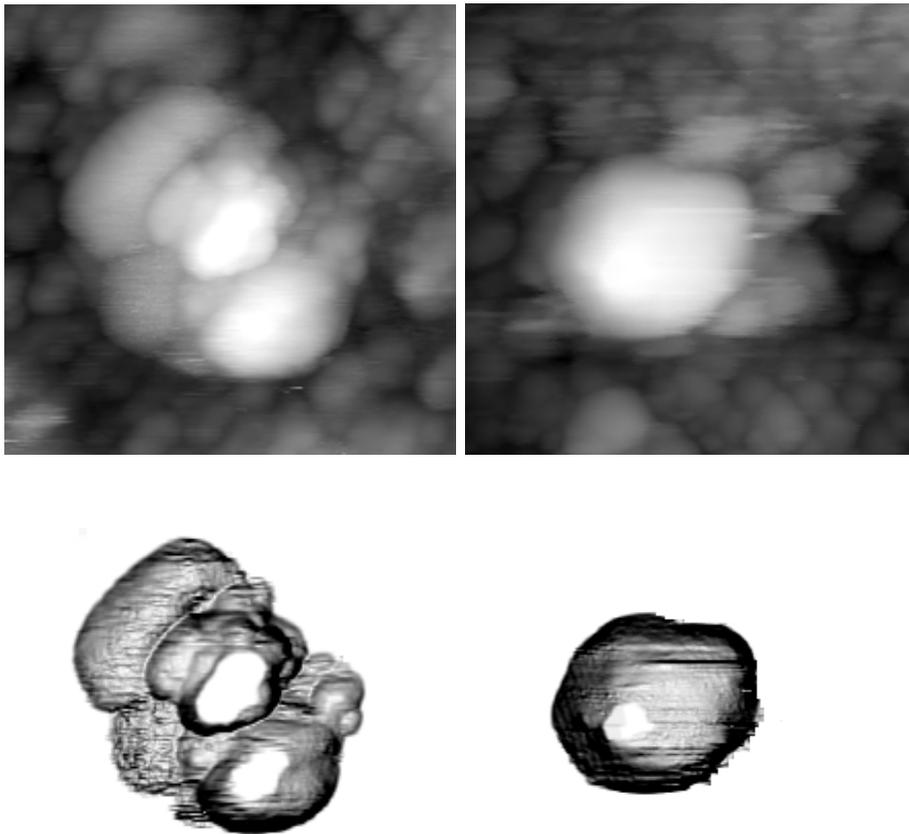


Abbildung 5.5: Topographie (oben) und Bild der absoluten Steigung (unten) eines zerlegten (linke Bildhälfte) und eines unzerlegten Teilchens (rechte Bildhälfte).

messen werden. Die aus den Messkurven bestimmte Kapazität der Nanoteilchen zeigte bei diesen Proben praktisch keine Abhängigkeit von der Teilchengröße. Da der Prozentsatz der Teilchen, welche eine solche Zerlegung zeigten, mit ca. 80 Prozent relativ hoch lag und von den verbliebenen 20 Prozent nur etwa 40 Prozent eindeutige Coulomb-Blockaden zeigten, wurden weitere Anstrengungen unternommen, die Qualität der Teilchen zu verbessern und die Reproduzierbarkeit der Coulomb-Blockade zu erhöhen. Die Veränderung bzw. Optimierung der Plasmaparameter (z. B. Druck, Leistung und Veraschungsdauer) brachte jedoch nur eine unwesentliche Verbesserung.

In einem nächsten Schritt wurde versucht, durch einen nachträglichen Tempersschritt bis ca. 1073 K die zerlegten Teilchen in homogene einheitliche Teilchen zu überführen. Dazu wurde eine wie vorher beschrieben präparierte Probe in einigen Temperaturschritten (ca. 873 K, ca. 973 K, ca. 1073 K) für jeweils 10 Min. im UHV-Cluster getempert und anschlie-

ßend Topographien mit Hilfe des Rastertunnelmikroskops aufgenommen. Der Effekt dieses Temperschnitts auf die Struktur der Teilchen wird in Abb. 5.6 verdeutlicht. Dort ist ein mit einem Canny-Kantenfilter bearbeitetes Bild der Topographien (Insets) der gleichen Probe vor und nach dem Tempern (10 Min., 1073 K) zu sehen. Der Canny-Kantenfilter nimmt eine Gaußfilterung des Bildes vor, berechnet danach die Ableitung des Bildes und zeigt anschließend nur Pixel oberhalb einer bestimmten Intensitätsschwelle an. Diese Prozedur hebt die Inhomogenitäten der Teilchen hervor und macht deren innere Grenzflächen als Linien sichtbar. Man erkennt, dass die Teilchen in der linken Bildhälfte eine blumenkohlartige Struktur aufweisen, wogegen die im rechten Bild dargestellten höher getemperten Teilchen wesentlich homogener sind. Dies zeigt, dass zumindest im Vakuum eine nachträgliche Homogenisierung der Teilchen erst bei einer sehr hohen Temperatur möglich ist. Allerdings scheint durch den Temperschnitt bei solch hohen Temperaturen die hexagonale Ordnung der Teilchen verloren zu gehen.

Bei näherer Betrachtung des kantengefilterten Bildes der homogenen Teilchen fällt auf, dass

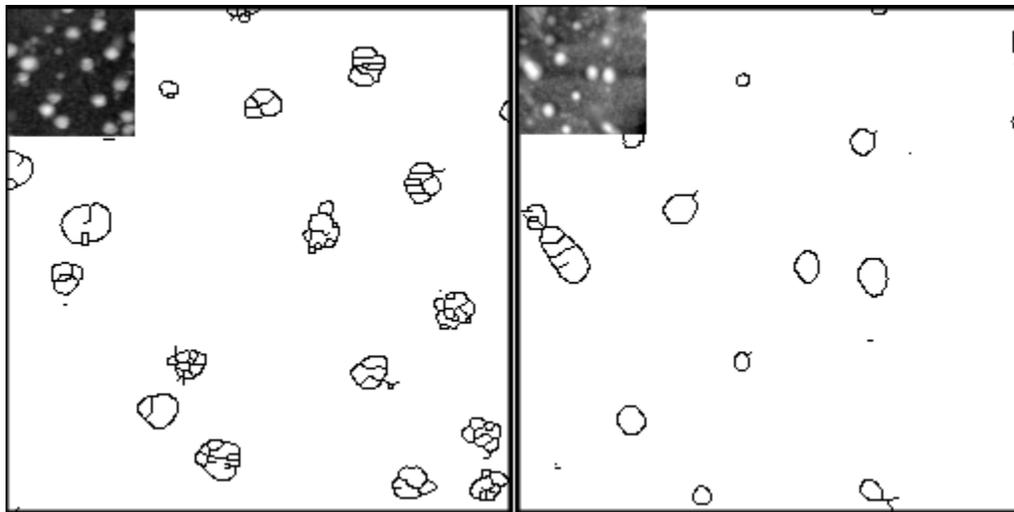


Abbildung 5.6: Links: kantengefilterte Topographie (100 nm x 100 nm) eines Coulomb-Systems nach dem Tempern bei 673 K. Die Teilchen zeigen eine innere Struktur; Inset: Topographie: (z-Skala: 8.4 nm)
Rechts: kantengefilterte Topographie (100 nm x 100 nm) eines Coulomb-Systems nach dem Temperschnitt bei 1073 K. Die Teilchen sind homogener. Inset: Topographie (z-Skala: 10.69 nm)

die Umrisse der Teilchen in einigen Fällen eine facettierte Struktur zeigen. Um dies näher zu untersuchen, wurde ein Teilchen aus dem Bild vergrößert und nach einer Kontrastanpassung das 2D-Steigungshistogramm berechnet, in welchem die Steigung in Abhängigkeit von der Richtung als Grauwert kodiert dargestellt ist. Man erkennt (Abb. 5.7 rechts), dass in bestimmten Richtungen des Teilchens eindeutige Häufungspunkte für einen Steigungswert zu sehen sind. Dies zeigt die Ausbildung von Facetten auf dem Teilchen, da bei einem kugelförmigen Teilchen eine breite Verteilung der Steigungen zu erwarten wäre.

Nachdem eine Plasmakammer an das UHV-Cluster angebaut worden war, wurde eine an-

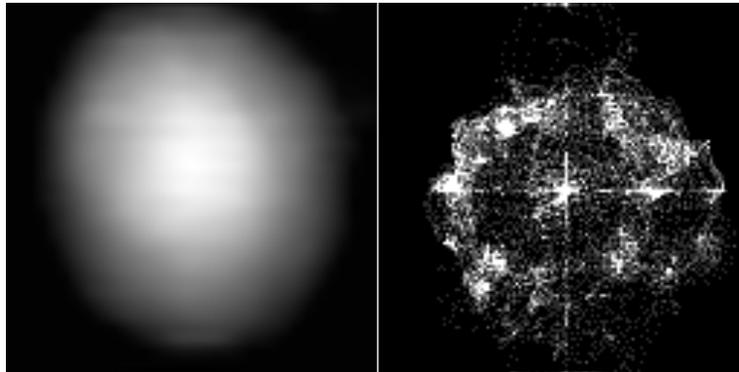


Abbildung 5.7: Links: Topographie eines homogenen Teilchens (aus Abb. 5.5 rechts)
Rechts: 2D-Steigungshistogramm des Teilchens links. Die Häufungspunkte im Steigungshistogramm zeigen eine Facettierung des Teilchens.

dere Präparationsroute verfolgt. Dabei wurde das Polymer bei einer niedrigen Leistung von 25 W ($p(O_2) = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mbar}$) in mehreren Zyklen verascht, wobei zwischen den Veraschungszyklen die Probe für jeweils 10 Min. bei einer Temperatur von 673 K getempert wurde. Diese Veraschungs-Temper-Zyklen wurden so lange durchlaufen, bis die meisten Teilchen (bis zu 80 Prozent) eine Coulomb-Blockade zeigten, deren Energielücke zur gemessenen Teilchengröße passte. Der Vorteil dieser Prozedur besteht darin, dass im Gegensatz zum nachträglichen Tempern die Ordnung und die schmale Größenverteilung der Teilchen erhalten bleibt. Außerdem wird durch die *in-situ*-Veraschung ein *ex-situ*-Transfer der Probe vermieden, welcher unvermeidlich zur Verunreinigung der Probe durch Adsorbate führt. Diese Prozedur ist ähnlich zu der im mobilen Plasmaätzter verwendeten Methode, bei der während des Plasmas die Temperatur der Probe auf bis zu 600 K erhöht wird. Erste Experimente mit dem System $Al_2O_3/Nb(110)$ lassen jedoch vermuten, dass ein Erhöhen der Temperatur während der Plasmabehandlung dazu führt, dass die Basiselektrode aus Niob oxidiert, was diese Prozedur, obwohl sie die schönsten und homogensten Teilchen produziert, ungeeignet macht.

5.3 Einfluss der Barrierenhöhe auf die Topographie

Eine Frage, die bei der Abbildung der Coulomb-blockierten Systeme mit dem STM auftaucht, war, inwiefern aus den STM-Aufnahmen auf die wirkliche Größe der Nanoteilchen geschlossen werden kann. Der Durchmesser stellt hierbei wegen der unvermeidlichen Faltung zwischen der Topographie der Proben mit der Tunnelspitze ein schlechtes Maß für die tatsächliche Teilchengröße dar. Allerdings ist auch die gemessene Höhe der auf der dünnen Tunnelbarriere deponierten Metallteilchen fragwürdig, da es Unterschiede in den Austrittsarbeiten zwischen den Nanoteilchen und der oxidischen Unterlage gibt, welche auch die

gemessene Topographie und damit die aus den Aufnahmen bestimmte Teilchenhöhe beeinflussen. Im Folgenden wird dieses Problem näher analysiert, wobei sich herausstellen wird, dass die Differenz zwischen den Austrittsarbeiten weitestgehend durch die Oxiddicke kompensiert wird und die gemessene Teilchenhöhe weitestgehend der tatsächlichen Teilchenhöhe entspricht.

In Abb. 5.8 ist die jeweilige Messsituation auf einem Teilchen und über der oxidischen Unterlage skizziert. Die Teilchenhöhe bestimmt sich anschließend als die Differenz der beiden gemessenen z -Werte. Befindet sich die Tunnelspitze über einem Nanoteilchen, so

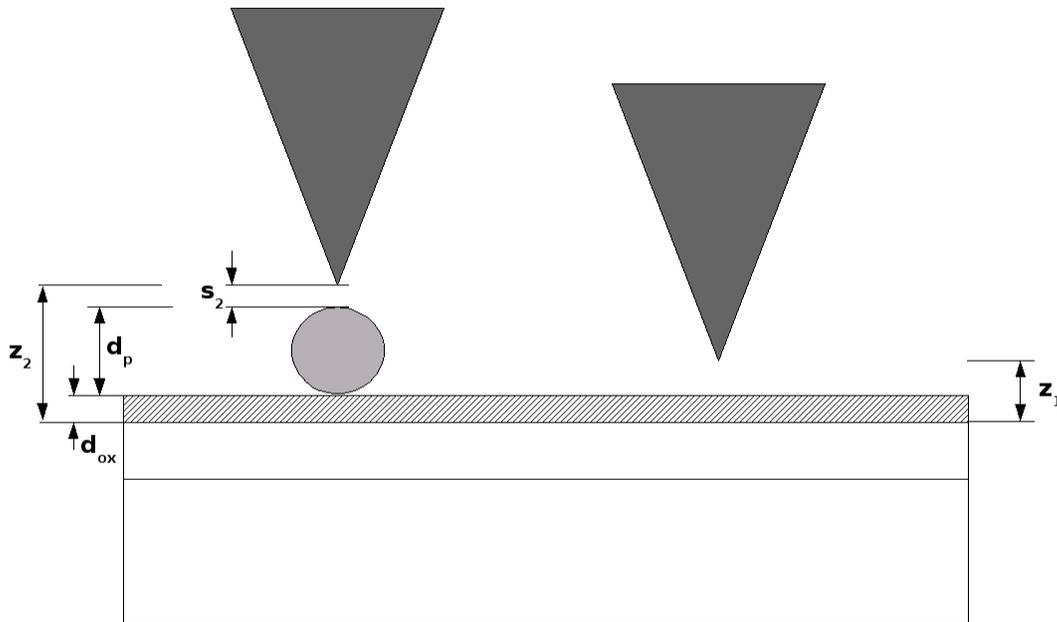


Abbildung 5.8: Messgeometrie bei der topographischen Abbildung eines metallischen Nanoteilchens auf einer dünnen Oxidschicht.

setzt sich das gemessene z -Signal (z_2) unter Vernachlässigung der Doppelbarriere und von Zustandsdichte-Effekten wie folgt zusammen:

$$z_2 = d_{ox} + d_p + s_2 \quad (5.1)$$

Hierbei ist d_{ox} die Dicke der Oxidschicht, d_p der Durchmesser des Nanoteilchens und s_2 der Tunnelabstand zwischen Nanoteilchen und der Tunnelspitze, welcher im Wesentlichen von der scheinbaren Barrierenhöhe über dem Nanoteilchen abhängt. Steht die Tunnelspitze über der Oxidschicht, so findet das Tunneln, unter der Voraussetzung einer idealen Tunnelbarriere, zwischen der Tunnelspitze und der Niob-Basiselektrode statt, wobei das

gemessene z-Signal in erster Näherung von der scheinbaren Barrierenhöhe über dem Oxid abhängt.

$$z_1 = s_1. \quad (5.2)$$

Die aus den STM-Messungen bestimmte Teilchenhöhe ist nun die Differenz zwischen diesen beiden z-Signalen:

$$\Delta z = z_2 - z_1 = d_{ox} + d_p + s_2 - s_1. \quad (5.3)$$

Dies lässt sich umformen zu:

$$\Delta z = d_{ox} + d_p - \Delta s, \quad (5.4)$$

wobei $\Delta s = s_1 - s_2$ die Differenz der Tunnelabstände ist. Man erkennt, dass die einfache Interpretation, den Unterschied im z-Signal der realen Teilchenhöhe zuzuschreiben, falsch ist.

Um diese Situation weiter zu analysieren, betrachtet man die Strom-Abstandsabhängigkeit in der Tunnelmikroskopie:

$$I(z) \sim e^{-\sqrt{\Phi}s}. \quad (5.5)$$

Da die Topographien im Konstant-Strom-Modus aufgenommen werden, gilt:

$$I_2 = I_1, \quad (5.6)$$

$$e^{-\sqrt{\Phi_2}s_2} = e^{-\sqrt{\Phi_1}s_1}. \quad (5.7)$$

Dies lässt sich umformen zu:

$$\sqrt{\Phi_2}s_2 = \sqrt{\Phi_1}s_1, \quad (5.8)$$

$$s_1 = \sqrt{\frac{\Phi_2}{\Phi_1}}s_2. \quad (5.9)$$

Damit berechnet sich die Differenz der Tunnelabstände aufgrund verschiedener Austrittsarbeiten zu

$$\Delta s = s_1 - s_2 = \sqrt{\frac{\Phi_2}{\Phi_1}}s_2 - s_2 = \left(\sqrt{\frac{\Phi_2}{\Phi_1}} - 1\right)s_2. \quad (5.10)$$

Um die Auswirkungen des oben beschriebenen Effektes bei unseren Systemen abschätzen zu können, wurden lateral aufgelöste Barrierenmessungen auf unseren Proben durchgeführt. Dazu wurde zu dem z-Signal eine kleine Modulation von 2.5 pm bei einer Frequenz von ca. 1 kHz hinzuaddiert und die zugehörige Modulation im Stromsignal mit Hilfe eines Lock-ins phasensensitiv detektiert und gleichzeitig zur Topographie aufgezeichnet. Aus den resultierenden Bildern lässt sich, wenn die Modulationsamplitude und der Sollstrom bekannt sind, ein eindeutiger Wert für $\Phi(x, y)$ berechnen.

Eine solche Messung der scheinbaren Barrierenhöhe ist zusammen mit der Topographie in Abb. 5.9 dargestellt. Die Topographie zeigt Nanoteilchen einer Größe von ca. 5 nm. Die abgebildete Form der Nanoteilchen ist dabei durch die Geometrie der Spitze bestimmt. Man erkennt, dass das Bild der Barrierenhöhe (Abb. 5.9 rechts, geometrisch korrigiert) im Wesentlichen die Positionen der Nanoteilchen, wie sie auch aus der Topographie zu

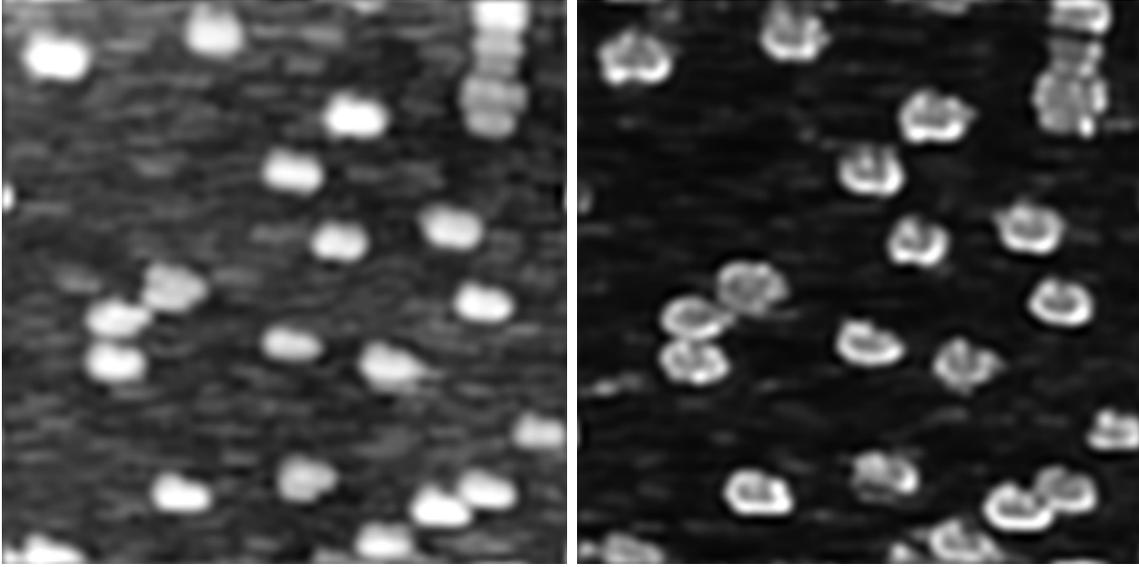


Abbildung 5.9: Topographie (150 nm x 150 nm, z-Skala: 7.5 nm) und gleichzeitig aufgenommenes Bild der Barrierenhöhe (z-Skala: 5 eV) von Gold-Nanoteilchen auf $Al_2O_3/Nb(110)$.

erkennen sind, wiedergibt. Die quantitative Auswertung des Bildes zeigt außerdem, dass das Verhältnis der Barrierenhöhen

$$\frac{\Phi_{Nanoteilchen}}{\Phi_{Oxid}} = 5 \quad (5.11)$$

in etwa fünf beträgt.

Berechnet man aus diesem Wert und der obigen Beziehung (5.10) ein Δs unter der Annahme, dass der absolute Tunnelabstand über dem Nanoteilchen in etwa 1 nm ist, so erhält man:

$$\Delta s = \left(\sqrt{\frac{\Phi_2}{\Phi_1}} - 1 \right) s_2 = (\sqrt{5} - 1) \cdot 1 \text{ nm} = 1.23 \text{ nm} \quad (5.12)$$

Die Differenz der Tunnelabstände aufgrund der unterschiedlichen Austrittsarbeiten auf dem Oxid und dem Gold-Nanoteilchen beträgt also 1.23 nm. Setzt man dieses Ergebnis in die Beziehung (5.4) für die aus den Topographien bestimmten Teilchenhöhen ein, so sieht man, dass die zusätzlich zum Nanoteilchen gemessene Oxiddicke gerade durch die Änderung des Tunnelabstandes aufgrund der unterschiedlichen Austrittsarbeiten der Materialien kompensiert wird und die gemessene Teilchenhöhe mit der tatsächlichen Teilchenhöhe übereinstimmt.

5.4 Rastertunnelspektroskopie auf metallischen Nanoteilchen auf $Al_2O_3/Nb(110)/Saphir$

Einführung

Da die metallischen Nanoteilchen sehr kleine Durchmesser (1 nm - 15 nm) und damit auch sehr kleine Kapazitäten besitzen, sollte die Tunnelspektroskopie auf ihnen durch Einzelelektron-Ladungseffekte dominiert werden. Nimmt man als Abschätzung für die Kapazität der sphärischen Nanoteilchen die Kapazität einer freien Kugel an, so ergäbe sich nach

$$C = 4\pi\epsilon_0 r \quad (5.13)$$

ein Wert von $5.56 \cdot 10^{-20}$ F für ein Teilchen mit einem Durchmesser von 1 nm und $8.34 \cdot 10^{-19}$ F für ein Teilchen mit einem Durchmesser von 15 nm. Daraus lässt sich nach der Elektrostatik die minimale Energie, die aufgewendet werden muss um ein Elektron auf die metallische Insel zu bringen, nach

$$E_C = \frac{e^2}{2C} \quad (5.14)$$

zu $E_C = 1.44$ eV für ein Teilchen mit dem Durchmesser 1 nm und zu $E_C = 0.096$ eV für ein Teilchen mit dem Durchmesser 15 nm berechnen. Da diese Energien viel größer als die thermische Energie $k_B T$ bei 300 K (25 meV) sind, kann man erwarten, diese Aufladungseffekte auch bei Raumtemperatur zu beobachten. Diese recht vereinfachende Abschätzung zur Kapazität und zur Ladungsenergie kleiner Teilchen muss bei der vorliegenden Geometrie der Messung später sicherlich korrigiert werden, da z. B. die Dielektrizitätskonstante des Oxids dicken- und frequenzabhängig sein kann.

Die Messungen zur Coulomb-Blockade wurden durchgeführt, indem zuerst Topographien eines Bereiches der entsprechenden Probe aufgenommen und die Nanoteilchen anhand ihrer Höhe identifiziert wurden. Anschließend wurde die Spitze über einem der Nanoteilchen positioniert und es wurden I-V-Spektroskopien auf dem Teilchen gemessen. Nachfolgend wurde der gleiche Bereich wieder topographisch vermessen um sicherzustellen, dass sich das Teilchen während der Messprozedur nicht bewegt hat oder an die Spitze gesprungen ist. Außerdem wurden zwischen den Messungen auf den Nanoteilchen immer wieder Spektroskopien auf dem Oxid angefertigt, was sicherstellen sollte, dass die Spektroskopie auf dem Teilchen nicht durch ein an der Spitze haftendes Nanoteilchen bestimmt ist.

Abb. 5.10 zeigt eine auf einem ca. 3 nm großen Teilchen gemessene I-V-Spektroskopie zusammen mit einer Anpassung nach der orthodoxen Theorie der Coulomb-Blockade. Die Anpassung wurde mit einem modifizierten Levenberg-Marquardt-Algorithmus durchgeführt (vgl. 1.4), wobei die Modifikation zum Standard-Algorithmus darin bestand, dass der Skalierungsfaktor für die Korrektur der Parameter anders angepasst wird. Bei einer erfolgreichen Korrektur der Parameter wird der Skalierungsfaktor nicht einfach mit 0.1 multipliziert, sondern parabolisch korrigiert, um ein zu schnelles Abbrechen des Fits zu vermeiden. Bei einer nicht erfolgreichen Korrektur der Parameter wird nicht einfach mit der nächsten

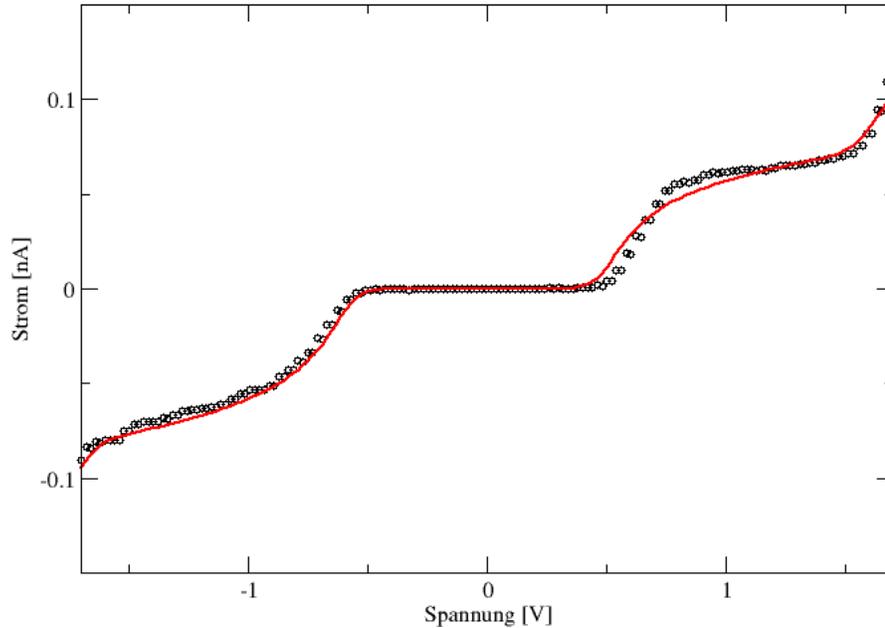


Abbildung 5.10: Auf einem ca. 3 nm großen Nanoteilchen gemessene Coulomb-Treppenstufe (schwarze Kreise) zusammen mit einer Anpassung nach der orthodoxen Theorie der Coulomb-Blockade (rote Linie). Die Fit-Parameter waren: $C_1 = 1.8 \cdot 10^{-20}$ F, $C_2 = 1.5 \cdot 10^{-19}$ F, $R_1 = 2.18 \cdot 10^9$ Ω , $R_2 = 7 \cdot 10^9$ Ω und $Q_0 = -4.0 \cdot 10^{-2}e$.

erfolgreichen Korrektur der neue Parametersatz übernommen, sondern es wird so lange ein neuer Parametersatz gesucht, bis die mittlere quadratische Abweichung kleiner als bei der letzten erfolgreichen Korrektur wird. Die Fitroutine wird durch diese Änderungen zwar um einen Faktor zwei langsamer, führt aber zu einem zuverlässigeren und genaueren Ergebnis. Die aus der Anpassung in Abb. 5.10 bestimmten Parameter waren: $C_1 = 1.8 \cdot 10^{-20}$ F, $C_2 = 1.5 \cdot 10^{-19}$ F, $R_1 = 2.18 \cdot 10^9 \Omega$, $R_2 = 7 \cdot 10^9 \Omega$ und $Q_0 = -4.0 \cdot 10^{-2}e$.

Nimmt man die Summe der beiden aus der Anpassung bestimmten Kapazitäten als ein ungefähres Maß für die Gesamtkapazität ($C_{Ges.} = C_1 + C_2$), so ergibt sich ein Wert von $1.68 \cdot 10^{-19}$ F, was bei dem Durchmesser des Teilchens von 3 nm ein durchaus realistischer Wert zu sein scheint. Es muss allerdings angemerkt werden, dass diese Kurvenform bei unserer Geometrie eher einen Ausnahmefall als die Regel darstellt. Analysiert man bei den gemessenen Kurven die einzelnen Parameter der Anpassung, so stellt man fest, dass in fast allen Fällen die große Kapazität mit dem kleinen Widerstand gekoppelt ist. Diese größere Kapazität sollte schon alleine wegen der relativen Dielektrizitätskonstante des Al_2O_3

($\epsilon_r \approx 12$) zwischen dem Nanoteilchen und der Niob-Basiselektrode bestehen, was allerdings auch heißt, dass der kleinere der beiden Widerstände dem Oxid zuzuschreiben ist. Diese Kopplung der kleineren Widerstände mit den größeren Kapazitäten bewirkt, dass die Zeitkonstanten für die beiden Tunnelübergänge des Doppelkontaktes in den meisten Fällen annähernd gleich werden. Dadurch werden in unserem System meistens I-V-Kennlinien mit einem einfachen Coulomb-Gap und linearen Ästen gemessen.

Abstandsabhängigkeit der Parameter

Die Größenordnung des Tunnelwiderstandes beim Tunneln durch die Oxidbarriere lässt sich bestimmen, indem I-z-Spektroskopien auf den Teilchen angefertigt werden. Dazu wurde die

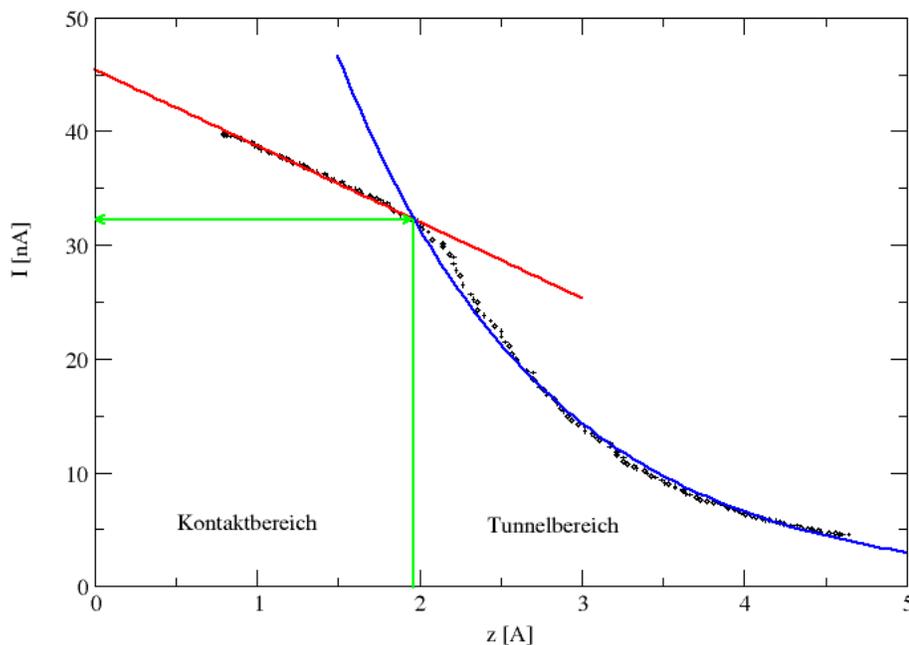


Abbildung 5.11: Eine auf einem Nanoteilchen gemessene I-z-Spektroskopie. In dieser Messung ist klar der Übergang zwischen dem Tunnelbereich (exponentielles Verhalten, Tunnelbereich) zum Kontaktbereich (konstante Steigung, Kontaktbereich) zu sehen.

Spitze über einem Nanoteilchen positioniert und der Sollstrom bei aktiver Regelschleife variiert, wobei das zugehörige z-Signal aufgenommen wurde. Nach der Tunneltheorie zeigt der Tunnelstrom eine exponentielle Abhängigkeit vom Tunnelabstand. Der Widerstand sollte also bei Annäherung der Spitze bis ca. 32000 Ω immer weiter sinken, was dem Kontakt

zwischen Probe und Spitze entspricht [48]. Dieses Verhalten und die Größenordnung des Widerstandes kann durch die Diskussion von Landauer verstanden werden, wonach in einem solchen Fall ein Punktkontaktwiderstand der Größe $\pi\hbar/e^2 = 12900 \Omega$ vorliegt, welcher mit einem idealen eindimensionalen Leitfähigkeitskanal assoziiert ist [46]. Da unsere Widerstände viel größer (Größenordnung $10^9 \Omega$) sind, spielt dieser Punktkontaktwiderstand eine untergeordnete Rolle und wird vernachlässigt.

Bei unseren Messungen wurde nun der Tunnelstrom so weit variiert, bis im z -Signal eine Abweichung vom exponentiellen Verhalten beobachtet werden konnte (vgl. Abb. 5.11), was einem Zusammenbrechen der Tunnelbarriere bei einem Kontakt zwischen Spitze und Nanoteilchen entspricht. Das weitere Ansteigen des Stroms kommt dadurch zustande, dass bei unserer Messung auf einen Sollstrom geregelt wird und die Spitze somit immer weiter in das Nanoteilchen gedrückt wird, wodurch sich z. B. die Fläche des Tunnelkontaktes vergrößert. Der aus dem gemessenen Stromwert und der anliegenden Spannung bestimmte Widerstand wird dann der Oxidbarriere zugeordnet. Um eine gewisse Statistik zu erzielen, wurde diese Messung auf 8 Teilchen durchgeführt und der Wert des Widerstandes der Oxid-Barriere ausgewertet. Der Mittelwert der gemessenen Widerstände betrug $(1.46 \cdot 10^8 \pm 0.5 \cdot 10^8) \Omega$. Dieser Wert stimmt in der Größenordnung mit den auf den Anpassungen der Coulomb-blockierten Tunnelkurven überein (R_2). Da die genaue Beschaffenheit der Kontaktfläche zwischen dem Oxid und dem Teilchen nicht bekannt ist, lässt sich aus dieser Messung allerdings kein Wert für den spezifischen Widerstand der Tunnelbarriere ableiten. Der andere Widerstand (R_1), welcher dem Tunnelwiderstand zwischen Nanoteilchen und Spitze zugeordnet wird, ergibt sich aus den eingestellten Tunnelparametern. Typische Werte sind hierbei eine Tunnelspannung von 2.5 V und ein Sollstrom von 100 pA. Damit ergibt sich der zweite Widerstand des Doppelkontaktes bei ohmscher Betrachtung zu $26 \cdot 10^9 \Omega$. Der aus den Anpassungen bestimmte Mittelwert $\langle R_1 \rangle$ liegt z. B. bei einer Probe bei $35 \cdot 10^{10} \Omega$ und scheint mit dieser Abschätzung auch plausibel zu sein.

Die Vermessung von Coulomb-Systemen mit Hilfe des Rastertunnelmikroskops hat leider den Nachteil, dass man in der Variation der Parameter im Vergleich zu den bekannten Halbleitersystemen sehr eingeschränkt ist. So ist es z. B. nicht möglich, eine Gate-Spannung zu verändern und somit einen Coulomb-Diamanten zu vermessen. Auch bei der gezielten Veränderung der Geometrie, welche in den Halbleiterstrukturen einfach durch Anlegen einer Spannung an die zusätzlichen Elektroden manipuliert werden kann, ist man bei unseren Messungen auf die Variation des Sollstromes (d. h. im Wesentlichen auf die Variation des Abstandes zwischen Spitze und Nanoteilchen) beschränkt.

Die Auswirkungen einer Variation des Abstandes zwischen Spitze und Nanoteilchen auf die gemessene I-V-Charakteristik wurde untersucht, indem bei einem Nanoteilchen I-V-Charakteristiken mit sieben Variationen bei jeweils zwanzig Wiederholungen vermessen wurden, wobei zwischen den Variationen der Sollstrom bei konstanter Tunnelspannung geändert wurde. Dies entspricht einer Änderung des Abstandes zwischen dem Teilchen und der Tunnelspitze.

Die folgenden Abbildungen (Abb. 5.12 bis 5.14) zeigen nun das Abstandsverhalten der einzelnen Coulomb-Blockade-Parameter, wobei in der Levenberg-Marquardt-Anpassungsroutine nur diejenigen Parameter, welche mit der Abstandsänderung zwischen Spitze und Teilchen

assoziiert sind zur Variation freigegeben wurden (kleinere Kapazität und größerer Widerstand R_1, C_1). Die anderen beiden Werte wurden auf einen aus der Anpassung der ersten Variation bestimmten konstanten Wert gesetzt.

Die Kapazität C_1 , welche dem Tunnelübergang zwischen der Spitze und dem Nanoteil-

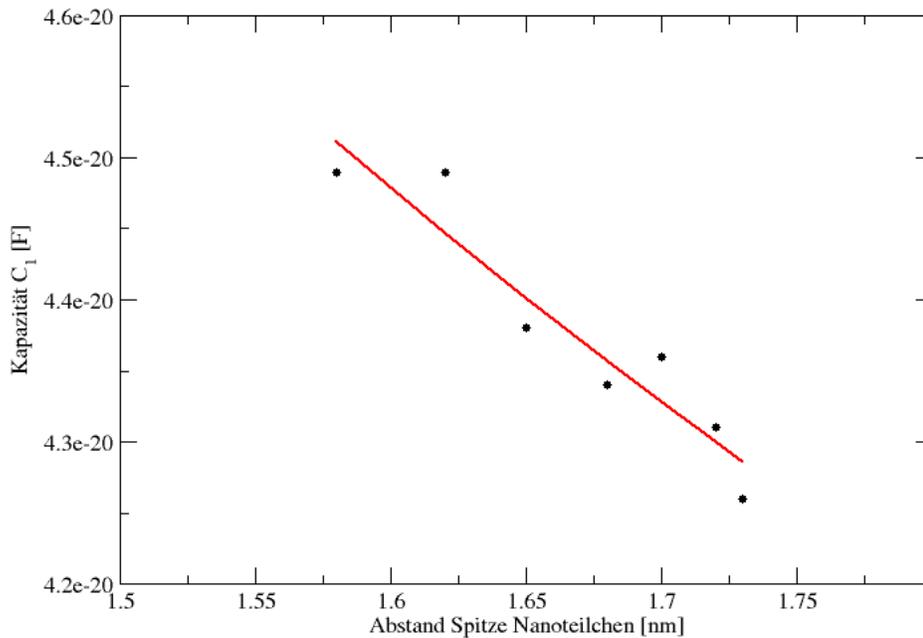


Abbildung 5.12: Aus den Anpassungen extrahierte Werte für die Kapazität C_1 zwischen Spitze und Nanoteilchen ($C_2 = 1.19 \cdot 10^{-19} F$, $R_2 = 1.59 \cdot 10^8 \Omega$).

chen zugeordnet ist (Abb. 5.12), nimmt wie zu erwarten mit größer werdendem Abstand der beiden ab. Die Streuung in den Daten ist allerdings leider so groß und der Bereich für den Abstand so klein, dass sich hieraus kein eindeutiger funktionaler Zusammenhang extrahieren lässt. Es wird aber in erster Näherung ein $1/d$ -Verhalten erwartet. Aus der analytischen Berechnung der Formel für die Kapazität zwischen zwei Kugeln (gleicher Radius) mittels der Methode der Bildladungen erhält man folgenden Zusammenhang:

$$C_{KK} = 4\pi\epsilon_0 \frac{r^2}{d} \left(1 + \frac{r^2}{d^2 - r^2} + \frac{r^4}{d^4 - 3d^2r^2 + r^4} + \dots \right). \quad (5.15)$$

Hierbei stellt r den Radius der Kugeln und d den Abstand der beiden Kugelmittelpunkte dar. Die gemessenen Kapazitäten wurden nun durch folgende Funktion angepasst:

$$C(d) = C_{KK}(r, d) + C_0 \quad (5.16)$$

Anpassungsparameter waren der Kugelradius und die Kapazität C_0 . Die Offsetkapazität C_0 ergibt sich daraus, dass der absolute Abstand zwischen Spitze und Nanoteilchen nicht bekannt ist und wird im Folgenden nicht weiter interpretiert. Aus der Anpassung erhält man für den Radius des Nanoteilchens einen Wert von 2.1 nm, welcher auch gut mit der aus Topographien bestimmten Teilchenhöhe (ca. 4 nm) übereinstimmt. Diese extrahierten Werte zeigen, dass die aus der Anpassung erhaltenen Ergebnisse zumindest in der richtigen Größenordnung liegen.

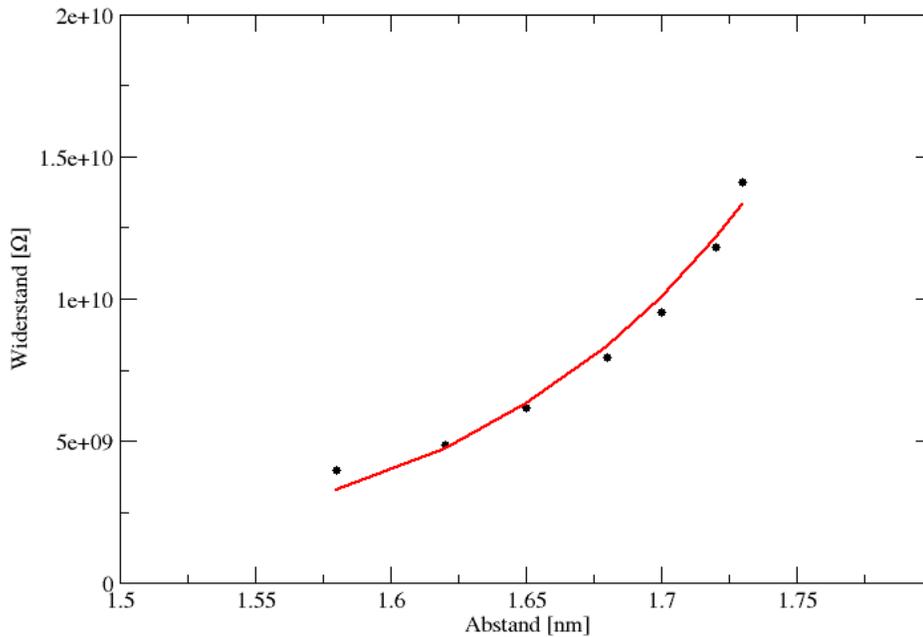


Abbildung 5.13: Aus den Anpassungen bestimmte Werte für den Widerstand R_1 zwischen Spitze und Nanoteilchen (schwarze Punkte) zusammen mit einer Anpassung (rote Linie) ($C_2 = 1.19 \cdot 10^{-19} F$, $R_2 = 1.59 \cdot 10^8 \Omega$).

Die aus den Daten extrahierten Widerstände zeigen ein exponentielles Verhalten im Abstand. Dies wird nach der Tunneltheorie auch erwartet, da der Strom eine exponentielle Abhängigkeit vom Abstand zwischen den beiden Elektroden zeigen sollte. Die vorhandenen Daten wurden durch folgende Funktion angepasst:

$$R(d) = R_0 e^{\lambda z}. \tag{5.17}$$

Hierbei stellt R_0 einen willkürlichen Anfangswiderstand dar, der vom unbekanntem absoluten Abstand zwischen Spitze und dem Nanoteilchen abhängt. Die aus der Anpassungsroutine erhaltenen Werte sind: $R_0 = 1186.5 \Omega$ und $\lambda = 9.39 \frac{1}{nm}$. Aus dem Wert für λ bzw.

aus der Änderung des Widerstandes lässt sich die Barrierenhöhe berechnen und es ergibt sich ein Wert von ca. $\Phi = 5$ eV.

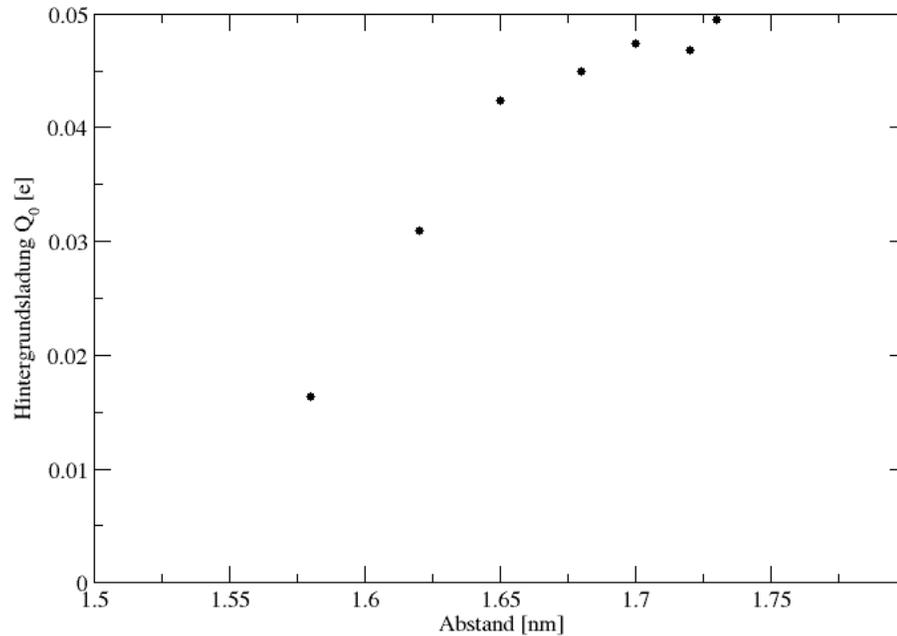


Abbildung 5.14: Aus den Anpassungen bestimmte Werte für die Hintergrundladung Q_0 bei einer Variation des Abstandes zwischen Spitze und Probe ($C_2 = 1.19 \cdot 10^{-19} F$, $R_2 = 1.59 \cdot 10^8 \Omega$).

Die Hintergrundladung zeigt ein sehr interessantes Verhalten (Abb. 5.14) mit dem Abstand. Die Hintergrundladung sollte im Wesentlichen von den Austrittsarbeiten der verwendeten Metalle und den Kapazitäten nach

$$Q_0 = \frac{C_1 \Delta \Phi_1 + C_2 \Delta \Phi_2}{e} \quad (5.18)$$

abhängen [22][29][43][66]. Dies wurde experimentell von Rong [66] bestätigt. Für unser System, bestehend aus Spitze (W: $\Phi = 4.55$ eV [47]), Gold-Nanoteilchen (Au: $\Phi = 5.1$ eV [47]) und Niob-Elektrode (Nb(110): $\Phi = 4.87$ eV [47]) ergibt sich $\Delta \Phi_1 = -0.55$ eV und $\Delta \Phi_2 = 0.2$ eV. Damit lässt sich der Verlauf der Hintergrundladung, wie er sich nach obiger Formel ergibt, berechnen. Diese rechnerisch ermittelte Hintergrundladung sollte einen Wert von $0.03e$ haben und die gleiche Abstandsabhängigkeit wie die Kapazität C_1 zeigen (vgl. Abb. 5.12). In unserer Messung steigt die Hintergrundladung von einem sehr kleinen Wert von $0.01e$ mit wachsendem Abstand auf einen Wert von $0.05e$ an und scheint dann

zu sättigen. Dieses Verhalten könnte z. B. ein zeitliches Problem sein, d. h. dass sich die Hintergrundladung bzw. eine Polarisationsladung im Oxid über eine längere Zeit hinweg aufbaut und dann sättigt. Eine andere Erklärung wäre z. B., dass das elektrische Feld der Spitze eine Polarisationsladung im Oxid influenziert. Durch die veränderte Position der Spitze könnte sich damit auch diese verändern.

Zeitliche Stabilität der Hintergrundladung

Bei Messungen auf den Nanoteilchen zeigte sich immer wieder, dass die Hintergrundladung Q_0 von Einzelmessung zu Einzelmessung unterschiedliche Werte hatte. Diese Beobachtung könnte durch eine langsam in der Zeit fluktuierende Hintergrundladung verstanden werden. Ähnliche Beobachtungen wurden von van Kempen et al. bei Goldinseln auf ZrO_2 gemacht [22]. Sie erklären diese Variationen durch ein langsames trapping und detrapping der Elektronen in lokalisierten Zuständen des Oxids [22].

Die zeitliche Stabilität der Hintergrundladung sollte gemessen werden, indem I-V-Spektroskopien auf einem Nanoteilchen über einen längeren Zeitraum wiederholt durchgeführt wurden und danach die Coulomb-blockierten Messkurven angepasst wurden. Die Messung der I-V-Kennlinien erfolgte mit einer Punktedichte von 208 Messpunkten pro Kurve, wobei für jeden Messpunkt eine Zeit von 0.3 ms benötigt wurde. Damit ergibt sich die Messdauer für das Durchlaufen einer kompletten Spannungsrampe zu 120 ms (Totzeiten berücksichtigt). 150 von diesen Rampen wurden nun hintereinander aufgenommen, was dann erlaubt, die Variation der Hintergrundladung auf einem Zeitraum von ca. 18 s mit einer Auflösung von 120 ms zu verfolgen (vgl. Abb. 5.15). Es zeigte sich, dass der Wert der Hintergrundladung während dieses Zeitraumes weitestgehend konstant blieb (vgl. Abb. 5.15: $Q_0 = 0.058e \pm 0.016e$) und nur statistische Fluktuationen zeigte, die allerdings auch durch den Fehler der Anpassung zustande kommen könnten. Die zeitabhängige Messung zeigt, dass die Hintergrundladungen zumindest auf einer Zeitskala von etwa 0.12 sec. - 18 sec. bei Raumtemperatur keinen größeren Veränderungen unterliegen und einen konstanten Wert beibehalten. Diese 18 sec. übersteigen die typische Messdauer der I-V-Charakteristiken um etwa den Faktor 4, was bedeutet, dass Effekte von fluktuierenden Hintergrundladungen bei der Interpretation der Daten nicht berücksichtigt werden müssen.¹

Größenabhängigkeit der Kapazitäten

Die Abhängigkeit der Coulomb-Blockade, d. h. im Wesentlichen der Kapazitäten, in Abhängigkeit von der Teilchengröße wurde ermittelt, indem mit Hilfe der mizellaren Methode verschieden große Nanoteilchen (2 nm - 10 nm) auf das System $Al_2O_3/Nb(110)/Saphir$ präpariert und mittels Rastertunnelspektroskopie vermessen wurden. Die einzelnen Messkurven

¹Fluktuierende Hintergrundladungen könnten z. B. einen großen Effekt bei der Mittelung der Einzelkurven verursachen, indem sie z. B. die Kanten des Coulomb-Gaps ausschmieren. Die Folge wäre, dass die zur Anpassung der Kurven benötigte Temperatur höher als die Systemtemperatur wäre.

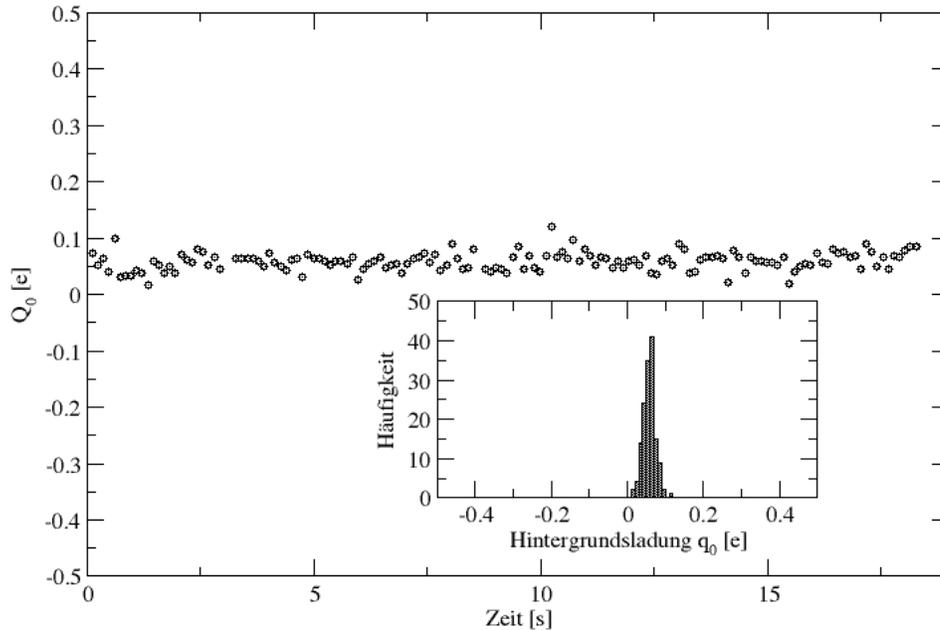


Abbildung 5.15: Zeitliche Entwicklung der Hintergrundladung. Inset: Histogramm der Häufigkeit der Werte für die Hintergrundladung.

wurden dann anschließend wie oben beschrieben angepasst und so die Kapazitäten der Nanoteilchen ermittelt. Für die Gesamtkapazität des Nanoteilchens und damit ein Maß für die Größe der Coulomb-Blockade wurden die beiden Kapazitätswerte einfach addiert und somit $C_{Ges.} = C_1 + C_2$ erhalten. Das Messen der Energielücken stellte sich hierbei wegen der von Teilchen zu Teilchen stark verschiedenen Werte der Hintergrundladung als nicht durchführbar heraus, da der Wert der Hintergrundladung auch die Breite der Energielücke beeinflusst.

Das Ergebnis der Messungen ist in Abb. 5.16 zusammengefasst und zum Vergleich mit der berechneten Kapazität einer freien Kugel zu sehen. Die Messungen wurden auf Proben durchgeführt, die *in-situ* verascht und getempert (1073K, 10 Min.) wurden. Man erkennt, dass die erhaltenen Werte zwar prinzipiell das richtige Verhalten zeigen, d. h. die Kapazität wird bei zunehmenden Teilchendurchmesser größer. Allerdings tritt auch eine große Streuung in den Werten auf. Diese große Streuung der Daten macht es leider unmöglich, einen konkreten funktionalen Zusammenhang zwischen der gemessenen Kapazität und dem Teilchendurchmesser herzustellen. Allgemein lässt sich aber erkennen, dass die Absolutwerte der Kapazitäten meist kleiner als die Untergrenze der Abschätzung (freie Kugel) liegen. Dies ist umso verwunderlicher, da bei der Berücksichtigung der Dielektrizitätskonstante

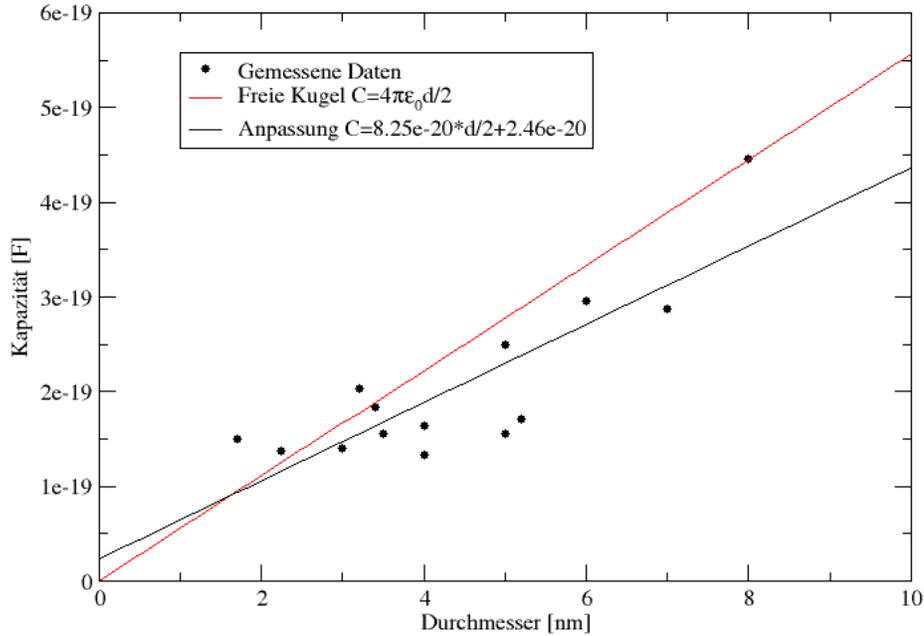


Abbildung 5.16: Die Summe der aus den Anpassungen bestimmten Kapazitäten $C_{ges} = C_1 + C_2$ gegen den Teilchendurchmesser (schwarze Punkte). Zum Vergleich ist die Kapazität einer freien Kugel als Funktion des Kugeldurchmessers dargestellt (rote Linie).

des Aluminiumoxids die Werte nochmals um etwa den Faktor 8 höher liegen sollten. Passt man die Daten in einem linearen Fit an, so ergibt sich für die Steigung der Geraden ein Wert von $(8.254 \cdot 10^{-20} \pm 1.56 \cdot 10^{-20} \text{ F/nm})$. Der Wert für eine freie Kugel ist $11.12 \cdot 10^{-20} \text{ F/nm}$. Diese zu kleinen Kapazitäten der Nanoteilchen wurden auf fast allen Teilchen und auf allen Proben festgestellt. Es scheint sich hierbei also um ein prinzipielles Problem der auf diese Art und Weise präparierten Teilchen zu handeln. Da die mit dem STM gemessenen Teilchenhöhen im Wesentlichen, wie vorher gezeigt, mit den echten Teilchenhöhen übereinstimmen, können diese zu kleinen Kapazitäten nicht auf einen Fehler in der Teilchengrößenbestimmung zurückgeführt werden. Es zeigte sich zum Beispiel, dass *ex-situ* veraschte, ungetemperte Teilchen fast keine Abhängigkeit der Kapazität von der Teilchengröße zeigen. Getemperte Teilchen zeigen eine schwache Abhängigkeit. Die hier gezeigten Messwerte sind Daten, die an Proben gemessen wurden, bei denen *in-situ* verascht und zwischen den Veraschungsschritten immer wieder getempert wurde. Diese hatten bis dato die größten Kapazitäten und eine Abhängigkeit der Kapazität von der Teilchengröße, die zwar leicht unter dem erwarteten liegt, aber zumindest vernünftig zu sein scheint.

Prinzipiell sind mehrere Möglichkeiten bekannt, die Kapazität zu verkleinern:

- Eine vergrößerte Abschirmlänge, was einem vergrößerten Abstand der Elektroden entsprechen würde [11].
- Eine erniedrigte Zustandsdichte z. B. des Teilchens, was durch eine quantenmechanische Korrektur zu einer verkleinerten Kapazität führt [11][16].
- Ein Zusammenbrechen der Dielektrizitätskonstante des Isolators bei hohen Feldern oder Frequenzen.
- Eine sog. Interface-Kapazität des Oxids, die in Serie zur Kapazität von Nanoteilchen und Basiselektrode geschaltet ist und die resultierende Kapazität verringert [51].

Da die von uns benutzten Teilchen zu groß sind, sollten die ersten beiden Effekte keine Rolle spielen. Der dritte Effekt kann zu einer verkleinerten Dielektrizitätskonstante führen, da die Felder in der Größenordnung von $10^9 V/m$ liegen und möglicherweise für die Coulomb-Blockade nicht die statische, sondern die dynamische Dielektrizitätskonstante bei einigen $10^9 Hz$ (Umladefrequenz) benutzt werden muss. Beide Effekte hätten eine kleinere Dielektrizitätskonstante zur Folge und damit eine kleinere Kapazität. Allerdings lässt die starke Abhängigkeit von der Präparationsprozedur vermuten, dass es sich um ein präparatives Problem handelt.

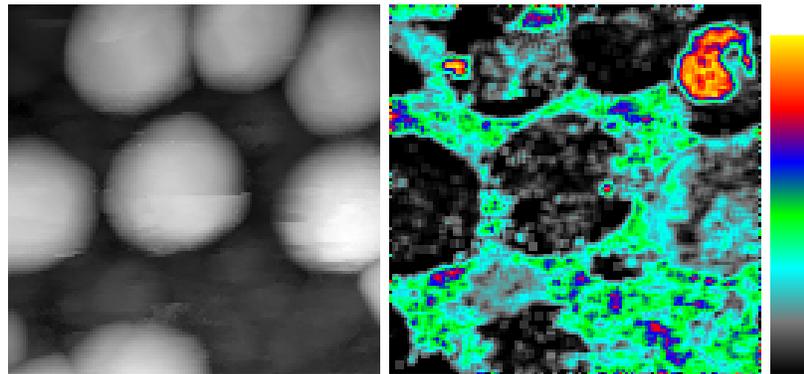


Abbildung 5.17: Topographie (links, 49 nm x 49 nm, z Skala: 13 nm) und lateral aufgelöste Energielücke (mitte, z-Skala: 3 eV). Die Farbskala ist rechts dargestellt und umfasst einen Energiebereich von 0 eV bis 3 eV.

Laterale Abhängigkeit der Parameter der Coulomb-Blockade

Mit dem Rastertunnelmikroskop ist Spektroskopie mit einer hohen Ortsauflösung möglich. Deshalb wurde versucht, die laterale Abhängigkeit der Parameter der Coulomb-Blockade zu bestimmen. Dazu wurde eine Topographie der Probe aufgenommen und gleichzeitig dazu an jedem Bildpunkt eine I-V-Charakteristik mit ca. 200 Punkten aufgezeichnet. Damit

lassen sich nun alle weiteren Verarbeitungsschritte wie bei einer normalen Spektroskopie (z.B. Anpassungen) durchführen. Abb. 5.17 zeigt eine Topographie (49 nm x 49 nm, z-Skala: 13 nm) eines Coulomb-Systems. In diesem Bereich lag eine sehr schlechte Ordnung der Teilchen vor und die Teilchen lagen im hier gezeigten Bereich sehr nahe beieinander. Eine erste Abschätzung über das spektroskopische Verhalten und die prinzipielle Form der I-V-Charakteristiken kann gewonnen werden, indem man die laterale Abhängigkeit des Gaps abschätzt (das Gap ist hierbei definiert als der Spannungsbereich, in dem der Strom kleiner als sieben Prozent seines Maximalwertes ist). Diese Verteilung des Gaps ist auf der rechten Seite von Abb. 5.17 zu sehen. Die Farbskala umfasst hier einen Energiebereich von 0 eV-3 eV. In der Abbildung lassen sich die Teilchen deutlich durch ihre kleinere Energielücke (100 meV - 1200 meV) vom Oxid (1 eV - 2 eV) unterscheiden. Es ist auch zu erkennen, dass die Energielücke zwischen den Teilchen, welche die gleiche topographische Höhe haben, differiert. Betrachtet man die Teilchen genauer, so erkennt man, dass schon die Teilchen selbst in Bereiche unterteilt sind, in denen verschieden große Energielücken zu sehen sind.

Um dieses Verhalten näher zu untersuchen, wurde ein solches Spektroskopiebild von einem einzelnen Teilchen angefertigt. Die Einzelkurven auf den Teilchen wurden dann durch die orthodoxe Theorie der Coulomb-Blockade anzupassen versucht, woraus dann die laterale Abhängigkeit der einzelnen Parameter gewonnen werden kann.

Die Topographie Abb. 5.18 a) (Scanbereich 28 nm x 28 nm) zeigt drei benachbarte Teilchen. Das Teilchen in der Bildmitte hat eine Höhe von 10 nm und erscheint in der Topographie homogen und einheitlich. In Abb. 5.18 b) ist wieder die laterale Verteilung der Gap-Breite dargestellt. Die mittlere Energielücke auf dem Teilchen wird durch diese Prozedur auf einen Wert von 137 meV mit einer recht großen Streuung von 343 meV abgeschätzt. Neben dem zentralen Teilchen liefert diese Abschätzung aufgrund der I-V-Charakteristik des Oxids eine mittlere Gapbreite von 1 eV -2 eV, wie auf dem Oxid ohne Teilchen. Die Verteilung der Energielücke auf dem Teilchen ist sehr inhomogen und zeigt nicht einfach zusammenhängende Bereiche, in denen die Energielücke zwischen 1 eV - 3.5 eV, beträgt (türkis bis gelb) und Bereiche in denen die Energielücke aufgrund einer nicht verschwindenden Leitfähigkeit bei 0 V verschwindet (schwarz). In der Mitte des Teilchens befindet sich ein kleiner Bereich, in dem die Energielücke ca. 0.1 eV beträgt (grau) und damit der bei dieser Teilchengröße erwarteten Energielücke am nächsten kommt.

Die einzelnen Parameter der Coulomb-Blockade sind in den Bildern c) - g) gezeigt. Diese wurden nur in den Bereichen des Teilchens ermittelt, in denen die I-V-Charakteristik angepasst werden konnte, d. h. eine bei 0 V verschwindende Leitfähigkeit vorhanden war. In der Mitte des Teilchens, wo die mittlere Energielücke 0.1 eV betrug, konnten die meisten Kurven wegen einer zu großen Asymmetrie², welche später noch behandelt wird, nicht angepasst werden.

In den zusammenhängenden Gebieten sind die Parameter der Coulomb-Blockade relativ gleichmäßig. Die Werte für den Widerstand R_1 zwischen Spitze und Teilchen zeigen hierbei

²d. h. die Stromwerte sind bei positiven Spannungen um einen Faktor 8-10 höher als bei negativen Spannungen

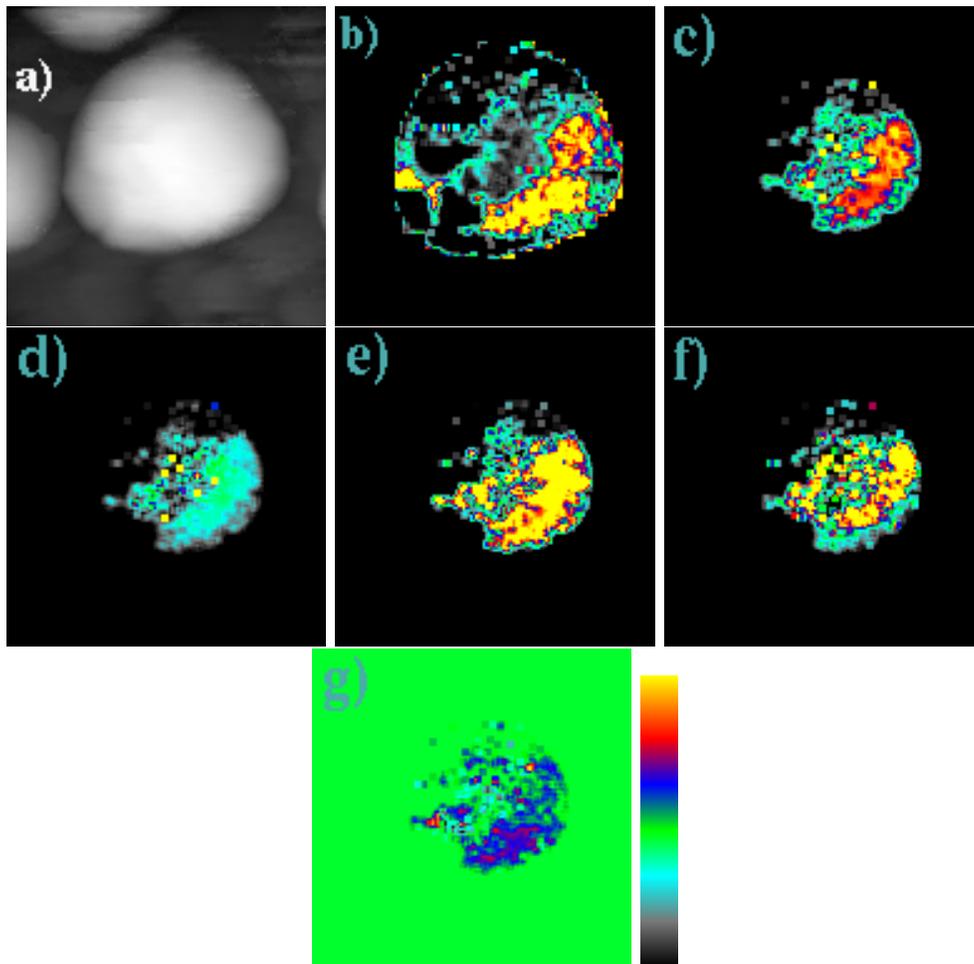


Abbildung 5.18: Aus der Anpassung extrahierte Werte für die lateral aufgelösten Parameter der Coulomb-Blockade. a) Topographie 28 nm x 28 nm, z-Skala: 10 nm. b) Energielücke 0 eV - 3 eV. c) C_1 : 49 zF. d) C_2 : 70 zF. e) R_1 : 300 $G\Omega$. f) R_2 : 50 $G\Omega$. g) Q_0 : 0.4e

eine sehr breite Verteilung um ihren Mittelwert 200 $G\Omega$. Für den Widerstand R_2 zwischen Nanoteilchen und Niob ergibt sich gleichermaßen eine breite Verteilung der Werte um den Mittelwert 27 $G\Omega$. Beim Vergleich der Werte zeigt sich, dass das Verhältnis der beiden Widerstände, wie schon aus den Einzelspektroskopien ermittelt, das Verhältnis 10/1 zeigen. Die Kapazität C_1 zwischen Spitze und Nanoteilchen zeigt im Wesentlichen einen konstanten Verlauf und hat einen Wert von $C_1 = (3.5 \pm 0.3) \cdot 10^{-20}F$. Die Kapazität C_2 zwischen dem Nanoteilchen und der Niobelektrode zeigt zwei Häufungspunkte. Den ersten bei einem Wert von $C_2 = (4.0 \pm 0.5) \cdot 10^{-20}F$ und den zweiten bei einem Wert von $C_2 = (6.0 \pm 0.5) \cdot 10^{-20}F$. Die Hintergrundladung Q_0 zeigt auch zwei Häufungspunkte bei $Q_0 = \pm 0.05e$. Die Tatsache, dass die Coulomb-Blockade bei der Messung an Nanoteilchen eine sehr große Abhängigkeit der Parameter von der lateralen Position auf den Teilchen zeigt, wurde von

uns in fast allen Messungen beobachtet. Eine mögliche Ursache für diese laterale Veränderung der Coulomb-Blockade auf den Teilchen wäre eine durch die Spitze induzierte Variation der Hintergrundladung, je nach Position der Spitze auf dem Teilchen.

Um diese große Variation in den Parametern der Coulomb-Blockade und der daraus resultierenden Kurvenform der I-V-Kennlinien noch weiter zu verdeutlichen, sind in der Abb. 5.19 zwei in verschiedenen Bereichen auf dem selben Nanoteilchen gemessene I-V-Kennlinien zusammen mit den entsprechenden Anpassungen dargestellt. Die Kurve oben

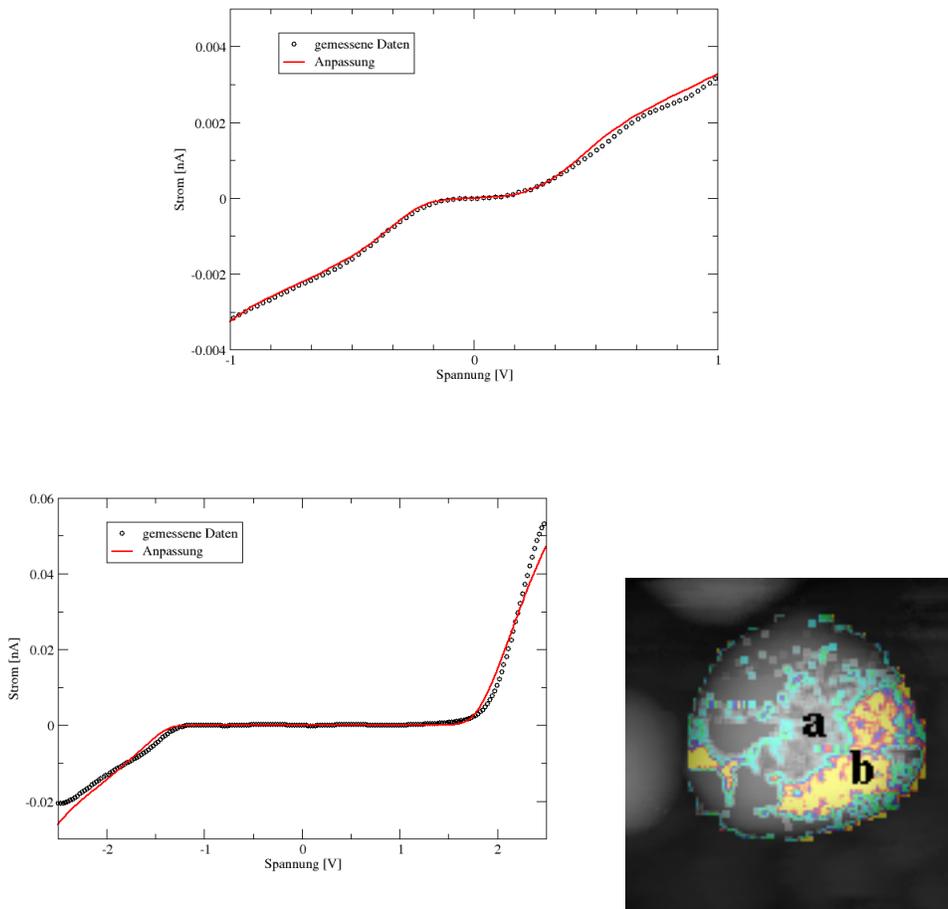


Abbildung 5.19: Unten rechts: Topographie (Grauwertskala) und Gap (Farbskala) auf einem Nanoteilchen. Oben: I-V-Charakteristik im Bereich a) der Topographie. Unten links: I-V-Charakteristik im Bereich b) der Topographie.

zeigt eine im Bereich a) der Topographie gemessene Kurve (vgl. Abb. 5.19). Die automatische Auswertung der Gap-Breite ergibt hier eine Energielücke von 143 meV. Passt man die gemessene I-V-Charakteristik mit der orthodoxen Theorie an, so ergeben sich die Parameter: $C_1 = 2.1 \cdot 10^{-19}F$, $C_2 = 3.4 \cdot 10^{-19}F$, $R_1 = 2.3 \cdot 10^{11}\Omega$, $R_2 = 1.25 \cdot 10^{10}\Omega$ und $Q_0 = -0.087e$. Damit ergibt sich für die Gesamtkapazität des Teilchens näherungsweise ein

Wert von $C_{tot} = 5.5 \cdot 10^{-19} F$. Diese Kapazität entspricht der Kapazität einer freien Kugel mit dem Radius 4.9 nm. Die in der Mitte des Teilchens bestimmte Kapazität ist also bei dem gemessenen Teilchendurchmesser von 10 nm durchaus sinnvoll.

Betrachtet man die Kurve links unten, welche in der Topographie (vgl. Abb. 5.19) im mit b) gekennzeichneten Bereich gemessen wurde, so fällt zuerst auf, dass sie ein viel größeres Gap als die vorher betrachtete Kurve zeigt. Die automatische Auswertung der Gap-Breite liefert hier eine Energielücke zwischen 1 eV - 2 eV. Führt man wieder eine Anpassung mit der Theorie der Coulomb-Blockade durch, so erhält man den Parametersatz: $C_1 = 3.6 \cdot 10^{-20} F$, $C_2 = 5.1 \cdot 10^{-20} F$, $R_1 = 1.4 \cdot 10^{10} \Omega$, $R_2 = 7.77 \cdot 10^9 \Omega$ und $Q_0 = -0.058e$. Berechnet man daraus wie oben den Radius des Teilchens, so erhält man einen viel zu kleinen und unrealistischen Wert von 0.8 nm.

Auf diesem Teilchen wurden also zwei prinzipiell verschiedene Arten von I-V-Charakteristiken gemessen. Die erste zeigt eine breite Energielücke um die Spannung 0 V. Die zweite zeigt ein viel kleineres Gap. Betrachtet man die I-V-Charakteristiken, welche in den Bereichen mit der großen Energielücke gemessen wurden näher, so zeigen sie fast alle eine Halbleitercharakteristik mit einem exponentiellen Durchbruch ab einer gewissen Schwellspannung, wie sie z. B. auf der Al_2O_3 -Tunnelbarriere beobachtet wird. Dies lässt vermuten, dass die Spektroskopie an diesen Punkten im wesentlichen durch die Eigenschaften des Oxides bestimmt ist. Da der Tunnelkontakt über das Oxid jedoch für alle Positionen auf dem Teilchen gleich sein sollte, kann die starke laterale Variation der gemessenen Kurven nicht von diesem Tunnelübergang abhängen und die I-V-Charakteristik nicht nur das Verhalten des Oxides widerspiegeln. Es muss also der Tunnelübergang zwischen Spitze und Nanoteilchen für die positionsabhängig verschiedenen I-V-Charakteristiken verantwortlich sein. Dieser Tunnelübergang zwischen Spitze und Nanoteilchen könnte auf verschiedene Weisen die I-V-Charakteristik verändern. Zum einen könnte die Struktur der Spitze eine entscheidende Rolle spielen. Durch die kugelförmige Gestalt der Nanoteilchen variiert mit der Position auf dem Nanoteilchen auch der Punkt der größten Annäherung und damit die aktive Tunnelfläche auf der Spitze. Diese könnte durch Adsorbate, Oxide oder Salzreste vom Ätzen der Spitze die I-V-Charakteristik dominieren. Dies sollte allerdings bei allen Teilchen zu ähnlichen Strukturen führen, d.h. es sollte auf allen Teilchen eine ähnliche laterale Abhängigkeit gemessen werden. Dies konnte jedoch nicht beobachtet werden. Zum anderen könnten auf dem Teilchen eine zusätzliche Barriere durch z.B. nicht veraschtes Polymer oder Adsorbate vorhanden sein, welche den Strom in einem bestimmten Bereich um die Spannung 0 V stark unterdrückt und damit eine Beobachtung der Coulomb-Blockade unmöglich macht. Dies würde die starke Positionsabhängigkeit der Parameter der Coulomb-Blockade erklären und es würde erklären warum diese Positionsabhängigkeit auf jedem Teilchen verschieden ist.

5.4.1 Messungen bei tiefen Temperaturen

Nach Aufbau des Tieftemperatur-STMs wurden am Ende der Arbeit noch Messungen zur Coulomb-Blockade bei tiefen Temperaturen durchgeführt. Als Probe wurde das System $Al_2O_3/Nb(110)/Saphir$ mit $Fe_{50}Pt_{50}$ -Nanoteilchen verwendet. Diese Änderung des Materials der Nanoteilchen sollte jedoch keinen essentiellen Einfluss auf die gemessenen

Coulomb-Blockaden haben. Die Messungen wurden bei einer Temperatur von 6 K durchgeführt, was bedeutet, dass die Basiselektrode aus Niob sich im supraleitenden Zustand befindet. Inwiefern die Supraleitung einer oder mehrerer Elektroden einen Einfluss auf die gemessenen Coulomb-Blockaden hat, wurde ausführlich von G. Schön in [20] untersucht. Dort wird gezeigt, dass wenn eine der Elektroden supraleitend wird, die Tunnelrate eines Tunnelübergangs modifiziert werden muss. Wird die Ladungsenergie allerdings viel größer als die supraleitende Energielücke, so nähert sich die Lösung der Ratengleichung des normalleitenden Zustandes an. Da das Verhältnis von Coulomb-Energie zur Energielücke des Supraleiters bei uns typischerweise einen Faktor 100 besitzt, kann davon ausgegangen werden, dass die Supraleitung in unseren Messungen keine Rolle spielt.

Abb. 5.20 zeigt einen auf einem Nanoteilchen mit einem Durchmesser von 5 nm gemess-

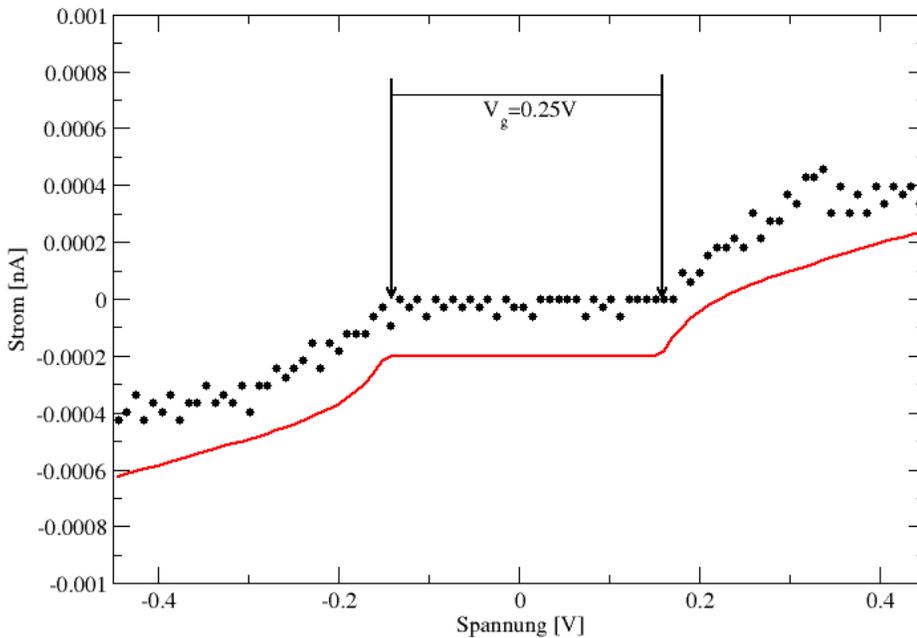


Abbildung 5.20: Bei einer Temperatur von 6 K gemessener Staircase (Punkte): $C_1 = 2.4 \cdot 10^{-19}$ F, $C_2 = 5.2 \cdot 10^{-19}$ F, $R_1 = 1.05 \cdot 10^{11}$ Ω , $R_2 = 4.6 \cdot 10^{10}$ Ω und $Q_0 = 4.4 \cdot 10^{-2}e$. Die Anpassung (durchgezogene Kurve) ist zur klareren Darstellung um 200 fA verschoben.

senen Coulomb-Staircase. Die zugehörige Anpassung ist als rote Kurve dargestellt, welche in der Darstellung wegen der Sichtbarkeit um einen Offsetstrom verschoben wurde. Die Anpassungsparameter waren hierbei $C_1 = 2.4 \cdot 10^{-19}$ F, $C_2 = 5.2 \cdot 10^{-19}$ F, $R_1 = 1.05 \cdot 10^{11}$ Ω , $R_2 = 4.6 \cdot 10^{10}$ Ω und $Q_0 = 4.4 \cdot 10^{-2}e$. Damit errechnet sich die Gesamtkapazität des

Nanoteilchens näherungsweise zu $C_{Ges.} = C_1 + C_2 = 7.6 \cdot 10^{-19}F$. Berechnet man mit der gemessenen Teilchenhöhe und der erhaltenen Kapazität im Modell einer freien Kugel die effektive Dielektrizitätskonstante, so erhält man:

$$\epsilon_{r,eff} = \frac{C}{4\pi\epsilon_0 r} = 2.73, \quad (5.19)$$

wobei r der Radius des Nanoteilchens ist. Dieses $\epsilon_{r,eff}$ ist natürlich deutlich kleiner als der Literaturwert der statischen Dielektrizitätskonstante des Aluminiumoxids ($\epsilon_r = 8.5$), da das Nanoteilchen nicht komplett in einer dielektrischen Schicht eingebettet ist und andere Effekte wie z.B. eine Interfacekapazität die Dielektrizitätskonstante zusätzlich reduzieren. Der oben gezeigte Staircase ist ein Ausschnitt einer I-V-Charakteristik, welche im Be-

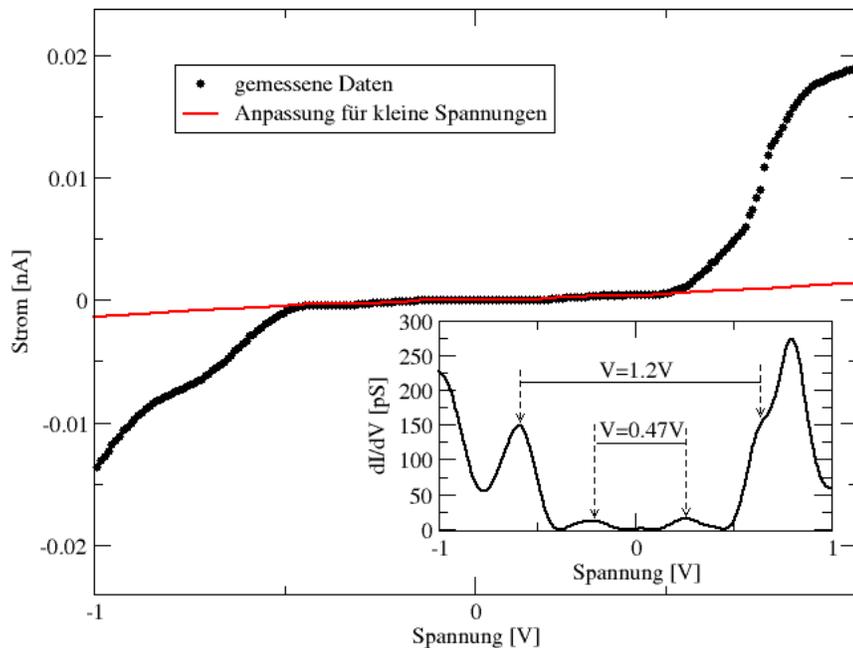


Abbildung 5.21: I-V-Charakteristik auf einem Nanoteilchen bei 6 K. Innerhalb der Energielücke liegt der in Abb. 5.19 gezeigte Coulomb-Staircase. Ab einer Spannung von ± 0.5 V ist ein exponentieller Durchbruch des Stromes zu sehen. Im Inset ist das gleichzeitig gemessene dI/dV -Signal gezeigt.

reich von -1 V bis 1 V gemessen wurde. Das gesamte Tunnelspektrum ist in Abb. 5.21 zu sehen. Zuerst fällt auf, dass die gemessene I-V-Charakteristik in einem breiten Bereich ($V = -0.5 V - +0.5 V$) eine starke Unterdrückung des Stromes zeigt. Oberhalb dieser Spannungen steigt der Strom schnell an. Im gleichzeitig gemessenen dI/dV -Spektrum zeigt

sich eine Abfolge von Maxima mit einer Periode von ca. 0.4 V. Lediglich eine Struktur bei einer Spannung von 0.8 V passt nicht in dieses Schema. Betrachtet man nur den inneren Bereich des Spektrums, so sieht man den in Abb. 5.20 gezeigten Coulomb-Staircase, der auch im Rahmen der orthodoxen Theorie der Coulomb-Blockade gut angepasst werden kann.

Für dieses Verhalten der I-V-Charakteristik gibt es zwei verschiedene Erklärungsmöglichkeiten. Zum einen könnte dieses starke Ansteigen des Stromes einem Barriereneffekt zugeordnet werden. Zum anderen kann die Unterdrückung des Stroms bei niedrigen Spannungen auf einen zu langsamen Abbau von Polarisationsladungen im Oxid zurückgeführt werden.

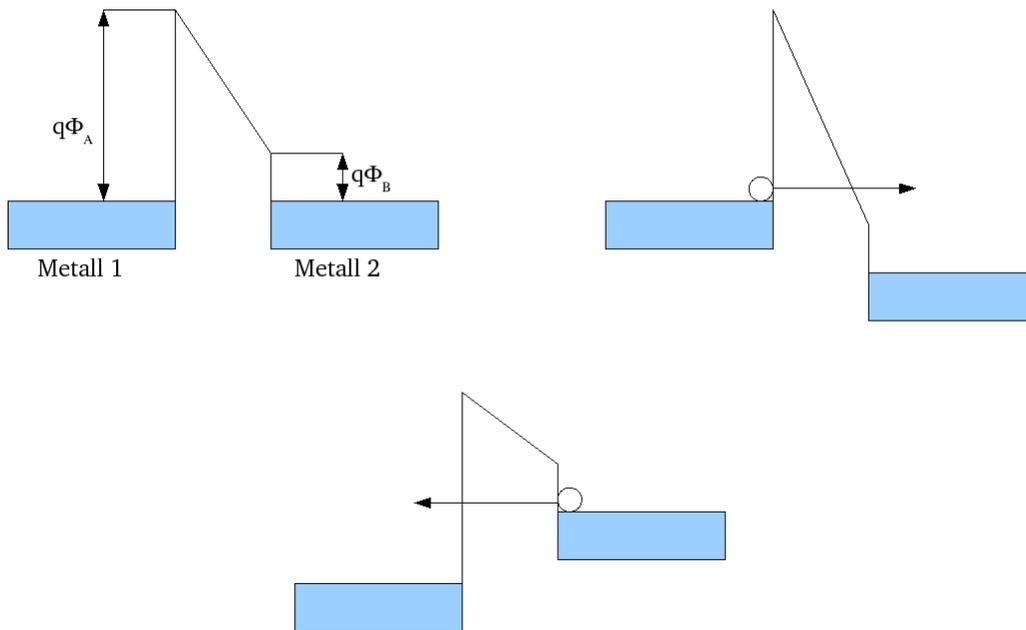


Abbildung 5.22:

- Zum Barriereneffekt:

Haben die Elektroden des Tunnelübergangs verschiedene Austrittsarbeiten, so führt dies zu einer Asymmetrie in der gemessenen Kennlinie. Wie in Abb. 5.22 veranschaulicht, führt eine positive Spannung an der Elektrode mit der niedrigeren Austrittsarbeit dazu, dass die Breite der Tunnelstrecke abnimmt. Bei negativer Spannung dagegen bleibt die Tunnelstrecke gleich. Da die Tunnelwahrscheinlichkeit viel stärker von der Barrierendicke als von der Barrierenhöhe abhängt, führt dies zu einer asymmetrischen Kennlinie [1]. Kombiniert für zwei Tunnelbarrieren kann dieser Effekt das durchbruchartige Ansteigen der differentiellen Leitfähigkeit bei höheren Spannungen erklären, wie es von uns auch bei

den Raumtemperaturmessungen vielfach beobachtet wurde. Dies ist allerdings nicht in der Anpassungsroutine berücksichtigt. Eine Berücksichtigung des Effektes könnte dadurch erfolgen, indem man unter erheblichem Aufwand einen spannungsabhängigen Widerstand $R = R_0(1 + \alpha V^2)$ einführt [57]. Dies bedingt allerdings, dass in dem Levenberg-Marquardt-Fitalgorithmus weitere Parameter variiert werden könnten und somit eine sinnvolle Interpretation der aus den Anpassung erhaltenen Größen schwierig wird.

- Zum langsamen Abbau der Polarisationsladungen:

Die Auswirkungen eines langsamen Abbaus von Polarisationsladungen im Oxid auf die Kurvenform der I-V-Charakteristik wurde von Beenakker in [70] diskutiert. Hierbei werden die Abweichungen von der orthodoxen Theorie der Coulomb-Blockade betrachtet, die sich ergeben, wenn eine endliche Relaxationszeit der Polarisationsladungen im Oxid berücksichtigt wird. In der orthodoxen Theorie wird die Relaxationszeit der induzierten Ladungen τ_r im Vergleich zu der Zeitskala, die sich aufgrund der Energie-Zeit-Unschärfe $\tau_C \approx \hbar C/e^2$ ergibt, als klein angenommen. In diesem Fall wird die Energiedifferenz vor und nach dem Tunnelprozess nach der sog. Global-rule berechnet, d. h. nachdem alle Ladungen in ihren asymptotischen Werte relaxiert sind. Im anderen Fall muss die sog. Local-rule benutzt werden, d. h. die Energiedifferenzen werden mit den Werten für die induzierten Ladungen, die sie vor dem Tunnelprozess hatten, errechnet. Führt man die Rechnungen zur Coulomb-Blockade unter Anwendung der Local-rule durch, so stellt man fest, dass das Coulomb-Gap verbreitert, die erste Stufe im Strom unterdrückt und die Asymptoten der I-V-Kennlinien zu höheren Spannungswerten hin verschoben sind.

Diese Unterdrückung der ersten Stufe ist auch in unserem Fall zu sehen. Analysiert man das Auftreten der Peaks in der differentiellen Leitfähigkeit, so stellt man fest, dass der Abstand der ersten beiden Maxima 0.47 eV beträgt. Bei positiven Spannungen beträgt der Abstand des ersten zum zweiten Maximum 0.35 eV und bei negativen Spannungen 0.38 eV. Es könnte also die vorher erwähnte Verbreiterung des Coulomb-Gaps um die Energie 0 eV vorliegen. Eine weitere Auswertung macht hier keinen Sinn, da insgesamt zu wenige Stufen im Messbereich vorhanden sind, um das asymptotische Verhalten abschätzen zu können.

Eine weitere Beobachtung, die auf vielen Teilchen bei tiefen Temperaturen gemacht wurde, ist in Abb. 5.23 dargestellt. Dort ist eine I-V-Charakteristik bei 6 K dargestellt, welche eine Coulomb-Blockade zeigt ($C_1 = 7 \cdot 10^{-20}$ F, $C_2 = 1.0 \cdot 10^{-19}$ F, $R_1 = 2 \cdot 10^9$ Ω , $R_2 = 1 \cdot 10^9$ Ω und $Q_0 = 1.5 \cdot 10^{-1}e$). Die grüne und die rote Kurve stellen hierbei die mit den obigen Parametern durchgeführten Anpassungen dar, wobei unterschiedliche Temperaturen verwendet wurden (6 K und 200 K). Die Kurve zeigt die Anpassung bei einer Temperatur von 6 K. Man erkennt, dass vor allem der Übergang vom Zustand mit null Elektronen auf der Insel zum Zustand mit einem Elektron auf der Insel weniger plötzlich einsetzt und auch weniger steil verläuft wie in der Rechnung. Variiert man bei der Anpassung die Temperatur, so erkennt man, dass der gemessene Kurvenverlauf sehr gut reproduziert wird, wenn man die Temperatur auf 200 K setzt. Diese Beobachtung, dass zur Anpassung der gemessenen

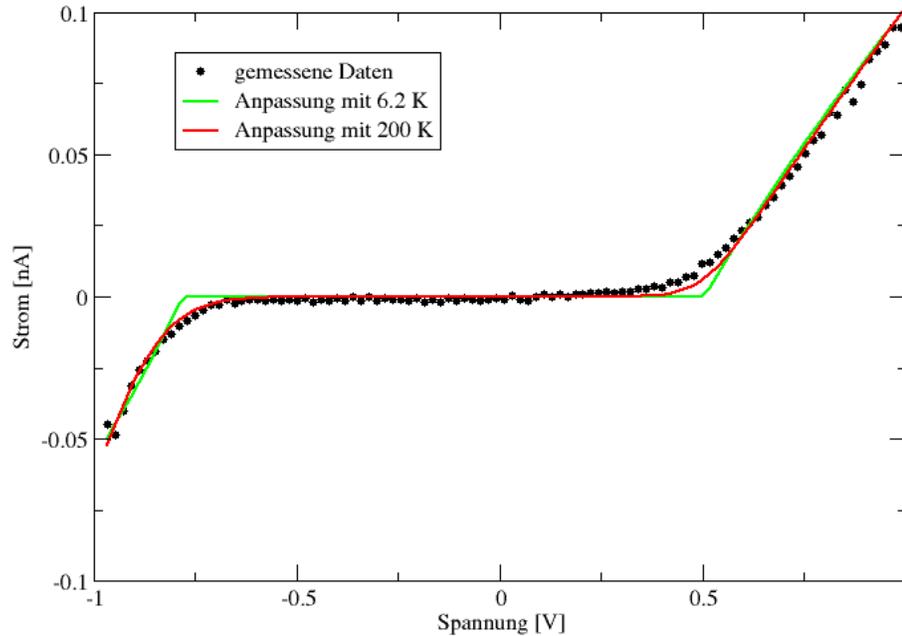


Abbildung 5.23: Anpassung einer bei 6 K gemessenen Coulomb Blockade mit $C_1 = 7 \cdot 10^{-20}$ F, $C_2 = 1.0 \cdot 10^{-19}$ F, $R_1 = 2 \cdot 10^9$ Ω , $R_2 = 1 \cdot 10^9$ Ω und $Q_0 = 1.5 \cdot 10^{-1}e$ bei 6 K (grüne Kurve) und bei 200 K (rote Kurve).

I-V-Charakteristik eine höhere als die Systemtemperatur benötigt wird, wurde auf einigen, allerdings nicht auf jedem Teilchen, beobachtet. Dieses Verhalten kann durch einen Heizeffekt aufgrund von Relaxation der Elektronen auf dem Teilchen erklärt werden. Ist die thermische Ankopplung des Nanoteilchens an das Oxid, welches sich auf der Systemtemperatur von 6 K befindet, schlecht, so kann das Teilchen durch den Tunnelstrom aufgeheizt werden. Dies führt dann zu der thermischen Verschmierung der Coulomb-Blockade, wie sie im Experiment beobachtet wird.

Die durch den Tunnelstrom erzeugte Leistung lässt sich mit $P = UI = 2 \cdot 10^{-10}$ W abschätzen. Nimmt man für den Wärmeübergangswiderstand zwischen dem Teilchen und dem Oxid einen typischen Wert von $1000 \frac{W}{mK}$, so ergibt sich eine Temperaturerhöhung von $T = 200 \mu K$. Diese Temperaturerhöhung ist viel niedriger als die aus den Anpassungen bestimmte, was wiederum bedeutet, dass die Wärmeankopplung des Teilchens viel schlechter sein muss. Dies könnte z. B. durch noch unveraschtes Polymer unter dem Teilchen verursacht werden.

Abb. 5.24 zeigt einen Coulomb-Staircase (Einzelspektroskopie, 4.2 K) auf einem Teilchen der Größe 5 nm, der eine Besonderheit aufweist. Für Spannungen größer als -1.3 V lässt

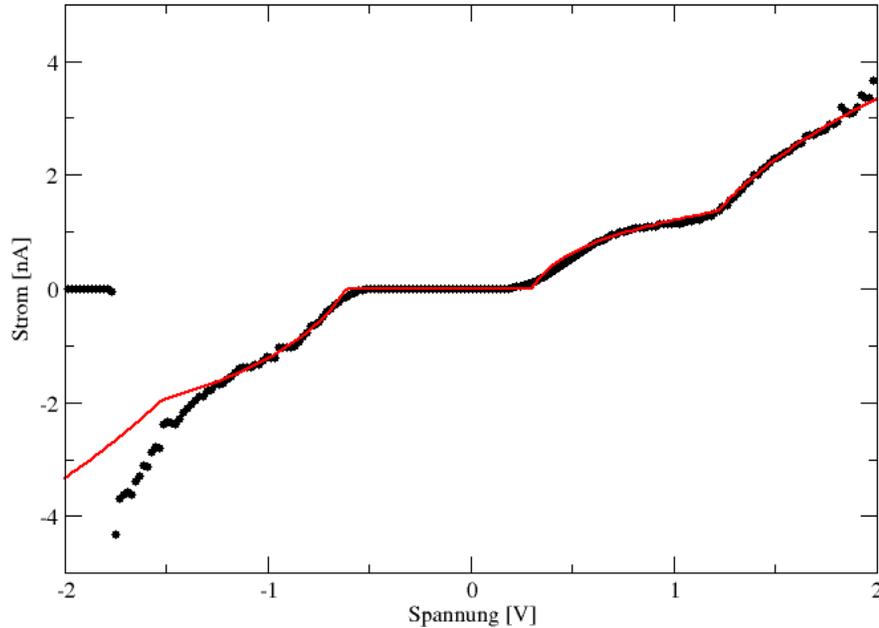


Abbildung 5.24: Anpassung (rote Linie) einer bei 6 K gemessenen Coulomb-Blockade (schwarze Kurve): $C_1 = 2.7 \cdot 10^{-20}$ F, $C_2 = 1.71 \cdot 10^{-19}$ F, $R_1 = 1.47 \cdot 10^8 \Omega$, $R_2 = 2.36 \cdot 10^8 \Omega$ und $Q_0 = -1.7 \cdot 10^{-1}e$. Ab einer Spannung von -1 V steigt der Strom stark an und springt ab -1.5 V auf 0 A.

sich die gemessene Kurve sehr gut durch die orthodoxe Theorie der Coulomb-Blockade beschreiben. Die rote Kurve wurde mit einer Temperatur von 6 K gerechnet, und man erkennt, dass zu einer besseren Anpassung eine höhere Teilchentemperatur angenommen werden müsste, wie dies schon vorher gezeigt wurde. Unterhalb einer Spannung von -1.3 V findet zuerst ein starker Anstieg und dann ein komplettes Abreißen des Stromes statt. Dieses Verhalten des plötzlichen Abreißen des Stromes ab einer bestimmten Spannung kann verstanden werden, wenn man annimmt, dass das Nanoteilchen während der Messung an die Tunnelspitze springt. Dadurch wird die Dicke der Tunnelbarriere zwischen Nanoteilchen und der Niobelektrode vergrößert und der Strom, der eine exponentielle Abhängigkeit von der Barrierendicke zeigt, entsprechend verkleinert. In einem einfachen Modell eines Plattenkondensators lässt sich die Kraft zwischen der Tunnelspitze und dem Nanoteilchen durch

$$F = \frac{C U^2}{z^2} \tag{5.20}$$

beschreiben. Hierbei stellt C die Kapazität zwischen den beiden Kondensatorplatten, U die an dem jeweiligen Tunnelübergang anliegende Spannung und z den Abstand der Platten

dar. In diesem Fall waren die Anpassungsparameter der Kurve: $C_1 = 2.78 \cdot 10^{-20}F$, $C_2 = 1.71 \cdot 10^{-19}F$, $R_1 = 1.47 \cdot 10^8\Omega$, $R_2 = 2.36 \cdot 10^8\Omega$ und $Q_0 = -1.7 \cdot 10^{-1}e$. Damit lassen sich die an den jeweiligen Tunnelübergängen anliegenden Spannungen bei $n = 1$ berechnen:

$$V_1 = \frac{C_2}{C_1 + C_2}V - \frac{(ne - Q_0)}{C_1 + C_2} \quad (5.21)$$

und

$$V_2 = \frac{C_1}{C_1 + C_2}V - \frac{(ne - Q_0)}{C_1 + C_2}, \quad (5.22)$$

wobei C_i die Kapazität des jeweiligen Tunnelüberganges und V die anliegende Spannung darstellt. In diesem Fall waren die Kapazitäten sehr unterschiedlich, was dazu führt, dass die Spannung an hauptsächlich einem Tunnelübergang abfällt. Damit werden die auf das Teilchen wirkenden Kräfte sehr unterschiedlich und man erhält eine resultierende Kraft. In diesem Fall teilen sich die Spannungen wie folgt auf. Liegt eine Spannung von -1.3 V bei der ersten Abweichung vom erwarteten Kurvenverlauf an und befindet sich die Insel dabei im Ladungszustand $n = 1$, so fallen am ersten Tunnelübergang -0.911 V und am zweiten Tunnelübergang -0.497 V ab. Damit lässt sich nach dem einfachen Plattenkondensatormodell mit einem Abstand zwischen den Platten von 1 nm für den Abstand zwischen Teilchen und Oxid und einem Abstand von 0.5 nm zwischen Spitze und Teilchen die jeweilige Kraft berechnen. Man erhält eine Kraft zwischen Spitze und Teilchen von $2.3 \cdot 10^{-10}$ N und eine Kraft von $1.4 \cdot 10^{-11}$ N zwischen Teilchen und der Basiselektrode Niob. Die resultierende Kraft ist damit $F_{res} = F_1 - F_2 = 2.16 \cdot 10^{-10}$ N und zeigt wie erwartet in Richtung der Spitze. Schätzt man die Kontaktfläche zwischen Nanoteilchen und Probe als eine Kreisfläche mit dem Radius 1 nm ab, so erhält man daraus eine auf die Haftfläche normierten Druck von $68.7 \cdot 10^6 \frac{N}{m^2}$.

Die Beobachtung, dass die Nanoteilchen zu Instabilitäten neigen und dann an die Tunnelspitze springen, wurde auch in topographischen Aufnahmen gemacht. Dort wurden die Nanoteilchen in einigen Zeilen topographisch abgebildet und waren anschließend von einer auf die andere Zeile verschwunden. Diese Instabilitäten traten allerdings nur bei denjenigen Proben auf, die bei einer sehr hohen Temperatur getempert worden waren, und konnte im Extremfall sogar dazu führen, dass keine Teilchen mehr zu beobachten waren. So konnten z. B. bei der Aufnahme der Topographie einer Probe mit FePt-Teilchen nach Tempern auf 1273 K keine Teilchen mehr beobachtet werden, es konnten allerdings die Plätze der Nanoteilchen anhand einer Veränderung der Struktur des Oxides identifiziert werden. Nachfolgende SEM-Messungen zeigten, dass die Teilchen nach wie vor auf der Oberfläche vorhanden waren. Es wird vermutet, dass eventuell Reste des Polymers die Teilchen auf ihren Positionen stabilisieren könnten. Bringt man die Proben auf hohe Temperaturen, so zerfällt das Polymer und die Stabilität der Nanoteilchen nimmt ab.

In den vorherigen Abschnitten konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, mit Hilfe der mizelaren Methode Proben herzustellen, die Coulomb-Blockade-Effekte bei Raumtemperatur aufweisen. Dazu musste zuerst eine Veraschungsprozedur entwickelt werden, welche Teilchen mit einer homogenen Struktur liefert wobei das Basissystem bestehend aus

$Al_2O_3/Nb(110)/Saphir$ nicht verändert wird. Dies gelang letztendlich durch eine Kombination aus Sauerstoffplasma mit Temperschritten welche *in-situ* im UHV-Cluster durchgeführt wurden.

Die Messung der Teilchenhöhe eines Nanoteilchens auf einer oxidischen Unterlage mit dem STM wurde unter Berücksichtigung der verschiedenen Austrittsarbeiten der Materialien analysiert. Es zeigte sich, dass die Dicke des Oxids, welches mit dem Rastertunnelmikroskop nicht sichtbar sein sollte, gerade durch die Differenz der Austrittsarbeiten kompensiert wird. Aus diesem Grund stimmt bei unserem System die gemessene Teilchenhöhe weitestgehend mit der tatsächlichen Teilchenhöhe überein.

Rastertunnelspektroskopien auf den Nanoteilchen zeigten reproduzierbar Effekte des Einzelelektronentunnelns bei Raumtemperatur. Es konnte die Abhängigkeit der Kapazitäten und der Widerstände vom Abstand zwischen Spitze und Nanoteilchen und von der Teilchengröße bestimmt werden. Desweiteren wurde durch I-V-Mapping eine noch unverstandene große Positionsabhängigkeit der Parameter festgestellt. Die I-V-Kennlinien lassen sich in vielen Fällen auch gut durch die orthodoxe Theorie der Coulomb-Blockade beschreiben und anpassen. Allerdings zeigten sich bei den Messungen auch einige spektroskopische Besonderheiten (Temperatureffekt, Polarisierung des Oxides, Stabilität der Nanoteilchen), deren Beschreibung jenseits der orthodoxen Theorie liegt. Diese Besonderheiten konnten bei den Raumtemperaturmessungen wegen der größeren thermischen Verschmierung nicht klar voneinander unterschieden werden, was eine Interpretation der Daten erschwerte. Die Tieftemperaturmessungen machten es allerdings möglich, diese Effekte, welche zum Teil auch gleichzeitig auftreten können, zu unterscheiden und weiter zu analysieren.

Zusammenfassung

Gegenstand dieser Arbeit waren die Präparation und die rastertunnelmikroskopische Charakterisierung von Coulomb-blockierten Systemen bei Raumtemperatur. Die Coulomb-blockierten Systeme sollten auf der Basis der in Ulm entwickelten mikellaren Methode zur Präparation metallischer Nanoteilchen hergestellt werden. Als Basissystem wurde Al_2O_3 - $Nb(110)$ /Saphir verwendet. Die Untersuchung auf die Verwendbarkeit dieser Nanoteilchen als Bauelement und die Charakterisierung des Basissystems erfolgte hauptsächlich mit Hilfe der Rastertunnelspektroskopie. In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, auf dem System Al_2O_3 / $Nb(110)$ /Saphir ein hexagonal angeordnetes Feldgitter aus metallischen Nanoteilchen mit wohldefinierter Größe zu erzeugen, welche Einzelelektronen-Ladungseffekte aufweisen.

Die hauptsächliche Verwendung des Rastertunnelmikroskops als Analyseinstrument bedingte auch einen stetigen Fortschritt in der instrumentellen Technik. Dies war nötig, um eine größere Stabilität zugunsten einer präziseren Rastertunnelspektroskopie zu erreichen. Dazu wurde zu Beginn der Arbeit ein neues UHV-Rastertunnelmikroskop aufgebaut, welches durch konstruktive Veränderungen eine deutlich verbesserte Stabilität gegenüber dem alten Mikroskop zeigte. Am Ende der Arbeit wurde ein Tieftemperatur-UHV-Rastertunnelmikroskop aufgebaut. Dieses zeichnet sich vor allem durch einen neuen und zuverlässigeren Approachmechanismus und eine weiter verbesserte Stabilität aus. Die Charakterisierung des Mikroskops wurde auf $Nb(110)$, $Nb(100)$, $Au(111)$ und $Si(111)$ durchgeführt und zeigte eindrucksvoll die ausgezeichnete Stabilität.

Die Basiselektrode des Coulomb-blockierten Systems besteht aus epitaktischem $Nb(110)$ auf Saphir(0001). XRD-Messungen an diesen Schichten zeigten eine Rockingbreite von 0.1 Grad und damit deren exzellente Qualität. Die Oberfläche der Basiselektrode ist extrem glatt und hat breite Terrassen, welche durch monoatomare Stufen voneinander getrennt sind. STS-Messungen auf der Nioboberfläche lieferten interessante Ergebnisse zur Rastertunnelspektroskopie. Es konnte gezeigt werden, dass in der STS gemessene Signaturen kritischen Punkten der Bandstruktur zugeordnet werden können. Üblicherweise wird die Rastertunnelspektroskopie nur auf der Basis von Oberflächenzuständen diskutiert, wobei Beiträge von Volumenzuständen vernachlässigt werden. In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass Volumenzustände einen signifikanten Anteil zum gemessenen Tunnelspektrum leisten. Die Gewichtung der zum Tunnelstrom beitragenden Zustände im reziproken Raum (Injektionscharakteristik) sollte durch eine vergleichende Spektroskopie auf verschiedenen orientierten Niobschichten bestimmt werden. Hierzu wurden epitaktische $Nb(100)$ -Schichten

auf r-cut Saphir gewachsen. Zumindest bei Raumtemperatur wird demnach die gesamte Brillouinzone erfasst und es besteht daher keine erkennbare Selektivität im k-Raum. Der dahinterstehende Mechanismus ist zwar noch nicht verstanden, soll aber durch weitere Messungen vor allem bei tiefen Temperaturen weiter untersucht werden.

Das Schlüsselement bei der Präparation von Coulomb-blockierten Systemen ist die Herstellung der Tunnelbarrieren, welche zum einen gut isolierend, zum anderen allerdings ausreichend dünn (≈ 1 nm) sein müssen. Dazu wurde eine hauchdünne Aluminiumschicht auf die Basiselektrode aufgedampft und anschließend mit zwei verschiedenen Verfahren (Oxidation im Sauerstoffplasma oder thermische Oxidation) oxidiert. Die Plasmaoxidation führt hierbei zu nanokristallinen geschlossenen Schichten. Diese zeigen allerdings eine lateral inhomogene elektronische Struktur, wie durch Barrierenmessungen und I-V-Charakteristiken gezeigt werden konnte. Diese Inhomogenitäten könnten bei makroskopischen Tunnelkontakten zu signifikanten Leckströmen führen. Die thermische Oxidation der Aluminiumschicht liefert kristalline Tunnelbarrieren. Die Spektroskopie zeigte, dass bei lokal gemessenen Spektren die I-V-Charakteristik durch Defektzustände im Oxid dominiert wird. Ein flächengemitteltetes Tunnelspektrum liefert hingegen das Spektrum der darunterliegenden Metallelektrode, wie dies von einer idealen Tunnelbarriere auch erwartet wird.

Als Quantenpunkte für die Coulomb-blockierten Systeme wurden Gold-Nanoteilchen auf der Tunnelbarriere präpariert. Bei diesem Schritt musste zuerst sichergestellt werden, dass die Veraschungsprozedur in einem Sauerstoff- bzw. Wasserstoffplasma das Basissystem $Al_2O_3/Nb(110)/Saphir$ nicht nachhaltig verändert. XPS-Messungen zeigten, dass die 1 nm dicke Tunnelbarriere aus Al_2O_3 die Basiselektrode aus Niob vor Oxidation zu schützen vermag, sogar unter so extremen Bedingungen, wie sie in einem Sauerstoffplasma herrschen. Topographien der Coulomb-Systeme zeigten, dass bei der Präparation der Nanoteilchen eine Veränderung der Struktur des Al_2O_3 stattfindet, welches nach der Plasmabehandlung immer nanokristallin mit Korngrößen zwischen 1 nm - 3 nm ist. Ein Einfluss der Plasmabehandlung auf die elektronischen Eigenschaften der Tunnelbarriere konnte allerdings nicht festgestellt werden. Die Struktur der Nanoteilchen selbst reagiert extrem empfindlich auf die Plasmaparameter und ist außerdem von der zur Veraschung verwendeten Anlage abhängig. Die Teilchen können durch einen nachfolgenden Tempersschritt homogenisiert werden, was allerdings auch zu einem Verlust der hexagonalen Ordnung und der schmalen Größenverteilung führt. Die besten Ergebnisse wurden durch eine *in-situ*-Veraschung im UHV-Cluster mit mehreren Tempersschritten erzielt.

Die Frage, ob die mit dem STM gemessene Teilchenhöhe von metallischen Nanoteilchen auf einem Oxid der wirklichen Teilchenhöhe entspricht, wurde diskutiert. Es stellte sich heraus, dass diese Frage nur beantwortet werden kann, wenn die jeweiligen Barrierenhöhen der Materialien berücksichtigt werden. Wird dies vernachlässigt, so kann der Fehler, der durch eine Bestimmung der Teilchengröße mittels STM gemacht wird, beträchtlich sein. Bei unserem System stellte sich jedoch heraus, dass die Dicke des Oxides, welches mit dem STM nicht sichtbar ist, gerade den Fehler in der Teilchenhöhenbestimmung kompensiert, der aufgrund einer unterschiedlichen Austrittsarbeit der Materialien zustandekommt.

Spektroskopien auf den Coulomb-blockierten Systemen zeigten, dass bis zu 70 Prozent der Teilchen Einzelelektronen-Umladungseffekte aufwiesen, die auch bei Raumtemperatur

gemessen werden können. Die aus den Messungen bestimmten Parameter der Coulomb-Blockade zeigten jedoch eine sehr breite Variation und es können verschiedenste Kurvenformen gemessen werden. Es wurde gezeigt, dass sich die einzelnen Parameter unter Variation des Abstandes zwischen Spitze und Nanoteilchen in erwarteter Weise verhalten.

Die Größenabhängigkeit der Kapazität der Nanoteilchen konnte durch die Präparation vieler Proben mit verschiedenen Teilchen-Größen bestimmt werden.

Bei vielen Messungen wurde eine starke Abhängigkeit der Coulomb-Blockade-Parameter von der Position auf dem Teilchen festgestellt. Um dieses aufzuzeigen, wurde ein Coulomb-Blockade-Mapping entwickelt, bei der die einzelnen Parameter der angepassten I-V-Kurven separat dargestellt werden. Es zeigte sich, dass die Coulomb-Blockade in verschiedenen einfach zusammenhängenden Bereichen des Teilchens sehr verschiedene Werte aufweisen kann. Da diese Variationen von Teilchen zu Teilchen verschieden sind, können sie auch nicht durch einen Spitzeneffekt erklärt werden. Diese Positionsabhängigkeit auf einem Teilchen könnte durch Adsorbate oder nicht veraschtes Polymer zustande kommen bleibt aber letztendlich unverstanden. Weitere Messungen bei tiefen Temperaturen sollen hierbei zur Aufklärung beitragen.

Nach der Fertigstellung des Tieftemperaturmikroskops wurden Messungen zur Coulomb-Blockade auf FePt-Teilchen durchgeführt. Diese zeigten ebenfalls Coulomb-Blockaden, welche gut durch die orthodoxe Theorie beschrieben werden konnten. Es zeigte sich jedoch auch, dass auf den Teilchen eine Vielzahl weiterer Effekte beobachtet werden kann. Die kleinere thermische Verschmierung bei tiefen Temperaturen hilft hierbei die einzelnen Effekte, welche auch gemeinsam auftreten, zu trennen. So konnten z. B. I-V-Spektren gemessen werden, deren Kurvenform entweder durch stark asymmetrische Barrieren oder durch den Einfluss sich langsam abbauender Hintergrundladungen im Oxid erklärt werden können. Diese Nichtlinearität in den Tunnelwiderständen verkompliziert die Beschreibung des Systems zusätzlich und führt dazu, dass viele Kurven bei Raumtemperatur nicht sinnvoll ausgewertet werden können. Es wurde auch des Öfteren beobachtet, dass zur Anpassung der Kurven eine viel höhere als die gemessene Systemtemperatur benötigt wird. Dies wird durch einen Heizeffekt des Tunnelstromes aufgrund von Relaxation der Elektronen auf den Teilchen erklärt. Sprünge in den I-V-Charakteristiken zeigten, dass kapazitive Kräfte dazu führen können, dass die Teilchen an die Spitze springen. Daraus lassen sich, da die Ladung auf der Insel bekannt ist, Aussagen zur Haftung der Nanoteilchen auf der oxidischen Unterlage ableiten.

Conclusion

The subject of this work is the preparation and the characterization of systems showing Coulomb blockade at room temperature. The preparation of the nanoparticles was chosen to base on the micellar method which has been developed in Ulm and the system $Al_2O_3/Nb(110)/Sapphire$ was used as a support. The investigation of the nanoparticles and the characterization of the system $Al_2O_3/Nb(110)/Sapphire$ was mainly done by STM/STS. In this work it could be shown, that it is possible to prepare an array of hexagonally ordered nanoparticles with a narrow size distribution on $Al_2O_3/Nb(110)/sapphire$ exhibiting dynamic charging at room temperature.

The use of Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy for the characterization of the system involved a permanent development of the instrumental set-up in order to achieve a better stability during spectroscopic measurements. In the beginning of this work, a UHV-STM was built having an enhanced stability compared to the older one. In the end of this work, a low temperature UHV-STM was build. Besides the advantage of a much higher energy resolution, this instrument has an even higher mechanical stability and a more reliable approach mechanism. The microscope was tested by measurements on Nb(110), Nb(100), Au(111) and Si(111) showing an impressive performance.

As base electrode of the Coulomb-System, epitaxially grown Nb(110) on Sapphire has been used. XRD measurements revealed a rocking width of 0.1 degree and, therefore, the excellent crystalline quality of the layer. The surface of the Nb(110) is smooth showing flat terraces and monoatomic steps. STS measurements on this surface showed signatures which could be assigned to critical points of the bulk band structure in Nb. Interpreting STS measurements, one commonly argues using surface states, and the contribution of the bulk band structure is neglected. In this work it could be shown that bulk states contribute significantly to the measured spectra. The weighing of the states in the reciprocal lattice should be clarified by comparative spectroscopy on differently oriented layers. For this purpose, epitaxial Nb(100) films have been prepared. It could be shown that there is no selectivity in the reciprocal lattice at room temperature. The mechanism of this observation is yet not understood but will be investigated further at low temperatures.

A key element of systems showing Coulomb blockade is the tunneling barrier. This layer should be insulating but sufficiently thin (≈ 1 nm) to allow electron tunneling. For that a thin Al layer was evaporated on top of the base electrode, Nb, and oxidized with two different methods (plasma oxidation and thermal oxidation). Plasma oxidation resulted in nanocrystalline closed barriers which showed a inhomogenous electronic structure. These

inhomogenities could be responsible for leakage currents in macroscopic tunneling devices. Thermal oxidation of the aluminium layer leads to crystalline barriers. Spectroscopy on these barriers showed that local spectra are dominated by defect states in the oxide. Area averaged spectra, however, provide the spectrum of the underlying metal electrode as expected for an ideal insulator.

As a quantum dot for the systems showing Coulomb blockade, gold nanoparticles have been prepared on the described base system. First, it had to be ensured that the preparation of the nanoparticles by an oxygen- or hydrogen plasma does not affect the base system $Al_2O_3/Nb(110)/Sapphire$. XPS measurements showed that the 1 nm thick insulating layer is capable of protecting the Nb electrode even in such a harsh environment like a plasma. The structure of the oxide after the plasma is always nanocrystalline with grain sizes between 1 nm and 3 nm. An influence of the electronic properties could not be observed. The structure of the nanoparticles turned out to be extremely sensitive to the used plasma parameters, and a subsequent heat treatment is applied to homogenize the particles. Best results have been obtained by an *in-situ* ashing combined with several annealing steps.

The question is discussed whether the height of a nanoparticle on an oxidic support as measured by STM reflects the real height of the nanoparticle. It turns out, that this question can only be answered if the apparent barrier height of the materials is known. Neglecting this imaging effect, the error could be immense. For our system, however, we could show that the thickness of the oxide compensates the change of the tip sample separation.

STS on the Coulomb blocked systems showed single-electron charging effects at room temperature for up to 70 percent of the particles. The junction parameters as deduced from the measurements had a large variation and different lineshapes could be measured. It could be shown that the variations of the parameters in dependence of the tip particle separation behave in the expected way. Also, the dependence of the parameters on the radius of the nanoparticle could be extracted.

In many measurements an unexpected dependence of the parameters on the position of the tunneling tip relative to the nanoparticle could be observed. To show this dependence a Coulomb mapping has been developed. By this method, all parameters of the Coulomb blockade are separately displayed in dependence on the location on the nanoparticle. It turned out that the parameters of the Coulomb blockade could have very different values at different spots on the same particle. As this variation differs on different particles, it can not be explained by a tip artifact. This variation could be due to adsorbates or residual polymer on the particle surface but remains still unclear.

Finally, low temperature measurements on FePt nanoparticles also showed single-electron charging effects which could be nicely explained by the orthodox theory of the Coulomb blockade. In some cases different effects showed up, e.g. lineshapes which could be explained by an asymmetric barrier or the effect by slowly relaxing charges in the oxide. In many cases, a higher temperature compared to the system temperature is required in order to fit the measured I-V-curves in a proper way. This is assumed to be a heating effect by relaxation of electrons on the particles after tunneling. Jumps in the measured spectra showed that capacitive forces could cause the particle to jump onto the tunneling tip. Since the charge on the island is well known in the Coulomb blockade regime, the adhesion of the

nanoparticle on the oxidic support could be extracted.

Literaturverzeichnis

- [1] M. Akazawa und Y. Amemiya, *Jpn. J. Appl. Phys.* **35** (1996), 3569.
- [2] K.K.L. in J. Greer et al: *Electronics Below 10nm*. Nano and Giga Challenges in Microelektronics, Elsevier, Amsterdam, 2003.
- [3] B. An, S. Fukuyama, K. Yokogawa und M. Yoshimura, *Phys. Rev. B* **68** (2003), 115423.
- [4] R.I. Barabash, W. Donner und H.Dosch, *Applied Physics Letters* **78(4)** (2001), 443.
- [5] J. Bardeen, *Phys. Rev. Lett.* **6** (1961), 57.
- [6] J.V. Barth, H. Brune, G. Ertl und R.J. Behm, *Phys. Rev. B* **42(15)** (1990), 9307.
- [7] G. Batirev, A. Alavi, M.W. Finnis und T. Deutsch, *Phys. Rev. Lett.* **82** (1999), 15510.
- [8] G. Binning, H. Rohrer, C. Gerber und E. Weibel, *App. Phys. Lett.* **40(2)** (1981), 178.
- [9] G. Binning, H. Rohrer, C. Gerber und E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **50(2)** (1983), 120.
- [10] H.G. Boyen, G. Kastle, F. Weigl, B. Koslowski, C. Dietrich, P. Ziemann, J.P. Spatz, S. Riethmuller, C. Hartmann, M. Moller, G. Schmid, M.G. Garnier und P. Oelhafen, *Science* **297** (2002), 1533.
- [11] M. Büttiger, *J. Phys: Condens. Matt.* **5** (1993), 9361.
- [12] Y.Q. Cai, A.M. Bradshaw, Q. Guo und D.W. Goodman, *Surf. Sci.* **399** (1998), L357.
- [13] J. Cerda, M.A.V. Hove, P. Sautet und M. Salmeron, *Phys. Rev. B* **56** (1997), 15885.
- [14] J. Cerda, A. Yoon, M.A.V. Hove, P. Sautet, M. Salmeron und G.A. Somorjai, *Phys. Rev. B* **56** (1997), 15900.
- [15] W. Chen, V. Madhavan, T. Jamneala und M.F. Crommie, *Phys. Rev. Lett.* **80(7)** (1998), 1469.
- [16] T. Christen und M. Büttiger, *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996), 143.

- [17] CryoVac, *Bedienungsanleitung UHV-Badkryostat*, CryoVac Gesellschaft für Tieftemperaturtechnik mbH Co KG (2004).
- [18] C. Dietrich, H. G. Boyen und B. Koslowski, *Journal of Applied Physics* **94(3)** (2003), 1478.
- [19] C. Dietrich, B. Koslowski und P. Ziemann, *Journal of Applied Physics* **97** (2005), 083515.
- [20] T. Dittrich, P. Hänggi, G. Ingold und B. Kramer: *Quantum Transport and Dissipation*. VCH Verlag, test, 1997.
- [21] G. Doyen und D. Drakova, *Prog. Surf. Sci.* **54** (1997), 249.
- [22] J.G.A. Dubois, E.N.G. Verheijen, J.W. Gerritsen und H. van Kempen, *Phys. Rev. B* **48** (1993), 11260.
- [23] D. Fujita, K. Amemiya, T. Yakabe, H. Nejoh, T. Sato und M. Iwatsuki, *Surf. Sci.* **423** (1998), 160.
- [24] N. Garcia, *IBM J. Res. Develop.* **30** (1986), 533.
- [25] A. Gibaud, R.A. Cowley, D.F. McMorrow, R.C.C. Ward und M.R. Wells, *Phys. Rev. B* **48(19)** (1993), 14463.
- [26] K. Gloos, P.J. Koppinen und J.P. Pekola, *J. Phys. Condens. Matter* **15** (2003), 1733.
- [27] G. Guitierrez, A. Taga und B. Johansson, *Phys. Rev. B* **65** (2001), 012101.
- [28] R.J. Hamers, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **40** (1989), 531.
- [29] A.E. Hanna und M. Tinkham, *Phys. Rev. B* **44(11)** (1991), 5919.
- [30] S. Heinze, S. Bügel, R. Pascal, M. Bode und R. Wiesendanger, *Phys. Rev. B* **58(24)** (1998), 16432.
- [31] S. Hudlet, M.S. Jean, C. Guthmann und J. Berger, *Eur. Phys. J. B* **2** (1998), 5.
- [32] H. Ibach und H. Lüth: *Festkörperphysik. Einführung in die Grundlagen, 3. Auflage*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1989.
- [33] A.R. Jani, N.E. Brener und J. Callaway, *Phys. Rev. B* **38** (1988), 9425.
- [34] P.D. Johnson und X. Pan, *Phys. Rev. B* **38** (1988), 9447.
- [35] T. Jung, Y.W. Mo und F.J. Himpsel, *Phys. Rev. Lett.* **74** (1995), 1641.
- [36] W. Kaiser und R. Jaklevic, *Surf. Sci.* **181** (1987), 55.

- [37] J. Kliewer, R. Berndt, E.V. Chulkov, V.M. Silkin, P.M. Echenique und S. Crampin, *Science* **288** (2000), 1399.
- [38] J.U. Kliewer: *Dynamics and Manipulation of Surface States*. Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, Dissertation, 2000.
- [39] B. Koslowski. *Charakterisierung von Nanostrukturen mittels Raster-Tunnel-Mikroskopie und Raster-Tunnel-Spektroskopie*, 2003. Habilitationsschrift, Universität Ulm.
- [40] B. Koslowski, C. Dietrich und P. Ziemann, *Surface Science* **557** (2004), 255.
- [41] B. Krause und K. Theis-Broehl, *J. Phys.: Condens Matter* **12** (2000), 4675.
- [42] A. Kubetzka: *Spinpolarisierte Rastertunnelmikroskopie an Nanostrukturen: Fe/W(110)*. Universität Hamburg, Dissertation, 2002.
- [43] O. Kulik und R.I. Shekhter, *Sov. Phys. JEPT* **41** (1975), 308.
- [44] O. Kurnosikov, F.C. de Nooij, P. LeClair, J.T. Kohlhepp, H.J.M. Swagten und W.J.M. de Jonge, *Phys. Rev. B* **64** (2001), 153407.
- [45] G. Kästle: *Elektron Transport in nanomodulated epitaxial Gold Films*. Universität Ulm, Dissertation, 2003.
- [46] R. Landauer, *Z. Phys. B* **68** (1987), 217.
- [47] Landolt-Börnstein: *Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik*. Landolt-Börnstein Series, Springer, Berlin, 1959.
- [48] N.D. Lang: *STM Imaging of Single-Atom Adsorbates on Metals in Scanning Tunneling Mikroskopy III*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1996.
- [49] J. Li, W.D. Schneider, R. Berndt, O.R. Bryant und S. Crampin, *Phys. Rev. Lett.* **81(20)** (1998), 4464.
- [50] K.K. Likharev, *Nano et Micro Electronics* **3(1-2)** (2003), 2003.
- [51] K.T. McCarthy, S.B. Arnason und A.F. Hebard, *Appl. Phys. Lett* **74(2)** (1999), 302.
- [52] S.D. Mo und W.Y. Ching, *Phys. Rev. B* **57** (1998), 15219.
- [53] G.E. Moore, *Electronics* **38(8)** (1965).
- [54] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol und K.D. Bomber: *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. Perkin Elmer Cooperation, Minnesota, 1992.
- [55] W.M. Mullins und B.L. Averbach, *Surf. Sci.* **206** (1988), 726.

- [56] T. Mühge, K. Theis-Broehl, K. Westerhold, H. Zabel, N.N. Garifyanov, Y.V. Goryunov, I.A. Garifullin und G.G. Khaliullin, *Phys. Rev. B.* **57(9)** (1998), 5071.
- [57] H. Nakashima und K. Uozumi, *J. Vac. Sci. Technol. B* **18** (2000), 2593.
- [58] C. Niu, N.P. Magoto und J.A. Kelber, *J. Vac. Sci. Technol. A* **19** (2001), 1947.
- [59] R. Notz: *Charakterisierung von (001)-Oberflächen Heteroepitaktisch Gewachsener $W\text{O}_3$ -Filme und $SrTiO_3$ -Einkristallen auf atomarer Skala-Effekte der Ionenbesstrahlung*. Universität Ulm, Dissertation, 2005.
- [60] G.I. Oya, M. Koishi und Y. Sawada, *J. Appl. Phys.* **60(4)** (1996), 1140.
- [61] J. Pascual, A.D. and M. Hansmann, H.P. Rust, J. Neugebauer und K. Horn, *Phys. Rev. Lett.* **96** (2006), 046801.
- [62] A.C. Perrella, W.H. Rippard, P.G. Mather, M.J. Plisch und R.A. Buhrman, *Phys. Rev. B* **65** (2002), 201403.
- [63] M. Pratzner: *Untersuchung magnetischer Nanostrukturen mittels Rastertunnelspektroskopie und Kerr-Magnetometrie am Beispiel von Fe, Co, Fe-Co und Fe-Mn Nanostrukturen*. Johannes Gutenberg Universität Mainz, Dissertation, 2004.
- [64] R. Ravlic, M. Bode, A. Kubetzka und R. Wiesendanger, *Phys. Rev. B* **67** (2003), 174411.
- [65] W.H. Rippard, A.C. Perrella, F.J. Albert und R.A. Buhrman, *Phys. Rev. Lett.* **88** (2002), 046805.
- [66] Z.Y. Rong, A. Chang, L.F. Cohen und E.L. Wolf, *IEEE Trans. Mag.* **28** (1992), 67.
- [67] S.A. Roy: *Simulation Tools for the Analysis of Single Electronic Systems*. University of Glasgow, Dissertation, 1994.
- [68] D. Sander, C. Schmidhals, A. Enders und J. Kirschner, *Phys. Rev. B.* **57(3)** (1998), 1406.
- [69] S. Schintke und W.D. Schneider, *J. Phys: Condens. Matt.* **16** (2004), R49.
- [70] C. Schönenberger, H. van Houten und C.W.J. Beenakker, *Physika B* **189** (1993), 218.
- [71] M. Shigeno und S. Morohashi, *Appl. Phys. Lett* **61** (1988), 855.
- [72] J.C. Slonczewski, *Phys. Rev. B.* **39** (1989), 6995.
- [73] R.J. Smith, G.P. Williams, J. Colbert, M. Sagurton und G.J. Lapeyre, *Phys Rev B.* **22** (1980), 1584.
- [74] G. Song, A. Remhof, K. Theis-Bröhl und H. Zabel, *Phys. Rev. Lett.* **79** (1997), 5062.

- [75] P. Sonntag, W. Donner, F. Metoki und H. Zabel, *Phys. Rev. B.* **49(4)** (1994), 2869.
- [76] J.P. Spatz, S. Mossmer, C. Hartmann, M. Moller, T. Herzog, M. Krieger, H.G. Boyen, P. Ziemann und B. Kabius, *Langmuir* **16** (2000), 407.
- [77] S. Takahashi, M. Takahashi, Y. Tanishiro und K. Takanayagi, *J. Vac. Sci. Technol. A.* **3** (1985), 1502.
- [78] E. Tan, P.G. Mather, A.C. Perrella, J.C. Read und R.A. Buhrman, *Phys. Rev. B.* **71** (2005), 161401.
- [79] J. Tersoff und D.R. Hamann, *Physical Review B* **31(2)** (1985), 805.
- [80] K. Theis-Bröhl, I. Zoller, T. Schmitte, H. Zabel, L. Brendel, M. Belzer und D.E. Wolf, *Phys. Rev. B.* **57(8)** (1998), 4747.
- [81] D.M. Tricker und W. M.Stobbs, *Philos. Mag. A* **71** (1995), 1051.
- [82] T. Wagner, *J. Matter Res.* **13** (1997), 693.
- [83] Y.L. Wang, H.J. Gao, H.M. Guo, H.W. Liu, I.G. Batyrev, W.E. McMahon und S.B. Zhang, *Phys. Rev. B* **70** (2004), 073312.
- [84] R. Waser: *Nanoelectronics and Information Technology*. Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
- [85] C. Wasshuber: *About Single-Elektron Devices and Circuits*. Technische Universität Wien, Dissertation, 1997.
- [86] R. Wiesendanger, H.J. Güntherodt, G. Güntherodt, R.J. Gambino und R. Ruf, *Phys. Rev. Lett.* **65(2)** (1990), 247.
- [87] A.R. Wildes, J. Mayer und K. Theis-Bröhl, *Thin Solid Films* **401** (2001), 7.
- [88] W. Wulfhekel, A. Ernst, J. Henk, P. Bruno, J. Kirschner, F. Zavaliche, C.C. Kuo und M.T. Lin, *Phys. Rev. B* **72** (2005), 212407.
- [89] B. Wölfing, K. Theis-Bröhl, C. Sutter und H. Zabel, *J.Phys: Condens. Matter* **11** (1999), 2669.
- [90] Y.N. Xu und W.Y. Ching, *Phys. Rev. B.* **43** (1991), 4461.
- [91] Y.N. Xu, Z.Q. Gu, X.F. Zhong und W. Ching, *Phys. Rev. B* **56** (1997), 7277.
- [92] Y. Yourdshahayan, C. Ruberto, L. Bengtsson und B. Lundquist, *Phys. Rev. B.* **56** (1998), 8553.
- [93] H. Zhang, D. Mautes und U. Hartmann, *New Journal of Physics* **5** (2003), 30.1.

Verwendete Abkürzungen

STM	Scanning Tunneling Microscope
STS	Scanning Tunneling Spectroscopy
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy
UPS	Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy
LEED	Low Energy Electron Diffraction
XRD	X-Ray Diffraction
SEM	Scanning Electron Microscope
TEM	Transmission Electron Microscope

Veröffentlichungen

- H.-G. Boyen, G. Kästle, F. Weigl, B. Koslowski, C. Dietrich, P. Ziemann, J. P. Spatz, S. Riethmüller, C. Hartmann, M. Möller, G. Schmid, M. G. Garnier, P. Oelhafen, *Oxidation-Resistant Gold-55 Clusters*, Science 297 (2002) 1533.
- Ch. Dietrich, H.-G. Boyen, B. Koslowski, *Characterization of ultrathin insulating Al₂O₃ films grown on Nb(110)/Sapphire (0001) by tunneling spectroscopy and microscopy*, J. Appl. Phys. 94 (3) (2003) 1478.
- C. Dietrich, B. Koslowski, *Gold Nanoparticles on Al₂O₃/Nb(110): An STM Study of Dynamic Charging Effects at Room Temperature*, AIP Conference Proceedings 696 (2003), 823.
- B. Koslowski, C. Dietrich and P. Ziemann, *Studying the Bulk Band Structure of Niobium by Scanning Tunneling Spectroscopy*, Surf. Sci. 557 (2004) 255.
- G. L. Katona, Z. Erdelyi, D. L. Beke, Ch. Dietrich, F. Weigl, H.-G. Boyen, B. Koslowski, P. Ziemann, *Experimental evidence for a nonparabolic interface shift on the nanoscale during the dissolution of Ni into bulk Au(111)*, Phys. Rev. B 71 (2005) 115432.
- Ch. Dietrich, B. Koslowski, P. Ziemann, *Ultrathin epitaxial Al₂O₃ Films Grown on Nb(110) /Sapphire(0001) Investigated by Tunneling Spectroscopy and Microscopy*, J. Appl. Phys. 97 (2005) 083515.
- G.L. Katona, Z. Erdelyi, Ch. Dietrich, F. Weigl, H.-G. Boyen, B. Koslowski, P. Ziemann, D.L. Beke, *Non-parabolic shift of phase boundaries on nanoscale in binary systems with restricted solubility: theory and experiment*, Defect and Diffusion Forum 237-240 (2005) 1216.
- Ch. Dietrich, B. Koslowski, F. Weigl and P. Ziemann, *Preparation of Arrays of Metallic Nanoparticles exhibiting Coulomb Blockade at Room Temperature: An Approach Based on the Selforganization of Metal-loaded Diblock-Copolymers*, SIA, accepted.
- F. Weigl, S. Fricker, H.-G. Boyen, Ch. Dietrich, B. Koslowski, A. Plettl, O. Pursche, P. Ziemann, P. Walther, Ch. Hartmann, M. Ott, M. Möller, *From Self-Organized Masks to Nanocolumns: A Micellar Approach to Nanostructured Diamond and Silicon Surfaces*, Adv. Mat. re-submitted.

- B. Koslowski, Ch. Dietrich and P. Ziemann, *Design of an extremely stable low-temperature ultra-high vacuum scanning tunneling microscope*, Rev. Sci. Instr., submitted.

Danksagung

- Prof. Dr. Paul Ziemann, der die Arbeit in seiner Abteilung ermöglichte, immer unterstützte und für die Finanzierung sorgte.
- Prof. Dr. R.J. Behm im voraus für die Erstellung des Zweitgutachtens.
- Dr. habil. Berndt Koslowski, der als Weggefährte und Freund die Arbeit betreute und wesentlich zu ihrem Gelingen beitrug.
- Prof. Dr. H.-G. Boyen, Dr. G. Kästle, F. Weigl für die Unterstützung bei der Präparation der Gold-Nanoteilchen und viele Diskussionen. Dr. G. Kästle besonders für die Präparation der dünnen epitaktischen Goldfilme.
- Dr. Ulf Wiedwald für die Präparation der FePt-Nanoteilchen.
- H. D. Kerpes, W. Kaufmann für Unterstützung beim Aufrechterhalten des Betriebes des UHV-Clusters und speziell für die Hilfe beim Aufbau der Mikroskope.
- V. Besserer, der elektronische Probleme jeglicher Art löste.
- G. Dinger für Hilfe bei allen verwaltungstechnischen Belangen.
- Dr. A. Plettl, Dr. J. Eisenmenger, O. Dubbers, M. Oettinger, die durch Diskussionen für neue Ideen und Anregungen sorgten.
- Allen anderen Diplomanden und Doktoranden.
- Der wissenschaftlichen Werkstatt, die die Teile für die Mikroskope fertigte und immer wieder hohes handwerkliches Können bewies.
- Meinen Eltern für alles.
- Meiner Frau Anke Dietrich und meinem Kind Hanna Dietrich für unendliche Geduld und Unterstützung.

Lebenslauf

Christof Dietrich

21.02.1973	Geburt in Nürnberg, Eltern: Paul und Berta Dietrich
1979-1984	Grundschule Herschelplatz 1, Nürnberg
1984-1993	Pirckheimer-Gymnasium Nürnberg
09.07.1993	Allgemeine Hochschulreife
1993-1994	Zivildienst, Johanneshaus Altenpflegeheim, Giengen
1994-2001	Studium Chemie und Physik LA, Diplom Physik (seit 1998) Universität Ulm
30.9.1996	Zwischenprüfung Physik
10.4.1996	Zwischenprüfung Chemie
28.9.1998	Vordiplom Physik
24.08.2001	Abschluss Diplom Physik
seit 1.9.2001	Doktorand Abteilung Festkörperphysik, Uni Ulm