

# **Direkt-Lithographische Herstellung und Charakterisierung von metallischen Nano-Strukturen**

Inaugural-Dissertation  
zur  
Erlangung des Doktorgrades  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Universität zu Köln

vorgelegt von  
Ben W. Samwer  
aus Hamburg

2002

Berichterstatter: Prof. Dr. Rudolf Gross  
Prof. Dr. Hans Micklitz  
Dir. u. Prof. Dr. Jürgen Niemeyer

Vorsitzender der  
Prüfungskommission: Prof. Dr. Ladislav Bohatý

Tag der mündlichen Prüfung: 10. Juni 2002

für Christian †

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>7</b>
1.1	Motivation . . . . .	7
1.2	Ziele . . . . .	8
1.3	Wege . . . . .	9
1.4	Gliederung . . . . .	10
<b>2</b>	<b>Theorie</b>	<b>13</b>
2.1	Mesoskopische Systeme . . . . .	13
2.1.1	Charakteristische Längenskalen . . . . .	13
2.2	Elektronischer Tunneleffekt . . . . .	14
2.2.1	Form des Barrierenpotentials . . . . .	16
2.2.2	Eigenschaften der Barriere . . . . .	17
2.3	Coulomb-Blockade . . . . .	17
2.3.1	Einzelelektronentunneln . . . . .	17
2.3.2	Blockade ohne Tunnelbarriere . . . . .	19
<b>3</b>	<b>Material</b>	<b>21</b>
3.1	Chrom . . . . .	22
3.1.1	Oxide des Chrom . . . . .	22
3.2	Titan . . . . .	23
3.2.1	Oxide des Titan . . . . .	23
<b>4</b>	<b>Nanostrukturierung</b>	<b>25</b>
4.1	Lithographie . . . . .	26
4.1.1	Schattenbedampfung . . . . .	29
4.2	Transmissions-Elektronenmikroskop . . . . .	29
4.2.1	RTEM in der Lithographie . . . . .	30
4.2.2	HREM in der Analyse . . . . .	30

<b>5</b>	<b>Messaufbau</b>	<b>33</b>
5.1	Kühlsysteme . . . . .	33
5.1.1	Durchflusskryostat . . . . .	33
5.1.2	Mischungskryostat . . . . .	34
5.2	Elektronischer Messaufbau . . . . .	34
<b>6</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>39</b>
6.1	Nanolithographie . . . . .	39
6.1.1	Transmissions-Elektronenmikroskop . . . . .	39
6.1.2	Elektronenstrahl-Lacke . . . . .	40
6.1.3	Siliciumnitrid-Membran . . . . .	42
6.1.4	Einzelelektronentunnel-Transistorstruktur . . . . .	45
6.1.5	Probengefährdung . . . . .	49
6.1.6	Schutzmaßnahmen . . . . .	51
6.2	System Chrom/Chromoxid/Titan . . . . .	55
6.2.1	Herstellung . . . . .	55
6.2.2	Messungen . . . . .	56
6.2.3	Eigenschaften der Barriere . . . . .	58
6.2.4	Schaltvorgänge . . . . .	63
6.3	System Titan/Titanoxid/Titan . . . . .	67
6.3.1	Einzelelektronentunnel-Transistorstruktur . . . . .	67
6.4	Untersuchung dünner Titan-Drähte . . . . .	71
6.4.1	Messungen . . . . .	71
6.4.2	Charakterisierung . . . . .	71
6.5	Charakterisierung dünner Titan-Filme . . . . .	75
6.5.1	Herstellung . . . . .	75
6.5.2	Widerstandsverhalten . . . . .	75
6.5.3	Kritische Temperatur . . . . .	76
6.5.4	Kritische Feldstärke . . . . .	77
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>79</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>81</b>
	Versicherung	87
	Kurzzusammenfassung / <i>Abstract</i>	91



# 1 Einleitung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Herstellung von metallischen Strukturen aus wenige Nanometer dünnen Filmen mit gezielt scharf begrenzten lateralen Ausdehnungen von nur einigen Nanometern. Dazu wird die Methode der Elektronenstrahl-Lithographie mit *direktem* Schreiben der Strukturen angewandt in dem Sinne, dass die in einem Elektronenstrahl-Lack erzeugten Muster direkt – wie mit dem Elektronenstrahl geschrieben – in den Metallfilm übertragen werden. Die Arbeit umfasst weiterhin die Charakterisierung der elektronischen Eigenschaften der hergestellten Elemente, vor allem bei tiefen Temperaturen im Bereich bis 30 mK. Es werden Nanostrukturen aus den Metallen Chrom und Titan untersucht. Spezielle Tunnelstrukturen werden aus diesen Metallen unter Verwendung ihrer Eigenoxide als Barrierenmaterial hergestellt.

## 1.1 Motivation

Der Trend in der modernen Halbleiterindustrie zu immer höherer Integrationsdichte und damit immer kleineren Strukturen führt in wenigen Jahren zu erforderlichen Bauelementgrößen unterhalb von 50 nm (MeLARI 1999). Während bis zu diesen Abmessungen die physikalischen Vorgänge eine herkömmliche Anwendungsweise erlauben, treten mit einer weiteren Reduktion der Abmessungen in den Bereich nur noch weniger Nanometer neue Eigenschaften der Festkörperstrukturen hervor. Quantenmechanische Phänomene werden beobachtbar und beeinflussen die Funktionalität.

Auf die gezielte Nutzung der Einschränkungen für physikalische Zustände in kleinsten räumlich begrenzten Bereichen baut das Funktionsprinzip von Einzelelektronentunnel-Transistoren auf. Dabei werden winzige Inselstrukturen von der Umgebung so isoliert, dass Ladungstransport nur durch Tunnelprozesse einzelner Elektronen möglich ist. Kritische Größen für die Kontrolle über derartige Bauelemente sind die räumlichen Abmessungen der Insel,

insbesondere die Größe der Tunnelkontakte. Für die Funktionalität auch oberhalb einer Temperatur von 4 K müssen die Abmessungen im Bereich weniger Nanometer bleiben.

Die experimentellen Arbeiten zu der vorliegenden Abhandlung wurden an der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt (PTB) in Braunschweig durchgeführt. Eine der wichtigsten Aufgaben dieser Bundesbehörde ist die Darstellung, Bewahrung und Weitergabe der gesetzlichen Einheiten. Durch die Ausnutzung von Quanteneffekten können Einheiten auf fundamentale Konstanten zurückgeführt werden. So kann eine bestimmte elektrische Stromstärke mit Hilfe einer speziellen Schaltung von Einzelelektronentunnel-Elementen (zum Beispiel mit einer Einzelelektronen-Pumpe) eingestellt werden.

Bei der Herstellung solcher Nanostrukturen muss eine möglichst große Freiheit im Design gewährt werden, um den Anforderungen auch komplexer Schaltungen gerecht werden zu können. In der etablierten Schatten-Bedampfungstechnik zum Beispiel (Dolan 1977, Niemeyer 1974), die sich in der Herstellung auch komplizierter Anordnungen wie der Einzelelektronen-Pumpe für metrologische Zwecke durchaus bewährt hat, erfordern die technologiebedingten parasitären Strukturen (die überflüssigen Schatten) erhebliche Kompensationsmaßnahmen bis hin zu zusätzlicher elektronischer Ansteuerung.

Bei der Verringerung der lateralen Abmessungen von Leiterbahnen aus dünnen Metallfilmen können Quanteninterferenzeffekte die elektronischen Transporteigenschaften beeinflussen. Bei der Verwendung als Zuleitungen zu den eigentlichen funktionalen Elementen einer elektronischen Schaltung müssen diese Effekte gegebenenfalls berücksichtigt werden. Während ein erhöhter Widerstand von metallischen Leiterbahnen einerseits genutzt werden kann, um zum Beispiel unerwünschte Mehrfachtunnel-Effekte zu verringern (Zorin u. a. 2000), ist das Vorliegen von intrinsischen, in der Entstehung nicht kontrollierbaren Tunnelbarrieren in den Zuleitungen selbst ungünstig.

## 1.2 Ziele

Mit der Herstellung der Strukturen und den Experimente im Rahmen dieser Arbeit sollten folgende Ziele erreicht werden.

Angesichts der oben dargestellten Entwicklungen in der immer weitergehenden Integration von mikroelektronischen Schaltungen sollten metallische Nanostrukturen im Mehrlagenverfahren (Weimann u. a. 1997) mittels höchstauflösender Elektronenstrahl-Lithographie hergestellt werden und der elek-



tronische Transport darin untersucht werden. Es sollte analysiert werden, wie weit sich die Verkleinerung speziell metallischer funktionaler Dünnschichtstrukturen tatsächlich realisieren lässt im Hinblick auf die auftretenden inhärenten Phänomene (wie ungewollte Tunnelbarrieren) und die speziellen experimentellen Schwierigkeiten.

Desweiteren sollte die Minimierung der lateralen Abmessungen von gezielt hergestellten metallischen Inseln in Einzelelektronentunnel-Transistoren fortgeführt werden. Die Mehrlagentechnologie sollte in diesem Rahmen verfeinert werden und der erhöhten Sensibilität der hergestellten Strukturen sollte nachgegangen und in neuen Sicherungsmethoden Rechnung getragen werden.

Auf dem Weg zu diesen Zielen ergaben sich zugleich neue Überlegungen zu den Mechanismen des elektronischen Transportes in den hergestellten Strukturen, die die gesetzten Ziele erweiterten. So wurden nach den Ergebnissen aus den Strukturuntersuchungen zu den ursprünglich betrachteten Materialien weitere Materialkombinationen hinzugefügt.

## 1.3 Wege

Bei den dargestellten Aufgaben ist eine der wichtigsten Forderungen die nach der Kontrollierbarkeit und Reproduzierbarkeit der strukturfdefinierenden Vorgänge. Während die Reproduzierbarkeit wohl bei allen Verfahren eine hohe Anforderung an die verwendeten Mittel und Wege stellt, ist es besonders die Kontrollierbarkeit der Nanostrukturierung, die mit den hier beschrittenen Wegen gefördert wird.

Für die Herstellung der metallischen Nanostrukturen wird im Rahmen dieser Arbeit die direkt-schreibende Elektronenstrahl-Lithographie angewandt. Die dadurch in einem organischen Elektronenstrahl-Lack erzeugten Strukturen werden mittels Abheben des Lackes (*lift-off*) direkt in einen aufgedampften dünnen Metallfilm übertragen (Kapitel 4).

Durch Anwendung des Transmissions-Elektronenmikroskops gelingt es, mit direkter Übertragung der mit dem Elektronenstrahl belichteten Bereiche in die Metallschicht und dadurch mit prinzipiell völlig freiem Design der Struktur, kontrolliert und reproduzierbar Nanostrukturen mit lateralen Ausdehnungen herunter bis zu 12 nm herzustellen.

Zur Charakterisierung der so gewonnenen Proben wird die Untersuchung des elektronischen Transportes besonders bei tiefen Temperaturen bis 30 mK durchgeführt. Unter Einsatz spezieller, in der PTB vorhandener elektroni-

scher Messkomponenten werden die Leitungseigenschaften und die Charakteristik der hergestellten Barrierenschichten analysiert.

## 1.4 Gliederung

Die vorliegende Arbeit gliedert sich nach dieser Einleitung in fünf zusammenhängende Kapitel und eine Zusammenfassung.

**Kapitel 2** Das zweite Kapitel gibt wichtige Eckpunkte der theoretischen Beschreibung der angewandten Modelle wieder und bereitet die analytische Auseinandersetzung mit den erzielten Messergebnissen vor.

**Kapitel 3** Im dritten Kapitel werden die verwendeten Materialien mit ihren physikalischen Eigenschaften vorgestellt und die bisherigen Erkenntnisse über die zu untersuchenden Materialkombinationen umrissen.

**Kapitel 4** Das vierte Kapitel, gibt einen Überblick über verschiedene Wege, kleinste funktionale Strukturen herzustellen. Neben übergreifenden Betrachtungen wird hier besonders auf lithographische Methoden eingegangen und eine Kritik der wichtigsten Anforderungen durchgeführt.

Insbesondere wird das verwendete Transmissions-Elektronenmikroskop in seinen Funktionen sowohl im Lithographie-Prozess als auch bei der Analyse der fertiggestellten Proben vorgestellt.

**Kapitel 5** In Kapitel fünf werden der verwendete Aufbau für Messungen bei tiefen Temperaturen und die spezielle, rauscharme Mess-Elektronik vorgestellt. Es wird auf die besonderen Anforderungen bei der Messung kleinster elektrischer Spannungen eingegangen.

**Kapitel 6** Kapitel sechs gibt die wichtigsten Ergebnisse der durchgeführten Arbeiten wieder. Hier werden die Maßnahmen zur erfolgreichen gezielten Herstellung kleinster metallischer Strukturen mit lateralen Abmessungen von bis hinunter zu 12 nm aufgeführt. Spezielle Probleme bei der Herstellung und Handhabung der empfindlichen Proben und die gefundenen Lösungsmethoden werden dargestellt.

Daran schließt sich die Analyse der Mess-Ergebnisse sowie die Charakterisierung der untersuchten Strukturen an: Die Erkenntnisse über das Mehrlagensystem Chrom/Chromoxid/Titan werden dargestellt und

mit den bekannten Daten des Systems Chrom/Chromoxid/Chrom verglichen. Zusätzlich wird das Materialsystem Titan/Titanoxid/Titan untersucht. Die Ergebnisse führen zu der Beschäftigung mit dünnen Titan-Drähten und die darin auftretenden Phänomene werden analysiert. Zum Vergleich werden weitere Messungen an ausgedehnten dünnen Filmen der Schichtfolge Titan/Titanoxid herangezogen.

**Kapitel 7** Das siebente Kapitel stellt eine Zusammenfassung der Arbeit und der Ergebnisse dar.



## 2 Theorie

### 2.1 Mesoskopische Systeme

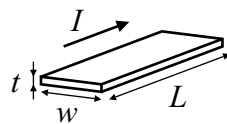
Mit den angestrebten geringen Abmessungen der Strukturen werden Größenordnungen erreicht, in denen die Eigenschaften des elektronischen Transportes vom Verhältnis der Probenabmessungen zu charakteristischen Längenskalen abhängen können. Diese mesoskopischen Systeme liegen im Grenzbereich zwischen makroskopischen, klassisch zu beschreibenden Systemen und mikroskopischen Systemen, in denen die quantenmechanische Natur zum Beispiel der Ladungsträger berücksichtigt werden muss.

#### 2.1.1 Charakteristische Längenskalen

Zur Charakterisierung des elektronischen Transportes werden im Folgenden die Probenabmessungen und die wichtigsten charakteristischen Längenskalen beschrieben.

##### Probenabmessungen

Die typische Anordnung, die für einen stromdurchflossenen Leiter angenommen werden soll, ist in Abbildung 2.1 skizziert.  $L$  ist die Länge der Probe entlang der Stromflussrichtung. Die Breite der Probe ist  $w$ . Die Dicke  $t$  wird in den betrachteten Experimenten meist durch die Dicke der aufgedampften Schicht bestimmt.



**Abbildung 2.1:** Skizze zur Zuordnung der Probenabmessungen.

### Fermi-Wellenlänge

Die Dimensionalität des elektronischen Transports wird durch das Verhältnis der Probenabmessungen zur Fermi-Wellenlänge  $\lambda_F$  bestimmt. Bei den betrachteten metallischen Proben ist letztere sehr viel kleiner als die Probenabmessungen (Titan:  $\lambda_F \approx 0,6$  nm). Der elektronische Transport wird als dreidimensional betrachtet.

### Mittlere freie Weglänge

Die klassische Beschreibung der Bewegung des Elektronengases erfolgt durch die Boltzmann-Gleichung, in der die mittlere freie Weglänge  $\ell$  definiert wird. Über die Fermi-Geschwindigkeit  $v_F$  (hier in der Größenordnung  $10^6$  m/s) ist die mittlere freie Weglänge mit der Relaxationszeit  $\tau$  verknüpft

$$\ell = v_F \tau . \quad (2.1)$$

Nach dem Drude-Modell kann die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  ausgedrückt werden als

$$\sigma = \frac{ne^2\ell}{mv_F} . \quad (2.2)$$

Darin sind  $n$  die Leitungselektronen-Dichte,  $e$  die Elementarladung und  $m$  die effektive Elektronenmasse. In dem untersuchten Material Titan beispielsweise findet sich eine mittlere freie Weglänge im Bereich von einem Nanometer. Die effektive Masse der Elektronen ist hier annähernd gleich der Ruhmasse  $m_e$ .

## 2.2 Elektronischer Tunneleffekt

Der quantenmechanische Tunneleffekt beschreibt das Vermögen eines Quantenobjektes eine Potentialbarriere zu überwinden, die höher ist als seine eigene kinetische Energie. Unter der klassischen Betrachtung wäre das Durchkommen durch die Barriere nicht möglich – daher die Vorstellung des Tunnelns durch den Potentialberg. Die analytische Beschreibung des Tunneleffektes unterscheidet sich für verschiedene Quantenobjekte (Photonen, Elektronen, Helium-Kerne) unter anderem in der für das Objekt angenommenen Masse.

Der hier untersuchte Fall ist das Tunneln von Elektronen durch eine dünne, isolierende Barriere zwischen zwei Elektroden. In den betrachteten Sys-

temen wird diese Anordnung gezielt durch zwei dünne Filmstreifen aus Metallen als Elektroden und die Eigenoxid-Schicht des zuerst aufgetragenen Filmes als Barriere realisiert.

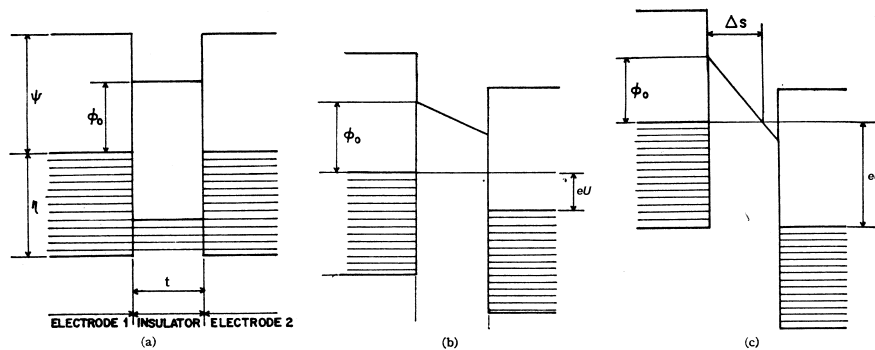
Zur Beschreibung des elektronischen Tunneleffektes durch einen solchen dünnen, isolierenden Film wird der Tunnelstrom ausgehend von einer Wentzel-Kramers-Brillouin-Näherung (WKB-Näherung) für die Tunnelwahrscheinlichkeit berechnet (Ziman 1992).

Der einfachste Fall ist eine gleichförmige Barriere zwischen zwei gleichartigen Elektroden. Für eine solche Anordnung soll der Potentialverlauf in der Barriere als linear angenommen werden und durch ein Rechteck-Potential wie in Abbildung 2.2 (a) dargestellt beschrieben werden. Wird zusätzlich eine Spannung  $U$  zwischen den Elektroden angelegt, so neigt sich der Potentialverlauf in der Barriere gemäß Abbildung (b) für  $U < \phi_0/e$  beziehungsweise wie in (c) für  $U > \phi_0/e$ .

Die resultierende Stromdichte  $j$  kann ausgedrückt werden durch (Simmons 1963b)

$$j = \frac{e}{2\pi\hbar t^2} \left\{ \left( \phi - \frac{eU}{2} \right) \exp \left[ -\frac{4\pi t}{\hbar} \sqrt{2m \left( \phi - \frac{eU}{2} \right)} \right] - \left( \phi + \frac{eU}{2} \right) \exp \left[ -\frac{4\pi t}{\hbar} \sqrt{2m \left( \phi + \frac{eU}{2} \right)} \right] \right\}. \quad (2.3)$$

Darin sind  $\hbar$  die Plancksche Konstante,  $m$  die Masse des freien Elektrons und



**Abbildung 2.2:** Skizze des Verlaufes eines Rechteckigen Potentials in einer isolierenden Barrierschicht zwischen gleichartigen Elektroden für: (a)  $U = 0$  V, (b)  $U < \phi_0/e$  und (c)  $U > \phi_0/e$ .  $\phi_0$  ist die Barrierehöhe,  $\eta$  die Fermi-Grenze und  $\psi$  die Austrittsarbeit.  $\Delta s$  beschreibt die Barrierengrenze. (nach: Simmons 1963b).

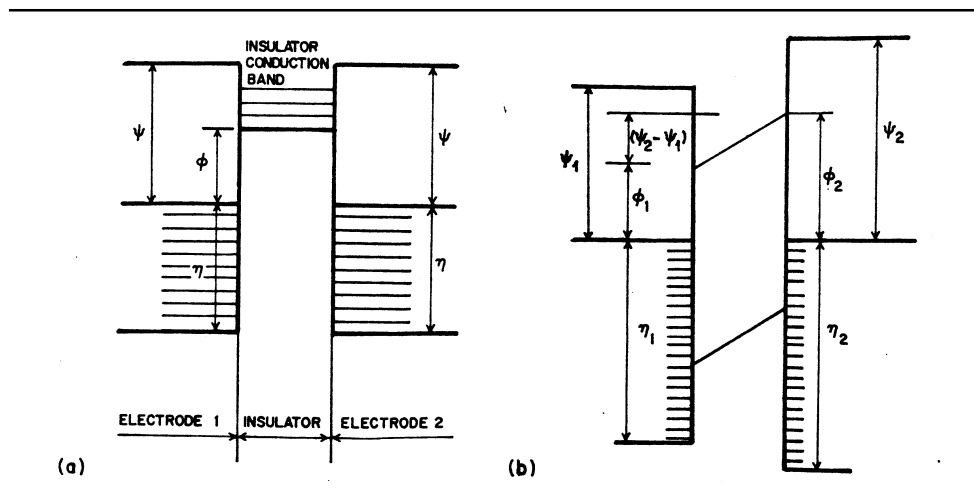
$e$  die Elementarladung.  $t$  und  $\phi$  stehen für die Barrierendicke und die Potentialhöhe, wobei  $\phi \neq \phi_0$  sein kann (*effektive* Größen, siehe Abschnitt 2.2.2). In der Anwendung dieser Betrachtungen auf die Messdaten werden die hier aufgezeigten Parameter  $t$  und  $\phi$  als *fit*-Parameter gewählt werden.

### 2.2.1 Form des Barrierenpotentials

Liegen zu den beiden Seiten der Barrierenschicht verschiedene Materialien vor, so ist bereits ohne anliegende äußere Spannung das Bild eines trapezförmigen Potentialverlaufes vorzuziehen. Abbildung 2.3 stellt die beiden charakteristischen Bilder für Elektroden aus dem gleichen Material und für Elektroden aus verschiedenen Materialien gegenüber.

Bereits in dem Fall gleichartiger Elektroden und unter der Annahme eines zunächst linearen Potentialverlaufes in der Barriere, wird dieser durch Bildladungen beeinflusst. Im Potentialbild führt dies zu einer Abrundung der Kanten des Rechteckpotentials und einer Verringerung der effektiven Barrierendicke  $t$  sowie ebenfalls zu einer Reduzierung der effektiven Barrierenhöhe  $\phi$ .

Für den Fall verschiedener Elektrodenmaterialien wird der Unterschied in der ermittelten effektiven Barrierenhöhe  $\phi$  bestimmt durch die Differenz in der Austrittsarbeit der verschiedenen Materialien (Pollack und Morris 1964).



**Abbildung 2.3:** Skizze des Potentialverlaufes in einer Barrierenschicht zwischen Elektroden (a) gleichen und (b) unterschiedlichen Materials. (Simmons 1963a)



### 2.2.2 Eigenschaften der Barriere

In die vorgenannten Berechnungen geht nicht die Dicke der Barrierenschicht ein, wie sie aus Kapazitätsmessungen bestimmt werden würde (Pollack und Morris 1964), sondern eine um den Faktor 0,5 bis 0,7 veränderte Tunneldicke  $t$  (Schabowska und Szczeklik 1981).

Weiterhin ergeben die Messungen an solchen Tunnelbarrieren die *effektiven* Größen einer bestimmten Barriere. Neben dem Einfluss der genannten Bildladungen, spiegeln diese effektiven Größen, die aus dem Experiment bestimmt werden, die spezielle Beschaffenheit der Barriere wieder. Diese aber hängt von der Art und Weise der Herstellung ab und davon, wie die mikroskopische Einfassung der Barrierenschicht gestaltet ist. Diese Größen können dementsprechend von Probe zu Probe variieren.

## 2.3 Coulomb-Blockade

### 2.3.1 Einzelelektronentunneln

Die Miniaturisierung metallischer Strukturen zielt gemäß den folgenden Überlegungen auch auf die Verbesserung von Einzelelektronentunnel-Schaltungen ab. Zu den Grundlagen der Einzelelektronentunnel-Phänomene und der Anwendungen siehe zum Beispiel Averin und Likharev (1991), Grabert und Devoret (1992, 1994), Korotkov (1997), Jortner und Ratner (1997), Devoret und Glatti (1998) oder Likharev (1999). Hier soll hervorgehoben werden, dass die obere Grenze des Temperaturbereiches, beispielsweise zum Betrieb von Einzelelektronentunnel-Transistoren als eine der Anwendungen von Einzelelektronentunnel-Vorgängen, linear von der Verringerung der Kapazitäten der Struktur und damit von der Verringerung der lateralen Abmessungen abhängt. Die thermischen Fluktuationen im betrachteten System müssen hinreichend klein sein gegen die Ladungsenergie  $E_C$  eines Elektrons auf der Insel des Einzelelektronentunnel-Transistors, um ein thermisch aktiviertes Überwinden der Tunnelbarriere zu verhindern.

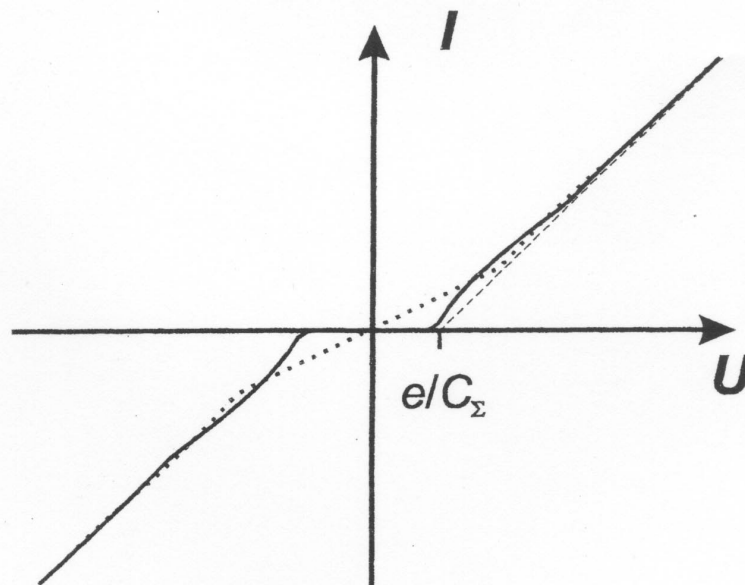
$$\frac{e^2}{2C} = E_C \gg k_B T, \quad (2.4)$$

wobei  $e$  die Elementarladung und  $C$  die Gesamtkapazität der Insel (Tunnelkapazitäten und Streukapazitäten) sind. Durch Variation der Spannung an einer kapazitiv gekoppelten Gatter-Elektrode an der Insel des Einzelelektronentunnel-Transistors kann der Strom von der *source*-Elektrode über die Insel

zur *drain*-Elektrode moduliert werden. Abbildung 2.4 zeigt die resultierenden Strom-Spannung-Kennlinien.

Die Gesamtkapazität eines Einzelelektronentunnel-Transistors bestimmt sich in großem Maße aus der Kapazität der Tunnelflächen. Bei der Herstellung dieser Tunnelflächen im Mehrlagen-Prinzip aus den Kreuzungsflächen metallischer Filmstreifen ergibt sich die Größe der Tunnelflächen aus den Breiten der Filmstreifen. Während dies die Richtung zu einer Verringerung der Breite der Linien vorgibt, besteht zugleich die Notwendigkeit, die Länge der Insel des Einzelelektronentunnel-Transistors zu verringern (Lu u. a. 1998).

Eine weitere Forderung für das Auftreten von Einzelelektronentunnel-Erscheinungen ist, dass die Quantenfluktuationen hinreichend klein sein müssen, die Elektronen also genügend stark lokalisiert sind, um den Teilchencharakter hervortreten zu lassen. Der Tunnelwiderstand muss groß sein gegen das Widerstandsquantum.



**Abbildung 2.4:** Typische Strom-Spannung-Kennlinie des Einzelelektronentunnel-Transistors bei verschiedenen Spannungen an der Gatter-Elektrode. Die *offset*-Spannung  $e/C$  kann durch Extrapolation der Asymptoten bei hohen Spannungen (---) ermittelt werden. (Aus: Scherer u. a. 1998)

### 2.3.2 Blockade ohne Tunnelbarriere

Außer der Coulomb-Blockade in wohldefinierten Einzelektronentunnel-Strukturen sollten Erscheinungen der Ladungsquantisierung auch zum Beispiel in kleinen metallischen Drähten auftreten können (Nazarov 1999).

Zum Vergleich des in den hergestellten Proben teilweise gefundenen nicht-linearen Leitfähigkeits-Verhaltens werden die Überlegungen von Golubev und Zaikin (2001) herangezogen. Zunächst unter der Annahme eines einzelnen Streuzentrums bei diffusivem Transport ergibt sich dort zu der Leitfähigkeit  $dI/dU$  (für  $T \rightarrow 0$ )

$$R \frac{dI}{dU} = 1 - \frac{\beta}{g} \ln \left( 1 + \frac{1}{(eURC)^2} \right) \quad (2.5)$$

mit dem Widerstand  $R$  des Leiters, der Elementarladung  $e$  und einer effektiven Kapazität  $C$  des Streuzentrums. Die dimensionslose Leitfähigkeit  $g$  gibt das Verhältnis aus Widerstandsquantum und dem Widerstand des Leiters wieder. Der Faktor  $\beta$  ist darin ein Maß für die Reduzierung der Leitfähigkeit. Bei einem Tunnelkontakt als Streuzentrum ist  $\beta = 1$ . Für diffuse Leiter wird  $\beta < 1$ .

Für den Fall mehrerer Streuzentren werden  $R$  und  $\beta/g$  zur Berücksichtigung der verschiedenen Beiträge erweitert, wie a. a. O. für zwei Streuzentren ausgeführt.

Ein Vorteil dieser Beschreibung ist, dass sie eben für diffuse Leiter gleichermaßen herangezogen werden kann wie für den Tunnelkontakt, auf dessen Formulierung sie sich bei  $\beta = 1$  reduziert.



## 3 Material

Im Rahmen dieser Arbeit wurden hauptsächlich die Materialien Chrom und Titan als dünne Schichten und strukturierte Nanoelemente sowie die Eigenoxide als Barrieren und dielektrische Schichten untersucht. Daneben kamen andere Materialien wie Gold und Gold-Palladium, hauptsächlich als zusätzliche Schutzschichten auf fertigen Strukturen zum Einsatz.

Chrom und Titan erfüllen die Voraussetzungen für den Einsatz in der direkten lithographischen Nanostrukturierung unter Minimierung der lateralen Abmessungen in der Hinsicht, dass sie folgenden Anforderungen genügen.

### **Eigenschutz**

In den vorgesehenen Abmessungen sind die erzeugten Strukturen besonders empfindlich gegen *jegliche* Behandlung. Es ist daher wichtig, die Anzahl der Prozess-Schritte möglichst klein zu halten. Eine Notwendigkeit zusätzlicher Maßnahmen, um das eigentliche Material gegen Veränderungen nach der Herstellung zu schützen, liefe dem zuwider.

Die Selbst-Passivierung durch das Eigenoxid erfüllt diese Schutzfunktion ohne zusätzliche Schichtaufbringungen, Reinigungsschritte oder ähnliche Vorgänge.

### **Adhäsion**

Bei der Herstellung von Nanostrukturen auf einem Fremdsubstrat (Silicium-Wafer, Siliciumnitrid-Membran) muss die fertige Struktur eine ausreichende Haftung an dem Substrat haben.

Chrom und Titan, auf diesen Substraten deponiert, besitzen eine ausgezeichnete Adhäsion. Bei anderen Materialien wie Gold oder Aluminium, die keine solche ausreichende Haftung aufweisen, wird oft sogar eine Chrom-Schicht als Haftvermittler benutzt.

### **Feinstruktur**

Bei den angestrebten kleinsten lateralen Abmessungen ist die Linienkanten-Rauheit ein wichtiger Faktor in der Herstellung dünner Strukturen. Bei einer

einfachen geraden Leiterbahn zum Beispiel spiegelt die Rauigkeit der seitlichen Flanken auch die innere Struktur des Filmes wider. Zu große Schwankungen in der Breite dieser Linie führen unter Umständen neben verändertem Leitungsverhalten teilweise auch zu Unterbrechungen der Leiterbahn.

Die feine Struktur der deponierten dünnen Filme aus Chrom und aus Titan mit Korngrößen im Bereich weniger Nanometer (vergeiche Abbildung 6.9 auf Seite 48) erlaubt daher eine weitere Verringerung der Breite von metallischen Leiterbahnen und kapazitiven Inseln.

## 3.1 Chrom

Chrom ist ein chemisches Element der Nebengruppe VIb. Es ist ein stahlgraues Metall mit großer Härte und wird in Legierungen zum Korrosionsschutz verwendet. Chrom wurde im Jahre 1797 von dem französischen Chemiker Nicolas-Louis Vauquelin entdeckt und ein Jahr später als Metall isoliert. Seinen Namen trägt Chrom wegen seiner vielfarbigen Verbindungen.

Das Metall ist paramagnetisch. Es zeigt keine Supraleitung. Chrom besitzt einen spezifischen Widerstand bei Raumtemperatur von  $\rho_{Cr} = 1,29 \cdot 10^{-7} \Omega m$  (massive Probe).

### 3.1.1 Oxide des Chrom

Ohne erhöhte Temperatur bildet sich auf Chrom unter Sauerstoff-Atmosphäre ein Chromoxid-Film. Die Zusammensetzung dieses Eigenoxides bestimmt die Eigenschaften in der Anwendung als isolierende Barrierenschicht.

Bei Raumtemperatur können Verbindungen von Chrom und Sauerstoff mindestens in den Verhältnissen  $Cr_2O_3$ ,  $CrO_2$  und  $CrO_3$  entstehen (Gmelin 1963).

#### Chromdioxid

Chromdioxid ( $CrO_2$ ) ist ein Halbmetall mit ausgeprägtem Magnetowiderstand. Das Vorliegen dieser Komponente in einer Barrierenschicht würde zu erhöhter Transparenz bis hin zu parallelen Leitungskanälen führen können.

#### Chromsesquioxid

Die Zusammensetzung  $Cr_2O_3$  ist die am stärksten vertretene Art. Bei der Oxidation an Luft bei Raumtemperatur soll sich lediglich dieses Oxid bilden.

$\text{Cr}_2\text{O}_3$  als Dielektrikum besitzt den Wert  $\epsilon_{\text{Cr}}$  im Bereich von 10 bis 12.

## 3.2 Titan

Titan ist ein chemisches Element der Nebengruppe IVb. Es ist ein silber-graues Metall mit hohem Verbreitungsgrad auf der Erde. Eine Titan-Sauerstoff-Verbindung wurde 1791 von dem englischen Mineralogen William Gregor entdeckt. Unabhängig davon wurde Titan von dem deutschen Chemiker Martin Heinrich Klaproth 1795 wiederentdeckt und benannt. In reiner Form wurde das Metall zum ersten Mal 1910 von dem Metallurgen Matthew A. Hunter isoliert.

Titan besitzt einen nur sehr wenig temperaturabhängigen Paramagnetismus. Der spezifische Widerstand bei Raumtemperatur liegt bei  $\rho_{\text{Ti}} = 5 \cdot 10^{-5} \Omega\text{m}$ . Schon geringe enthaltene Spuren von Stickstoff oder Sauerstoff verändern den Widerstand deutlich.

Die Elektronenaustrittsarbeit von Titan liegt bei  $\phi_{\text{Ti}} = 3,8 \text{ eV}$ . Auch diese wird stark von Beimengungen beeinflusst. Bei Temperaturen unterhalb von  $T_c = 0,404 \text{ K}$  (massive Probe) wird Titan supraleitend. Bereits geringe Verunreinigungen verringern diese Sprungtemperatur jedoch deutlich (Vangrunderbeek u. a. 1989).

### 3.2.1 Oxide des Titan

Titanoxid findet in vielen Bereichen von Wissenschaft und Technik Anwendung. Es wird als Pigment und als Katalysator eingesetzt, im Bereich der Biomaterialien wegen seiner guten Verträglichkeit mit dem menschlichen Körper verwendet und insbesondere bereits erfolgreich bei der Herstellung von Kondensatoren benutzt.

Die Verwendung von Titan und seines Eigenoxides gerade auch in dem Bereich der Nanostrukturierung hat bereits in der Vergangenheit verschiedene Versuche erfahren. Auf die Methoden der lokalen Oxidierung wird in Abschnitt 4 eingegangen und aktuelle Ergebnisse im Zusammenhang mit Nanostrukturen werden bei den eigenen Ergebnissen in den Abschnitten 6.2.4 und 6.3.1 diskutiert.

In dieser Arbeit wird Titanoxid durch Oxidation des jeweiligen Titan-Filmes erzeugt. Der Titan-Film wird auf dem Substrat durch thermische Verdampfung des Aufdampfmaterials (99,999 % Ti) deponiert. Danach wird bei

Raumtemperatur reiner Sauerstoff bis zu einem Druck von 10 kPa in den Rezipienten eingelassen und über eine Oxidationsdauer von 24 Stunden aufrechterhalten. Erst danach werden die Kammer belüftet und die weiteren Prozess-Schritte an der Probe durchgeführt.

Die Zusammensetzung des unter diesen Umständen gebildeten Titanoxids wird in der Literatur noch heftig diskutiert. Bei Raumtemperatur bildet sich aber offenbar fast ausschließlich Titandioxid ( $\text{TiO}_2$ ).

Die Bildung von Titanoxiden bei hohen Temperaturen unter Anwendung der Ionenimplantation-Technik wurde bei Thorwarth u. a. (2001) analysiert. Während auch dort die Bildung der verschiedenen Oxidstufen bei *hohen* Temperaturen betrachtet wird ( $T > T_{\text{RT}}$ ), wird ebenfalls unterhalb von 200 °C von der alleinigen Bildung von Titandioxid ( $\text{TiO}_2$ ) ausgegangen. Weiterhin stellen auch diese Autoren fest, dass der Oxidationsprozess bei Raumtemperatur gestartet werden muss, da bei höheren Temperaturen bereits die Diffusion von Sauerstoff in tiefere Schichten als die oberste Titandioxid-Schicht hinein einsetzt.

#### **Titanmonoxid**

Das ebenfalls gebildete Titanmonoxid ( $\text{TiO}$ ) wird durch die Bildung von  $\text{TiO}_2$  abgebaut und sein Anteil dementsprechend verringert.

#### **Titandioxid**

Die Leitfähigkeit von großen  $\text{TiO}_2$ -Einkristallen wurde von Forro u. a. (1994) untersucht. Da das Verhalten von Einkristallen bei Titan aber sehr stark von den in dieser Arbeit abgeschiedenen dünnen Filmen abweicht, werden die dort ermittelten Daten nur als Anhaltspunkt herangezogen.



## 4 Nanostrukturierung

Die Herstellung kleinster Strukturen auf eine *rein mechanische* Weise findet ihre Grenzen im Bereich von 10  $\mu\text{m}$ . Darunter müssen andere Methoden herangezogen werden, von denen im Folgenden einige umrissen werden sollen.

### Lithographie

Die Lithographie als die am weitesten verbreitete Methode zur Nanostrukturierung, die auch in der vorliegenden Arbeit zur Anwendung kam, ist detailliert ab Abschnitt 4.1 beschrieben.

### Nanopartikel

Nanoteilchen (*cluster*) bestehen aus winzigen Ansammlungen von Atomen. Bei einer Zahl von bis zu einigen tausend Atomen können diese Nanoteilchen mit Ausdehnungen von nur einigen Nanometern ebenfalls als Nanostrukturen angesehen werden. Besonderes Interesse gilt den Nanopartikeln auch wegen der Abhängigkeit ihrer Eigenschaften oder sogar ihrer Stabilität von der genauen Anzahl der Atome („Magische Zahlen“) (Ganteför 1998).

Die Produktion freier Nanopartikel erfolgt im Labor am häufigsten über die adiabatische Expansion von freien Atomen zu größeren Aggregationen in einem Überschall-Molekularstrahl, oder auch über Zerstäubungsvorgänge (*sputtering*) (Neeb 1998).

Erkenntnisse über die physikalischen Eigenschaften der Teilchen werden an den isolierten Nanopartikeln, an Adsorbaten oder an den auf einem Substrat deponierten Teilchen gewonnen. Für Untersuchungsmethoden oder Anwendungen, die der kontrollierten Handhabung der Nanostrukturen bedürfen, besteht in der Natur dieser Nanopartikel und ihrer Herstellung jedoch ein Hindernis.

## Nanoröhrchen

Hochstrukturierte Nanoröhrchen aus Kohlenstoffatomen (*carbon nanotubes*) offenbaren ebenfalls äußerst interessante Eigenschaften. Die Kontaktierung zur Analyse der elektronischen Eigenschaften gestaltet sich hier jedoch schwierig und greift meist auf Lithographische Methoden zurück (Ahlskog u. a. 1999). Zum Beispiel werden Nanoröhrchen ungeordnet auf zuvor hergestellten Kontaktelektroden deponiert, um einzelne, günstig positionierte Röhrchen dann zu untersuchen. Oder verstreut auf einem Substrat liegende Nanoröhrchen werden nachträglich mit lithographisch hergestellten Elektroden kontaktiert (Bockrath u. a. 1997).

## Lokale Oxidation

Ein oxidierbares Material kann durch lokale Oxidation in Bereiche verschiedener Oxidationszustände unterteilt werden. Sind diese Bereiche hinreichend klein oder die Bereichsgrenzen nahe genug beieinander, so erfolgt auch damit eine Nanostrukturierung.

Die Einschränkung des Bereiches der Oxidation kann dabei auf zwei Arten durchgeführt werden. Zum einen können die Bereiche, die nicht oxidiert werden sollen, mittels eines anderen, lithographischen Prozesses gegen den danach ausgeführten Oxidationvorgang geschützt werden. Zum anderen – und hierin besteht eine eigenständige Art der Nanostrukturierung – bieten Rastersonden-Methoden die Möglichkeit, zum Beispiel durch Anlegen einer elektrischen Spannung zwischen Sonde und Substrat, nur im Bereich der Sonde zu oxidieren (Irmer u. a. 1997).

## 4.1 Lithographie

Die Lithographie<sup>1</sup> meint Verfahren, bei denen zunächst Strukturen in einem lokal veränderbaren Material erzeugt und dann in ein anderes, beliebiges Objekt übertragen werden. Diese lokale Veränderung des ersten Materials kann durch verschiedene Methoden herbeigeführt werden. Mechanische Einwirkung („Ritzen“) ist eine – wenn auch grobe – Möglichkeit. Die größte Gestaltungsfreiheit und die weitestverbeitete Anwendung findet sich aber bei der Einwirkung von kontrollierter, fokussierter Strahlung in ein für diese Strah-

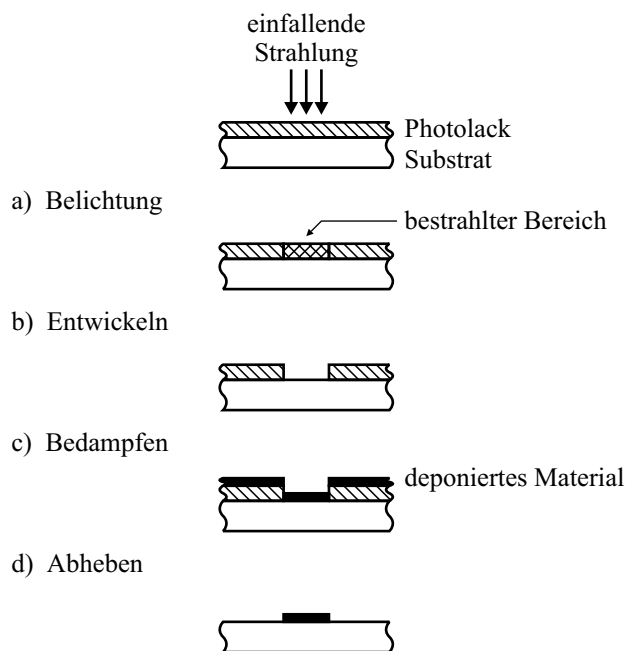
---

<sup>1</sup>aus dem Griechischen, λιθος: Stein, γραφη: Schrift (Menge 1967).

lung empfindliches Material. Auf diese Strahlungs-Lithographie soll im Folgenden eingegangen werden.

Bei der **Photolithographie** wird ein lichtempfindlicher Film (Photolack) auf einer Trägerschicht (Substrat) durch gezielte teilweise Belichtung lokal chemisch verändert und damit ein latentes Bild in der Schicht erzeugt (Abbildung 4.1 a). Durch einen Entwicklungsprozess werden die veränderten Bereiche (b, positiver Photolack) oder die unveränderten Bereiche (negativer Photolack) entfernt. Das gesamte Substrat mitsamt den verbliebenen Filmbereichen wird mit dem zu strukturierenden Material bedampft (c), beispielsweise durch thermische Verdampfung oder Elektronenstrahl-Verdampfung. Danach wird der Film mit Lösemitteln aufgelöst und das darauf liegende deponierte Material wird dabei abgehoben (d, *lift-off*). Auf dem Substrat verbleibt das aufgedampfte Material nur an den Stellen an denen der Lack beim Entwickeln entfernt wurde. Durch Wiederholung dieses Prozesses können im Prinzip beliebige Strukturen hergestellt werden.

Anstelle des *lift-off*-Verfahrens kann auch ein Ätzverfahren verwendet werden. Das zu strukturierende Material liegt dabei unter dem Photolack und



**Abbildung 4.1:** Prinzip von Lithographie und *lift-off*-Prozess: Schritte a) bis d) zur Herstellung lateraler strukturierter dünner Schichten.

dieser dient als Schutz für die Bereiche, die nicht geätzt werden sollen. Der Lack selbst muss dazu hinreichend resistent gegen das angewandte Ätzverfahren sein.

In der Halbleiterindustrie wird die Photolithographie wegen ihres hohen Durchsatzvermögens angewendet. Doch sowohl die Projektions-Photolithographie, als auch die Kontakt-Photolithographie werden durch das begrenzte Auflösungsvermögen eingeschränkt. Im Wesentlichen wird die maximal erreichbare Auflösung  $\alpha$  durch die Wellenlänge  $\lambda$  der zur Belichtung verwendeten Strahlung bestimmt:

$$\alpha = K \cdot \frac{\lambda}{NA} \quad (4.1)$$

Der Proportionalitätsfaktor  $K$  hängt wie die numerische Apertur  $NA$  vom geometrischen Aufbau des Systems ab.

Die Wellenlänge des verwendeten Lichtes limitiert die minimalen Strukturen. Beugungseffekte machen Strukturgrößen von etwa einer Lichtwellenlänge möglich, kaum aber darunter. Eine weitere Einschränkung der rührt von der Korngröße in der lichtempfindlichen Schicht (Filmemulsion) her. Hier sind die Abmessungen jedoch meist kleiner als die Beugungsbeschränkung.

Mit dem Übergang zur **Röntgenstrahl-Lithographie** ist eine Verkleinerung der Wellenlänge in atomare Abmessungen möglich (5 keV:  $\lambda \approx 0,1$  nm), so dass andere Faktoren auflösungsbestimmend werden. Dies sind zum Beispiel Photoelektronen, die durch Röntgenquanten aus dem Substrat ausgelöst werden und zu chemischen Veränderungen im Lack führen können (Cerrina 2000).

In Ermangelung wirksamer Linsen für Röntgenstrahlen muss die Belichtung direkt mit der Quelle ausgeführt werden, deren Ausdehnung auf der Probe Halbschatten erzeugt, wodurch wiederum die Maskenstrukturen verschmiert abgebildet werden. Die Masken müssen daher nahe an den Lack herangebracht werden (Kontaktbelichtung). Die Bereiche der Masken, die *nicht* durchlässig sein sollen, müssen aus einem Material mit hoher Kernladungszahl bestehen, um eine ausreichende Absorption zu gewährleisten (Maskenkontrast).

Bei der auch in dieser Arbeit angewandten **Elektronenstrahl-Lithographie** wird ein fokussierter Elektronenstrahl über einen strahlungsempfindlichen Lack geführt, dessen chemische Struktur in den bestrahlten Bereichen verändert wird.

Dieses Prinzip arbeitet mit der Ablenkung des Strahles (Raster-Methode), um den Unterschied zwischen belichteten und unbelichteten Bereichen herbeizuführen (Mustererzeugung), also nicht mit einer Maske wie die vorigen

Methoden. Das führt dazu, dass eine längere Zeit für die Belichtung benötigt wird. In der industriellen Anwendung kommt die Elektronenstrahl-Lithographie zwar für die Herstellung von Masken zur Anwendung, nicht jedoch für die Massenherstellung von Schaltkreisen – unter anderem wegen dieser sequenziellen Fertigung mit höherem Zeitaufwand.

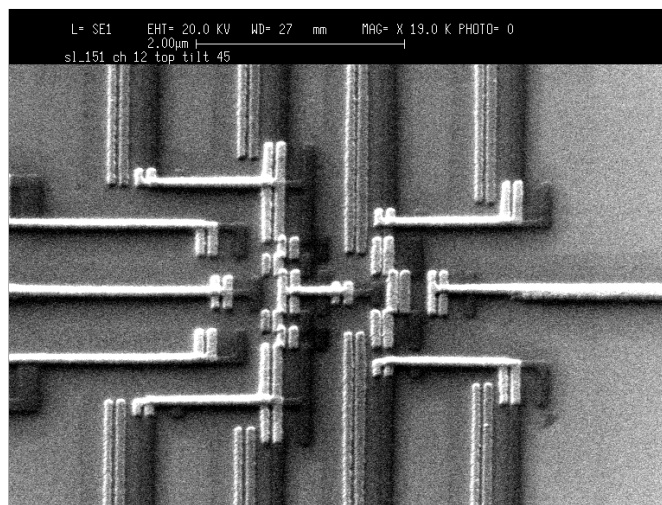
Die Elektronenstrahl-Lithographie bietet ein besonders hohes Auflösungsvermögen.

### 4.1.1 Schattenbedampfung

Abbildung 4.2 zeigt ein Beispiel für die sich aus den Schatten ergebenden zusätzlichen Strukturen bei der Schattenbedampfung.

## 4.2 Transmissions-Elektronenmikroskop

Für die Definition der kleinsten lithographisch erzeugten Strukturen und für die Abbildung der hergestellten Proben wurde das an der PTB vorhandene Transmissions-Elektronenmikroskop verwendet.



---

**Abbildung 4.2:** Beispiel eines Einzelelektronentunnel-Transistor mit zwei Elektronenfallen (*traps*), hergestellt mit dem Schattenbedampfungs-Verfahren (Lotkhov 2001). Die aufgedampften Materialien sind zwei Lagen Aluminium (helle Leiterbahnen) und eine Lage Chrom (dunkle Leiterbahnen).

### 4.2.1 RTEM in der Lithographie

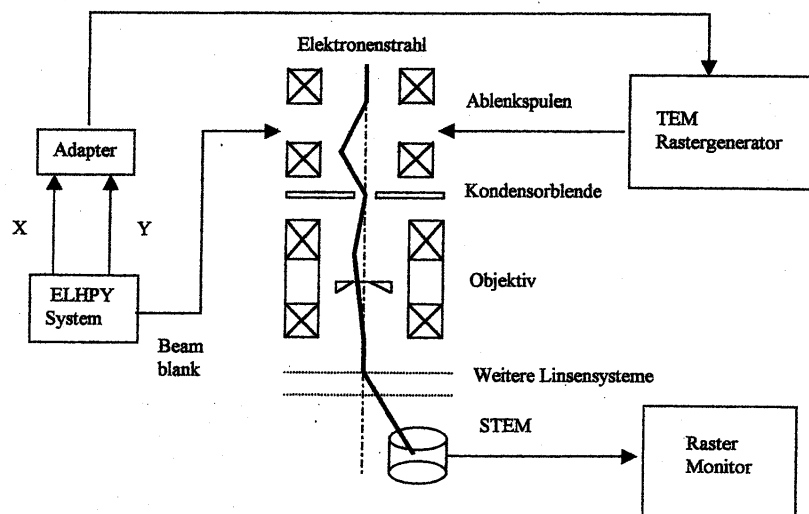
Im Lithographieprozess wurde das Transmissions-Elektronenmikroskop im Raster-Betrieb (Raster-Transmissions-Elektronenmikroskop, RTEM) wie ein konventioneller Elektronenstrahl-Schreiber eingesetzt (Abbildung 4.3).

### 4.2.2 HREM in der Analyse

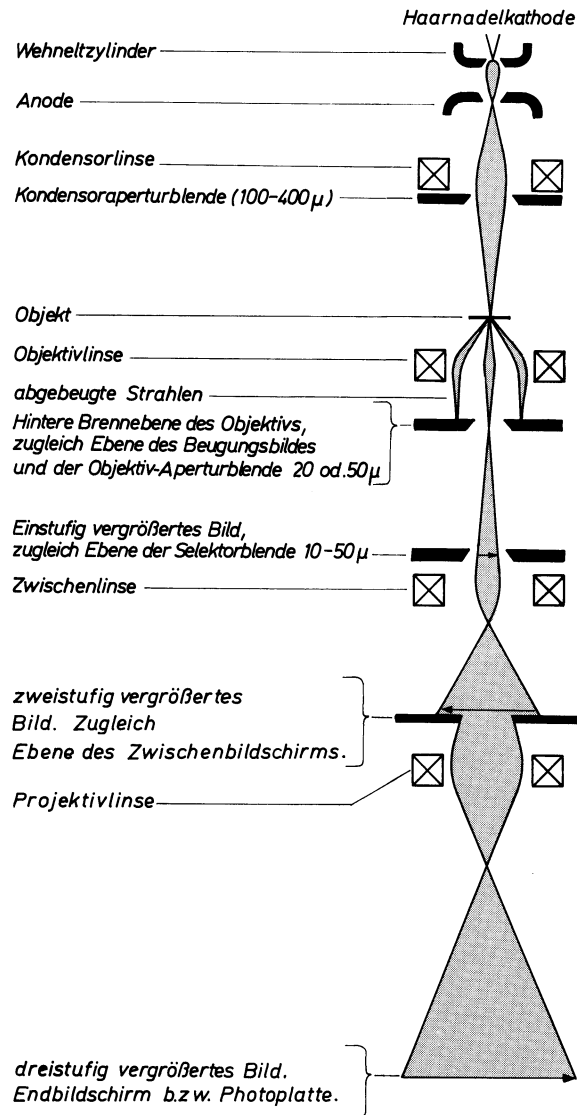
Zur Prüfung von Struktur, Maßhaltigkeit und Zusammenhalt der erfolgreich hergestellten Strukturen wurde neben dem normalen Raster-Elektronenmikroskop zusätzlich das Transmissions-Elektronenmikroskop im hochauflösenden Modus (*high resolution electron microscope*, HREM) eingesetzt. Die gewonnenen Daten geben besonders detaillierten Aufschluss über die feinere Struktur der aufgedampften dünnen Filme bis hin zu der Ermittlung der Größe einzelner Körner der metallischen Strukturen.

Abbildung 4.4 zeigt den prinzipiellen Strahlengang im Transmissions-Elektronenmikroskop in diesem Modus.

Bei dem verwendeten Mikroskop PHILIPS CM 200 FEG ist die Katho-



**Abbildung 4.3:** Aufbau und Funktionsweise des Raster-Transmissions-Elektronenmikroskopes. Der hochenergetische Elektronenstrahl wird auf den Lack fokussiert. Zur strukturierten Belichtung wird der Strahl abgelenkt und so über das Rastermuster geleitet. (Aus: Hinze 1998)



**Abbildung 4.4:** Prinzip des Strahlengangs im Transmissions-Elektronenmikroskop im hochauflösenden Modus in Hellfeldabbildung (nach: von Heimendahl 1970).

#### 4 Nanostrukturierung

de eine Feldemissions-Kathode und die Beschleunigungsspannung zwischen Kathode und Anode wird auf  $U_B = 200$  kV eingestellt.



# 5 Messaufbau

Die Messungen des elektronischen Transportes in den beschriebenen Proben wurden bei verschiedenen Temperaturen unterhalb und bei Raumtemperatur durchgeführt. Während für die einzelnen Temperaturbereiche jeweils die verschiedenen Kühlsysteme benutzt wurden, kam stets die gleiche Messtechnik zum Einsatz. Lediglich für die Messungen an den dünnen Metallfilmen und die Bestimmung deren Flächenwiderstandes wurde ein weiterer Messaufbau benutzt.

## 5.1 Kühlsysteme

Einzelelektronentunnel-Phänomene können größtenteils nur bei tiefen Temperaturen beobachtet werden, da thermische Fluktuationen die Effekte überlagern. Aus diesem Grunde wurden Kühlsysteme zur Erzeugung ausreichend tiefer Temperaturen verwendet. Für die Untersuchungen standen unterschiedliche Kühlsysteme mit verschiedenen Temperaturbereichen zur Verfügung. Neben den Messungen in Mischungskryostaten konnten erste Charakterisierungen auch im Heliumbad durchgeführt werden.

Die Messungen bei Raumtemperatur ( $T \approx 300$  K) wurden in der Probenhalterung und der Abschirmung durchgeführt, die auch im Stickstoffbad ( $T = 77$  K) und im Heliumbad ( $T = 4,2$  K) zur Anwendung kamen. Bei den Kühlbädern konnte davon ausgegangen werden, dass die Probe und ihre Umgebung auf gleicher Temperatur waren.

### 5.1.1 Durchflusskryostat

Für die Bestimmung von Schichtwiderständen mit der Methode nach van der Pauw (1958) stand ein Durchfluss-Kryostat zur Verfügung. Das Kühlsystem, basierend auf einem OPTISTAT CF der Firma OXFORD INSTRUMENTS wird mit flüssigem Helium ( $^4\text{He}$ ) versorgt und erlaubt durch Dampfdruck-Erniedri-

gung die Einstellung von Temperaturen im Bereich von Raumtemperatur bis hinunter zu  $T = 1,5$  K.

### 5.1.2 Mischungskryostat

Zur Erzeugung tieferer Temperaturen wurde ein  $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Mischungskryostat verwendet. Dieses System des Typs TLM 400, ebenfalls vom Hersteller OXFORD INSTRUMENTS, erlaubt durch seine Bauweise einen unkomplizierten Wechsel der Proben in die Mischkammer (*top loading mode*, TLM). Die Basistemperatur des Kühlsystems lag bei  $T_{\min} = 22$  mK. Am Probenort konnte zusätzlich ein magnetisches Feld bis zu  $B_{\max} = 16$  T eingestellt werden.

Eine Ausführliche Beschreibung des Funktionsprinzips eines  $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Mischungskryostaten findet sich zum Beispiel bei Lounasmaa (1974) oder Pobell (1992).

#### Temperaturbestimmung

Die Messung der Umgebungstemperatur der Probe im Kryostaten erfolgte mit einem auf Probenhöhe angebrachten Rutheniumoxid-Widerstand ( $\text{RuO}_2$ ). Dieser Widerstand hatte zusammen mit der Probe direkten Kontakt zum flüssigen  $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Gemisch. Die Kalibrierung beruht auf dem Vergleich mit einem anderen, kommerziell erhältlichen Rutheniumoxid-Sensor, der dazu an der Stelle der Probe steht. Zur ergänzenden Kalibrierung bei tiefsten Temperaturen wird darüberhinaus mit einem Cobalt-Kristall ( $^{60}\text{Co}$ ) an der Stelle der Probe verglichen (Lounasmaa 1974).

Der Widerstand des Temperaturfühlers wurde über eine Wechselstrom-Messbrücke bestimmt. Dabei wurde eine Joulesche Eigenerwärmung des Sensors verhindert, indem die Anregungsspannung begrenzt wurde ( $U_{\max} = 100$   $\mu\text{V}$  entspricht etwa  $P_{\max} \approx 1$  pW).

Ein Heizwiderstand in der Mischkammer diente zur Regelung der Temperatur. Mit dem integrierten PID-Regler<sup>1</sup> ließen sich so Temperaturen zwischen 50 mK und 1,5 K stabilisieren.

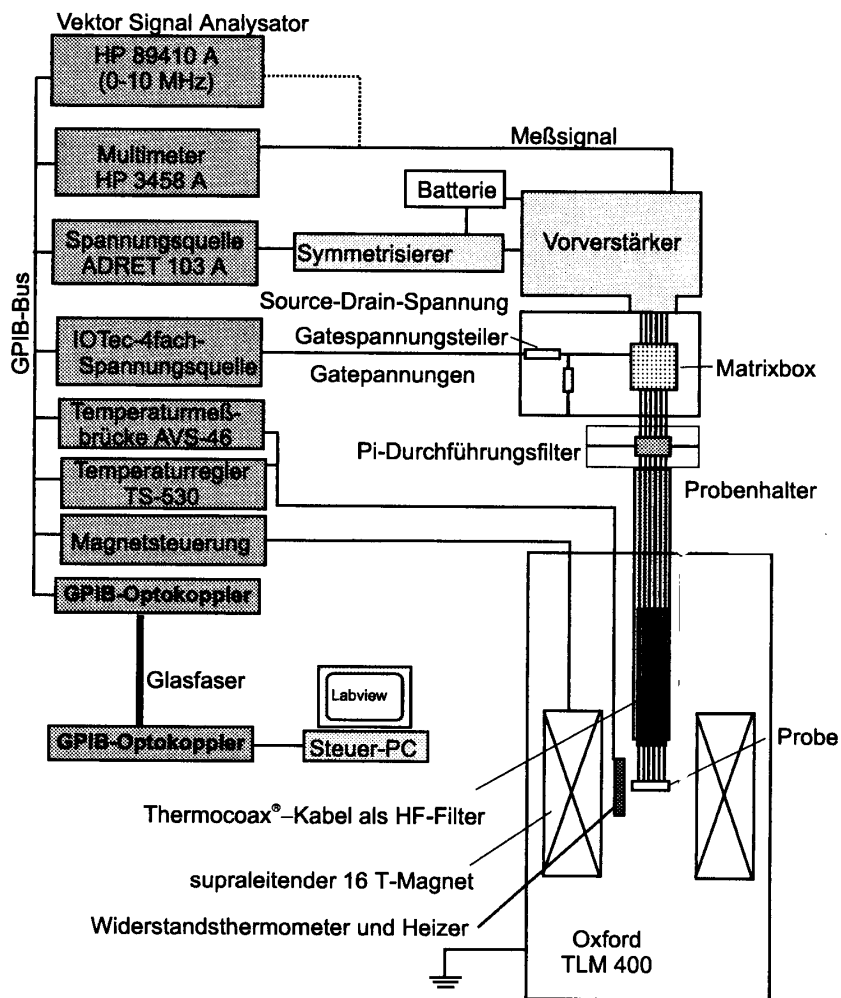
## 5.2 Elektronischer Messaufbau

Der elektronische Messaufbau lag außerhalb des Kryostaten und wurde für jede der Kühlanordnungen benutzt. Die Erdung aller elektrischen Kompo-

<sup>1</sup>Proportional-, Integral- und Differential-Auswertung des Temperaturverlaufes

zenten des Messaufbaus war sternförmig mit einem gemeinsamen zentralen Punkt angelegt, im Falle der Tieftemperaturmessungen am Kryostatengehäuse, um Erdschleifen zu vermeiden. Alle Mess- und Steuergeräte waren über einen GPIB-Bus verbunden und von einem Arbeitsplatzrechner gesteuert. Der Rechner war vom Messaufbau elektrisch entkoppelt. Dazu wurde die Datenübertragung durch Optokoppler und Glasfaser geführt.

Der Messaufbau nach Abbildung 5.1 erlaubte unter Anderem die Mes-



**Abbildung 5.1:** Schematischer Aufbau der Messanordnung am  $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Mischungskryostat (nach: von Campenhausen 2000).

sung der Vorspannung und der Stromstärke durch die Probe. Neben der Aufnahme von Strom-Spannung-Kennlinien konnten diese Größen in Abhängigkeit von, beziehungsweise als Funktion der Temperatur, der Gatter-Spannung, und des Magnetfeldes am Ort der Probe aufgezeichnet werden. Die zu untersuchende Struktur – von mehreren auf einem Chip vorhandenen – wurde über eine Steckmatrix für die Verbindung von Messgeräten und Probenzuleitungen kontaktiert. Die Probenzuleitungen enden an Federkontaktstiften, die auf den Kontaktfeldern des Chip-Halters oder des Chips selbst aufsetzen.

Elektromagnetische Störeinflüsse führen bei den angestrebten Messungen zu verschmierten Kennlinienverläufen und ungewollter Überlagerung der untersuchten Phänomene. In besonderem Maße wurde daher auf eine effektive Hochfrequenz-Filterung der Probenzuleitungen geachtet, um das ungewollte Einspeisen von äußeren Signalen in diesem Bereich zu unterbinden (Martinis und Nahum 1993). Im Kryostaten wurden zwischen den Stellen mit  $T = 1$  K und der Basistemperatur verlustbehaftete Koaxialkabel verwendet. Diese THERMOCOAX-Kabel der Firma PHILIPS haben eine Länge von 1 m und besitzen bei der Frequenz 10 MHz eine Dämpfung von 15 dB. Sie dienen dazu, Frequenzen oberhalb 1 GHz abzuschneiden (Zorin 1995). Zusätzlich befanden sich in den Messleitungen bei Raumtemperatur Pi-Durchführungsfiler.

In Dünnschichtstrukturen mit lateralen Beschränkungen auf wenige Nanometer liegen sehr hohe Impedanzen im Bereich von mehreren Kiloohm bis einigen Gigaohm vor. Durch die geringe Stromstärke des Probenstromes von nur einigen Picoampere werden hohe Anforderungen an die Messtechnik gestellt. Zur Untersuchung solcher Strukturen sind rauscharme Vorverstärker nötig, von denen sich die in der PTB entwickelten speziell optimierten Systeme sehr bewährt haben. Die kompakten Verstärker sind direkt auf dem Probenhalter angebracht und verringern damit die Länge der Probenleitungen was wiederum die Signalqualität erhöht.

Die Messungen wurden entweder in Vierpunkt-Anordnung mit einem in der PTB gebauten Spannungsverstärker durchgeführt, oder es wurde ein Transimpedanzverstärker verwendet. Darin ist ein rauscharmer Operationsverstärker OPA 128 der Firma BURR-BROWN als Strom-Spannung-Wandler eingesetzt. Der Rauschpegel für diese Schaltung liegt bei etwa  $20 \text{ fA}/\sqrt{\text{Hz}}$  bei der Frequenz 10 Hz (Scherer u. a. 1998).

Der Verstärker ist symmetrisch aufgebaut. Die von einer Spannungsquelle abgegebene Eingangsspannung wird von einem Symmetrisierer symmetrisch um die Masse geteilt. Zur Spannungsversorgung der Verstärker und des Sym-

metrisierers werden unabhängige Akkumulatoren verwendet, um Erdschleifen zu vermeiden.



## 6 Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der experimentellen Arbeiten und die Analyse der durchgeführten Messungen wiedergegeben.

### 6.1 Nanolithographie

Zur Reduzierung der lateralen Abmessungen der lithographisch hergestellten Strukturen wurde die in der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt etablierte Elektronenstrahl-Lithographie weiter entwickelt und für die Erzeugung von Strukturen in der Größe des Auflösungsvermögens der verwendeten Elektronenstrahl-Lacke optimiert.

Die Herstellung der funktionalen Elemente erfolgte im Mehrlagenverfahren durch *mix-and-match*-Betrieb von konventionellem Elektronenstrahl-Schreiber (LEICA EBPG 4 HR) und dem nachfolgend vorgestellten Transmissions-Elektronenmikroskop. Mit dem Elektronenstrahl-Schreiber wurden zunächst die größeren Strukturen, Elektroden und Zuleitungen komplett fertiggestellt. In einem zweiten Schritt wurden in ein weiteres Lacksystem mit dem Transmissions-Elektronenmikroskop die feinen Strukturen geschrieben. Dabei wurde durch Rasteraufnahmen von zuvor mit dem ersten Schritt aufgebraachten Positionsmarken die Übereinstimmung der Strukturpositionen auf dem Substrat sichergestellt (*mix-and-match*).

#### 6.1.1 Transmissions-Elektronenmikroskop

Zur Minimierung der im Elektronenstrahl-Lack durch die Strahlung veränderten Bereiche muss zunächst der Strahldurchmesser klein genug sein. Das Transmissions-Elektronenmikroskop wurde bei einer Beschleunigungsspannung von  $U_B = 200$  kV mit einem Strahldurchmesser unter  $d \approx 1,4$  nm betrieben. Beim Transmissions-Elektronenmikroskop wird die Fokussierung in Transmission eingestellt, was die Verwendung eines durchlässigen Substra-

tes erforderlich macht. Hier wurde speziell eine Siliciumnitrid-Membran verwendet, deren Präparation in einem folgenden Abschnitt (6.1.3) erläutert wird.

Der zweite wichtige Vorteil der Membran ist die Verringerung der zurückgestreuten Elektronen. Damit wird der *proximity*-Effekt verringert und die zweite Voraussetzung für eine Reduzierung der Abmessungen des belichteten Bereiches im Lack erfüllt.

## 6.1.2 Elektronenstrahl-Lacke

Bei der Anwendung der Lithographie für die Herstellung von Bauelementen ist die in das Metall übertragene Struktur ausschlaggebend – nicht die im Lack erzeugte Aussparung. Dies bedarf auch deshalb der besonderen Beachtung, da oftmals irreführende Angaben über erreichte Linienbreiten zu finden sind. Es geht also um einzelne, nicht notwendig periodische Strukturen. Periodische Strukturen, hergestellt mit Interferenz- oder anderen Verfahren, können geringere Abstände und Strukturgrößen erreichen, sind aber wegen der Periodizität in ihrer Entwurffreiheit stark eingeschränkt.

Nach verschiedenen Testkombinationen wurde das in Tabelle 6.1 dargestellte Zwei-Lagen-System für die Belichtung mit dem Transmissions-Elektronenmikroskop ausgewählt. In diesem System wurden die besten Auflösungen erreicht. So konnten bereits mit dem Material Chrom einzelne freie Strukturen mit lateralen Abmessungen unter 15 nm hergestellt werden (vergleiche Abbildung 6.1).

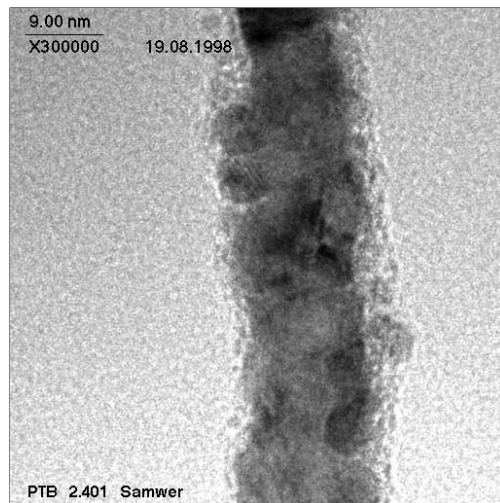
Zur Optimierung der Auflösung mit dem Raster-Transmissions-Elektronenmikroskop wurden nach umfangreichen Vorversuchen unter Herstellung zahlreicher Testproben die optimalen Parameter für die Belichtung des ausgewählten Elektronenstrahl-Lacks (Tabelle 6.1) ermittelt.

Diagramm 6.2 zeigt die grafische Darstellung der Dosisvariation und der erzielten übertragenen Linienbreite. Die verschiedenen Symbole signalisie-

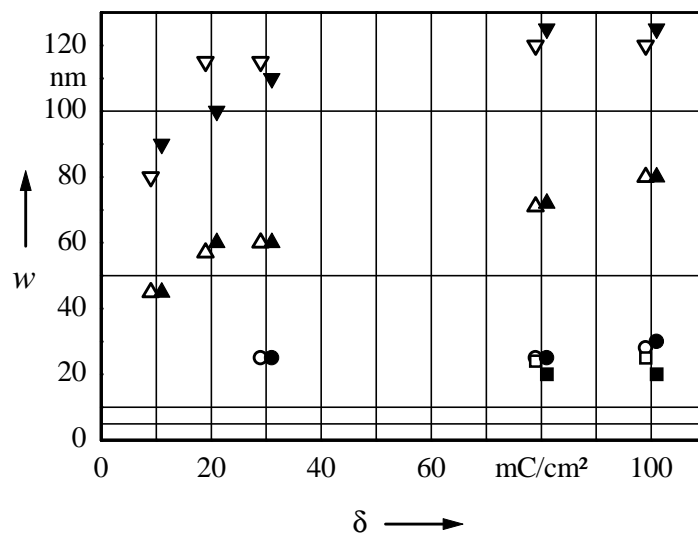
**Tabelle 6.1:** Elektronenstrahl-Lack für das Transmissions-Elektronenmikroskop. Die Bezeichnungen beziehen sich auf Elektronenstrahl-Lacke der Firma Allresist GmbH, Berlin.

Schicht	Bezeichnung	Verdünnung	Dicke nm
1.	AR-P 692	0,03	40
2.	X AR-P 480 / 8	0,01	60





**Abbildung 6.1:** TEM-Aufnahme einer Teststruktur zur Bestimmung des Auflösungsvermögens des Raster-Transmissions-Elektronenmikroskopes. Metall-Linie, Breite 12 nm, Schichtfolge 5 nm Chrom + 10 nm Gold-Palladium.



**Abbildung 6.2:** Breite  $w$  der metallischen Testlinien, aufgetragen gegen die Liniendosisleistung  $\delta$  bei der Belichtung. (Lacksystem und die aufgedampfte Schichten entsprechend Tabellen 6.1 und 6.2.) Die verschiedenen Symbolreihen geben die Soll-Breite der Linie an, die dann jeweils mit variierender Liniendosisleistung erreicht werden sollte: ■ 10 nm, ● und ○ 20 nm, ▲ und △ 50 nm, ▼ und ▽ 100 nm.

**Tabelle 6.2:** Metallfilm zur Auflösungsbestimmung.

Schicht	Material	Dicke nm
1.	Chrom (Cr)	5
2.	Gold-Palladium (Au <sub>60</sub> Pd <sub>40</sub> )	10

ren die verschiedenen gewählten Soll-Breiten der Linien. Durch eine Verringerung der Liniendosisleistung konnte dabei grundsätzlich jeweils eine Reduzierung der Breite der in das Metall der übertragenen Linie erreicht werden. Im Diagramm zeigt sich dies jeweils für eine Symbolreihe in steigender Linienbreite  $w$  mit steigender Liniendosisleistung  $\delta$ . Die untere Grenze – in der dargestellten Versuchsreihe  $w \approx 20$  nm – ist jeweils erreicht, sobald die Linien nicht mehr zusammenhängend sind.

Die kleinsten hergestellten Test-Linien wiesen Breiten unter 8 nm auf. Den wichtigen Punkt der Reproduzierbarkeit erfüllen unter den erfolgreich hergestellten Elementen jedoch nur solche mit Linienbreiten von mindestens 12 nm.

### 6.1.3 Siliciumnitrid-Membran

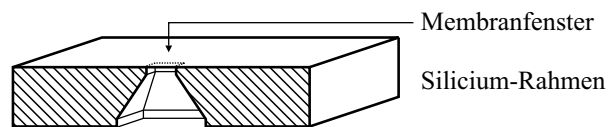
Die Substrate, auf denen die Präparate mit dem Transmissions-Elektronenmikroskop angefertigt wurden, waren 20 nm dicke Siliciumnitrid-Membranen. Die Membranen wurden ebenfalls selbst hergestellt. Als Ausgangsmaterial dafür dienten 5-Zoll-Wafer aus Silicium, die wie in Tabelle 6.3 dargestellt beschichtet waren, darin unter anderem auch mit der genutzten Siliciumnitrid-Schicht (\* in Tabelle 6.3). Der Siliciumwafer wurde andernorts (MPI Stuttgart) im LP/CVD-Verfahren (*Low Pressure Chemical Vapour Deposition*) mit den genannten Schichtfolgen bedampft.

Zur Herstellung der Membranen wurden die Schichten des Wafers in einem mehrstufigen Lithographie-Verfahren nacheinander strukturiert, teilweise entfernt und als Ätzmaske benutzt um die Struktur in die nachfolgende Schicht zu übertragen (siehe zum Beispiel Hinze 1998, Jacobs und Verhoeven 1986).

Auf diese Weise wurde als Ergebnis eine Siliciumnitrid-Membran erzeugt, die von einem Rahmen aus Silicium gehalten wurde. Die Membranen stellten ein  $200 \mu\text{m} \times 200 \mu\text{m}$  großes Fenster in dem außen  $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$  messenden Silicium-Rahmen dar. Der fertige Aufbau ist Abbildung 6.3 wie-

**Tabelle 6.3:** Aufbau des Ausgangswafers zur Membranherstellung. Die 3. Schicht (\*) ist die letztendlich verwendete Siliciumnitrid-Membran. Die übrigen Schichten wurden durch mehrstufige Ätzverfahren entfernt. Jeweils zuvor durch lithographische Methoden vor den Ätzmitteln geschützte Bereiche blieben dabei stehen, so dass am Ende der Verfahren die von einem Rahmen gestützte Membran freigelegt war.

Schicht	Material		Dicke nm
1.	Siliciumnitrid	$\text{Si}_3\text{N}_4$	250
2.	Tetraethylorthosilikat	$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{SiO}_4$	500
3. *	Siliciumnitrid	$\text{Si}_3\text{N}_4$	20
4.	Siliciumdioxid	$\text{SiO}_2$	650
5.	Silicium	Si	430 000
6.	Siliciumdioxid	$\text{SiO}_2$	650
7.	Siliciumnitrid	$\text{Si}_3\text{N}_4$	20
8.	Siliciumnitrid	$\text{Si}_3\text{N}_4$	250

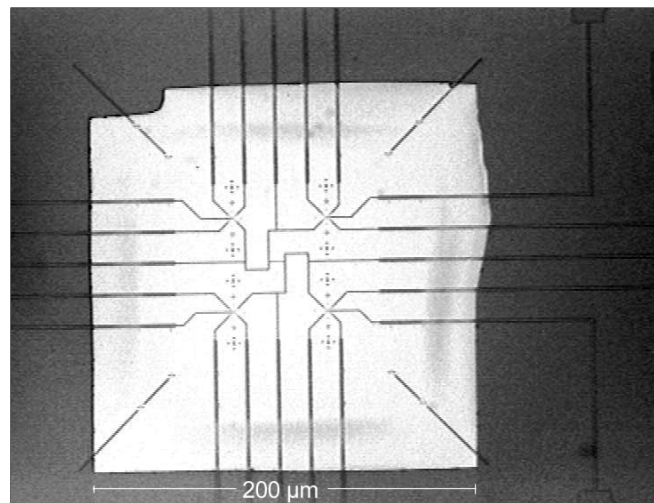


**Abbildung 6.3:** Querschnitt des Membran-Chips. Die Siliciumnitrid-Membran in der Mitte wird von einem Silicium-Rahmen gehalten. Abmessungen des Chips:  $5\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ . Größe des Membranfensters:  $200\text{ }\mu\text{m} \times 200\text{ }\mu\text{m}$ .

dergegeben.

Abbildung 6.4 zeigt die mit der ersten Strukturen-Lage versehene Membran. Vier Bereiche jeweils in der Mitte der erkennbaren Positionier-Marken sind für die weitere Strukturierung vorgesehen. In der Mitte befindet sich ein zusätzlicher Test-Widerstand zur Bestimmung der Leitfähigkeit der Zuleitungs-Schichten.

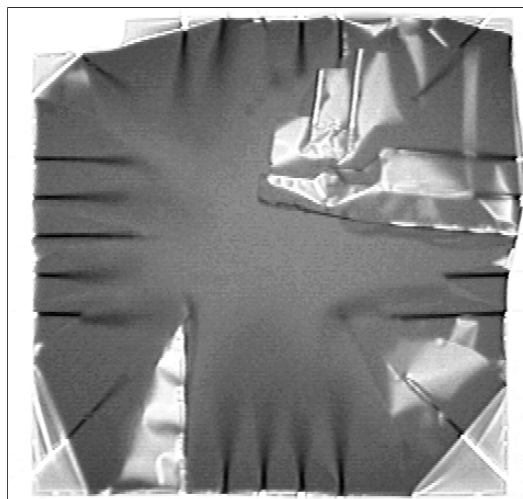
Die Membran weist keine vollständig quadratische Form auf. Diese Unregelmäßigkeit beim anisotropen Ätzen der Silicium-Schicht hat vor allem zwei Quellen: Das Fenster, das in einer Schutzschicht auf der Rückseite des Wafers zum Ätzen der Silicium-Schicht geöffnet wurde, kann bereits diese Strukturschwankungen aufgewiesen haben, oder einzelne Gasbläschen beim Ätzvorgang verhindern zeitweise das regelmäßige Ätzen und führen so zu bleibenden Resten unter der Membran.



---

**Abbildung 6.4:** Lichtmikroskop-Aufnahme der mit Positionier-Marken und Zuleitungen strukturierten Membran.

Ein Problem bei der Probenherstellung besteht bereits in der verwendeten Siliciumnitrid-Membran selbst. Die nur 20 nm dicke Membran ist gegen jegliche, besonders mechanische Einwirkung äußerst empfindlich. Be-



---

**Abbildung 6.5:** Aufnahme der Membran nach der mechanischen Zerstörung. Deutlich sind die Zuleitungen auf den Membransplittern zu erkennen. Die metallischen Zuleitungen bieten der Membran erkennbar zusätzliche Stabilität.

reits beim strömungsunterstützten Trocknen nach den einzelnen nass-chemischen Prozess-Schritten kann die Membran vollständig zerstört werden (Abbildung 6.5).

Die dünne Siliciumnitrid-Membran besitzt eine gegenüber dickerem Material verringerte Wärmeleitfähigkeit (Anghel und Manninen 1999, Goodson und Ju 1999). Sie ist dadurch weder geeignet, bei der Deposition der Metallfilme durch Wärmeleitung gekühlt zu werden – daher wurde keine Variation dieses Depositionsparameters durchgeführt –, noch kann die Membran in ausreichendem Maße Wärme von aufgebrachten stromdurchflossenen Leitern wegführen. Letzteres wird in Abschnitt 6.1.5 als zusätzliches Problem bei dünnen Metalldrähten in Erscheinung treten.

#### 6.1.4 Einzelelektronentunnel-Transistorstruktur

Zur Erzeugung der angestrebten Einzelelektronentunnel-Transistorstruktur waren umfangreiche Optimierungen des *mix-and-match*-Verfahrens notwendig. Um die Insellänge möglichst klein zu halten (Lu u. a. 1998), mussten zunächst auch die Elektrodenpaare nahe aneinander gelegt werden. Abbildung 6.6 zeigt eine solche Anordnung mit einem Elektrodenabstand von 200 nm. Durch die damit erhöhten Anforderungen an die Herstellung der Zuleitungen und Leiterbahnen bereits in diesem ersten Schritt verringerte sich jedoch die Anzahl der verwendbaren Proben um einen weiteren Faktor.

Mit der erreichten kleineren Insellänge musste dann aber auch die Treffsicherheit für die Belichtung mit dem Elektronenstrahl im zweiten Prozessschritt erhöht werden. Die notwendige Positioniergenauigkeit wurde durch weiter verfeinerte Marker-Strukturen erreicht, die gleichzeitig im ersten Lithographie-Schritt erstellt wurden.

Im *mix-and-match*-Verfahren werden solche Marken benutzt, um in die Position der Strukturen in aufeinander folgenden Belichtungsschritten in Übereinstimmung zu bringen. Dazu wird das Belichtungsfeld mit dem Schreibmuster an den Marken ausgerichtet. Bei der Vorbereitung des zweiten Belichtungsschrittes im Transmissions-Elektronenmikroskop wurden diese Marker im Raster-Modus betrachtet und das Schreibfeld für die Belichtung positioniert.

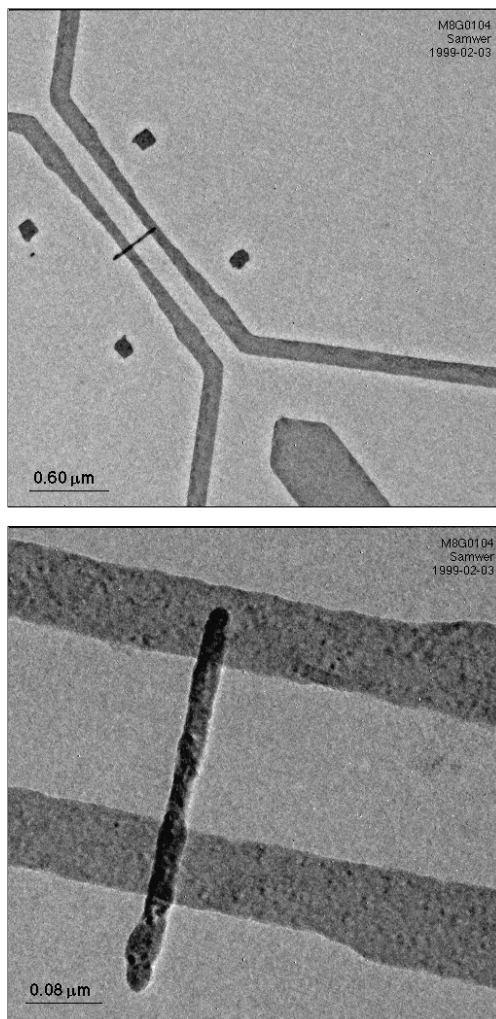
Mit den verfeinerten Ausrichtung-Marken konnte die Positioniergenauigkeit für die Bewegung der Probe durch die Steuereinheit des Mikroskops in den Bereich unter 20 nm verbessert werden.

Für die notwendige Koordinatentransformation für die Steuereinheit des

## 6 Ergebnisse

Transmissions-Elektronenmikroskops wurde ein eigenes Rechnerprogramm entwickelt, das erst im Laufe der Arbeiten durch ein neues Steuerprogramm des Herstellers RAI TH ersetzt wurde.

Mit den durchgeführten Optimierungen in Steuerung, Lacksystem und Sondenführung konnten dann folgende beste Ergebnisse bei der lithographischen Herstellung von Einzelelektronentunnel-Transistorstrukturen erzielt werden.

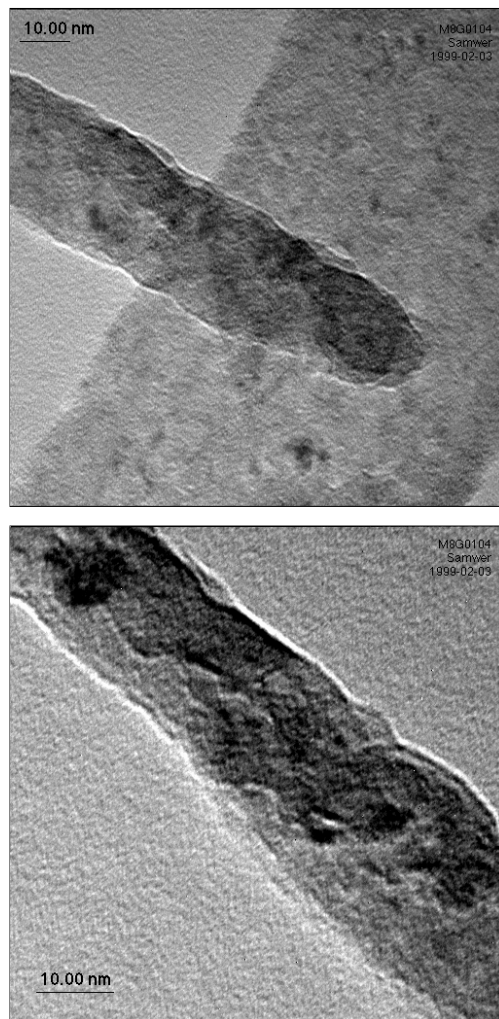


---

**Abbildung 6.6:** Einzelelektronentunnel-Transistorstruktur aus zwei Elektroden mit einer Gatter-Elektrode (seitlich) und der Insellinie, mit dem Raster-Transmissions-Elektronenmikroskop geschrieben. (Transmissions-Elektronenmikroskop-Aufnahme)

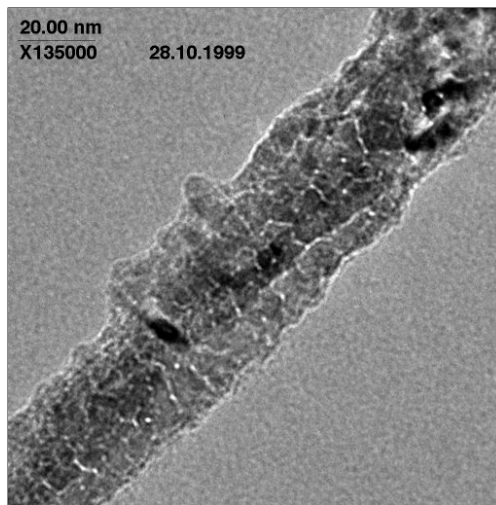
Abbildung 6.6 zeigt eine solche Struktur mit einem Elektrodenabstand von 200 nm und einer seitlich (in der Abbildung unten rechts) positionierten Gatter-Elektrode. Die Detailaufnahmen (Abbildung 6.7) lassen die geringen Abmessungen und die kleine Tunnelfläche erkennen. Die Fläche einer Tunnelbarriere beträgt  $A_T = 2\,000\text{ nm}^2$ . In der einfachen Abschätzung als Plattenkondensator mit den Werten der Chromoxid-Barriere ( $d = 1,4\text{ nm}$ ,  $\epsilon_{Cr} = 10$ ) errechnet sich für eine Tunnelbarriere eine Kapazität von  $C_T \approx 120\text{ aF}$ .

Abbildungen 6.8 und 6.9 zeigen Transmissions-Elektronenmikroskop-Auf-



---

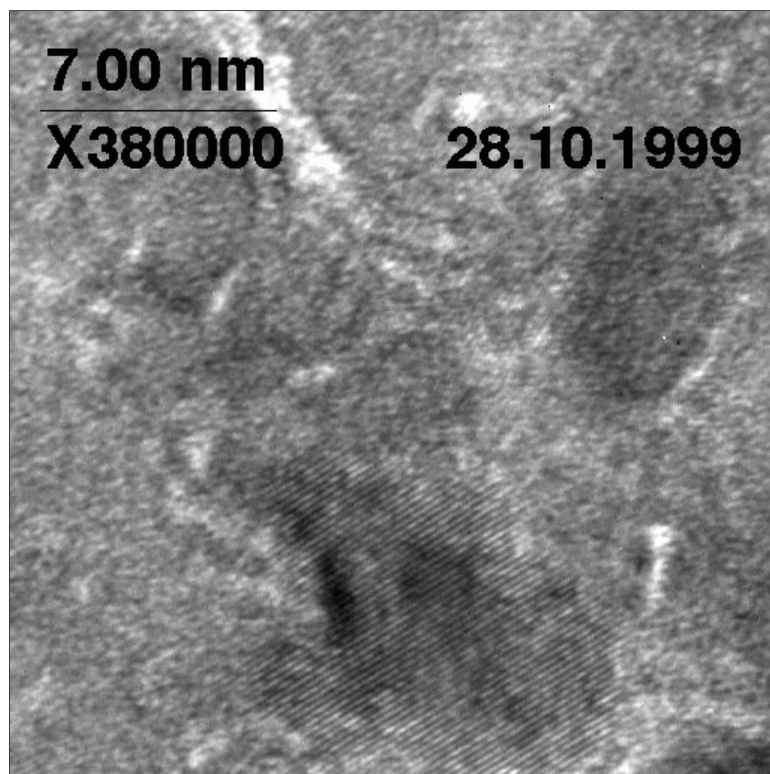
**Abbildung 6.7:** Detail der Einzelelektronentunnel-Transistorstruktur. Die Überlapp-Fläche (Tunnelfläche) Barrierenschicht umfasst etwa  $0,001\ \mu\text{m}^2$



---

**Abbildung 6.8:** Chrom-Linie auf einer Siliciumnitrid-Membran, 30 nm breit.

---



---

**Abbildung 6.9:** TEM-Aufnahme eines Chrom-Filmes. Die einzelnen Atomreihen sind teilweise zu erkennen.

---

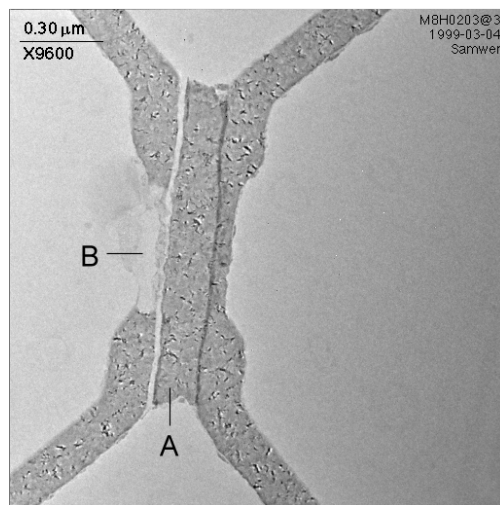


nahmen einer dünnen Chrom-Linie auf der Siliciumnitrid-Membran. Die Schichtdicke betrug 15 nm. Der Abstand zwischen den erkennbaren Atomreihen ist 0,2 nm, was dem Gitter von Chrom (*bcc*, 0,297 nm) entspricht. Die Größe einzelner Körner bei der stets angewandten thermischen Deposition lässt sich zu 7 nm abschätzen.

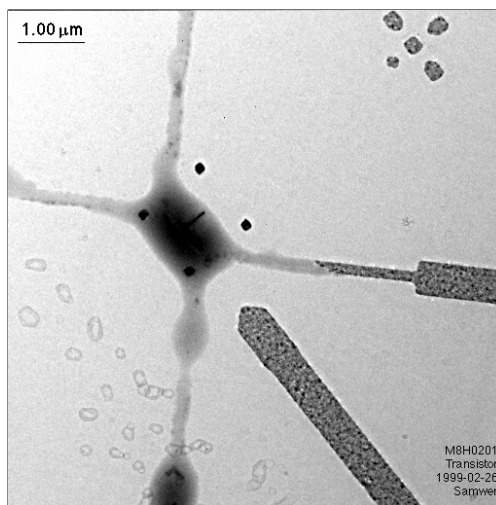
### 6.1.5 Probengefährdung

Bei der elektrischen Messung und auf dem Weg dahin bei der Kontaktierung der Proben haben sich erhebliche Probleme gezeigt, die aus der hohen Empfindlichkeit der dünnen metallischen Systeme resultieren.

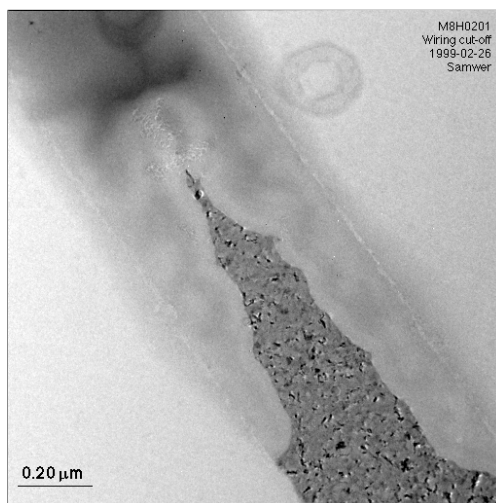
So zeigt Abbildung 6.10 neben einem nicht vollständig gelifteten Zwischenraum zwischen den untenliegenden Elektroden für einen Transistorstruktur die schon durch geringe elektrische Spannungen zerstörte Leiterbahn. Doch auch die Prüfung fertiggestellter funktionaler Strukturen, die Kontrolle der korrekten Anordnung und die Überprüfung der Linienbreiten, geht mit einem hohen Risiko einher. Abbildung 6.11 zeigt den Verlust einer Einzelelektronentunnel-Transistorstruktur bei der Betrachtung unter dem Raster-Elektronenmikroskop.



**Abbildung 6.10:** TEM-Aufnahme der fertig strukturierten Zuleitungen für eine Chrom-basierte Transistorstruktur. Zwischen den Elektroden ist ein Materialrest unerwünscht liegen geblieben (A). Die Abbildung zeigt die durch kleinste elektrische Spannungen bei der Handhabung geschmolzene linke Elektrode (B).



**Abbildung 6.11:** TEM-Aufnahme der Reste von zuvor fertig strukturierten Zuleitungen für eine Chrom-basierte Transistorstruktur. Die Strukturen wurden durch die Betrachtung mit dem Raster-Elektronenmikroskop vollständig verdampft.



**Abbildung 6.12:** TEM-Aufnahme einer teilweise verdampften Zuleitung aus Chrom am Ort des Übergangs zu verbliebenen Zuleitungsteilen. Schichtdicke  $t = 15 \text{ nm}$ .

Beim Test von selbst breiteren Leiterbahnen, die auf die einzelnen Chips zur Ermittlung des Schichtwiderstandes integriert werden, konnte ein gezieltes Schmelzen des deponierten Materials (Abbildung 6.12) zu einer Reihe von Materialtropfen (Abbildung 6.13) herbeigeführt werden.

Die Membran, auf der die so leicht zu zerstörenden Strukturen lagen, wurde in einigen Fällen besonders hoher Stromstärken ebenfalls lokal zerstört. Trotz der Spannungen in der Membran, die im Falle mechanischer Einwirkung zu einem Aufreißen der Schicht führten, wurde in diesen Fällen wiederholt ein Wegbrennen von kleinsten Stücken beobachtet. Abbildung 6.14 zeigt einen Testwiderstand auf einer Siliciumnitrid-Membran. Nach der Zerstörung des Drahtes bot sich das zweite Bild. Genau an der Stelle der Metallstruktur ist die Membran entfernt.

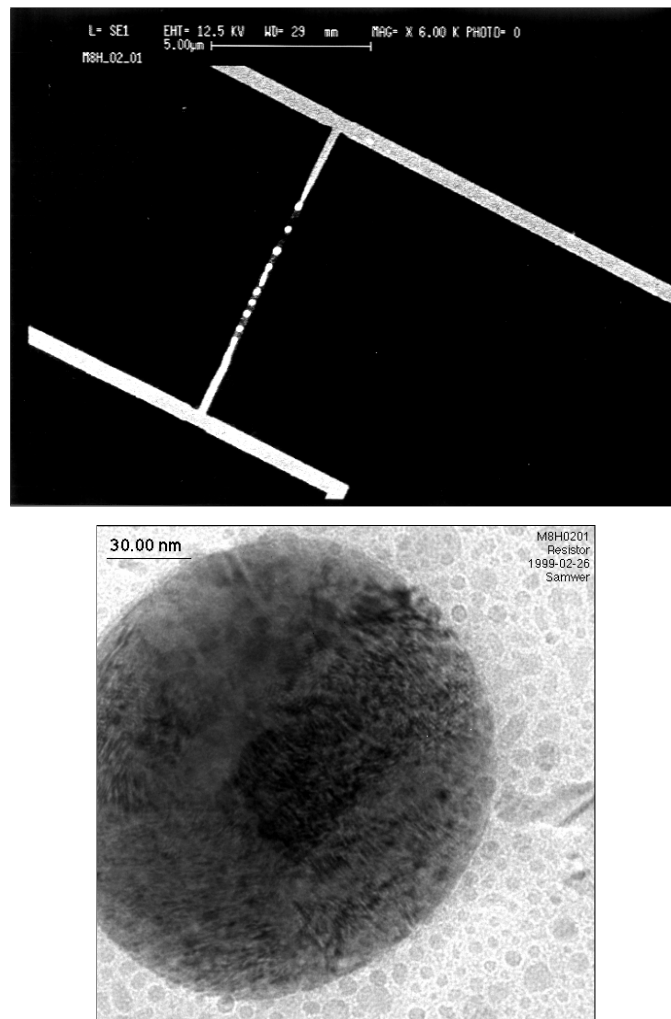
Auch durch Anlegen einer hinreichend hohen Spannung zwischen den Elektroden einer Einzelelektronentunnel-Transistorstruktur ließen sich einzelne Teile der Membran zerstören. Abbildung 6.15 zeigt dieses Phänomen in verschiedenen Ausmaßen.

### 6.1.6 Schutzmaßnahmen

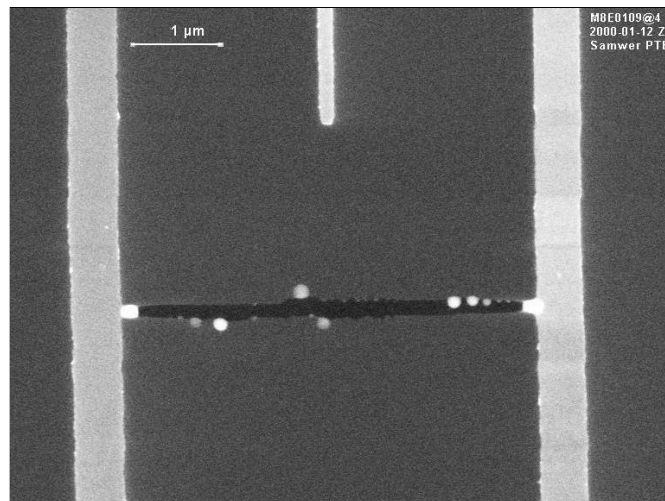
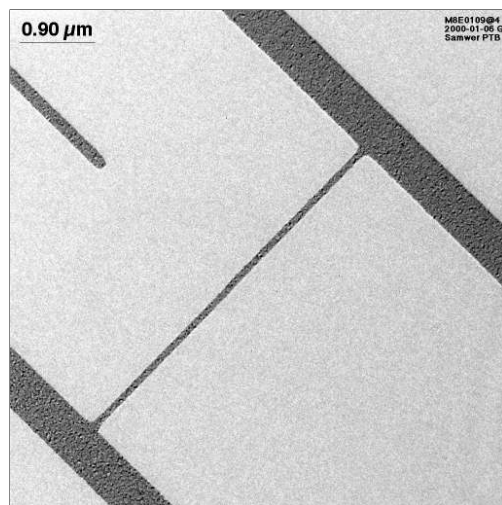
Zur Minderung der Gefahr einer elektrischen Zerstörung der empfindlichen Proben wurde auf die einzelnen Membran-Chips eine weitere metallische Lage aufgebracht. Diese wurde zu einem Kurzschluss-Stromkreis strukturiert, der das Auftreten von Potentialdifferenzen zwischen einzelnen Zuleitungen des Chips so lange verhindern sollte, bis der Chip mit den Messeinrichtungen verbunden war und durch diese geschützt werden konnte. Erst dann wurde die Kurzschluss-Schicht mechanisch entfernt.

Eine weiterer möglicher Grund für die oftmalige unbeabsichtigte Zerstörung der Strukturen auf der Membran konnte durch diese Maßnahmen jedoch nicht ausgeschlossen werden. Die Mess-Einrichtungen waren nicht dazu ausgelegt, die kleineren Membran-Chips direkt aufzunehmen. Die Kontaktierung erfolgte daher über einen Chip-Träger (Keramikrahmen mit Zuleitungen). Von diesem aus wurden jeweils über ein Ultraschall-*bonding*-Verfahren Aluminium- oder Golddrähte auf die Kontaktflächen des Membran-Chips verbunden.

Die Wirkungsweise der Nadel des Ultraschallgerätes kann zu piezo-elektrischen Effekten in dem Membran-Chip geführt haben, die hinreichend hohe Ströme zur Zerstörung der dünnen Leiterbahnen auf der Membran bewirkten. Diesen Überlegungen folgend, wurde das Ultraschall-*bonding*-Verfahren

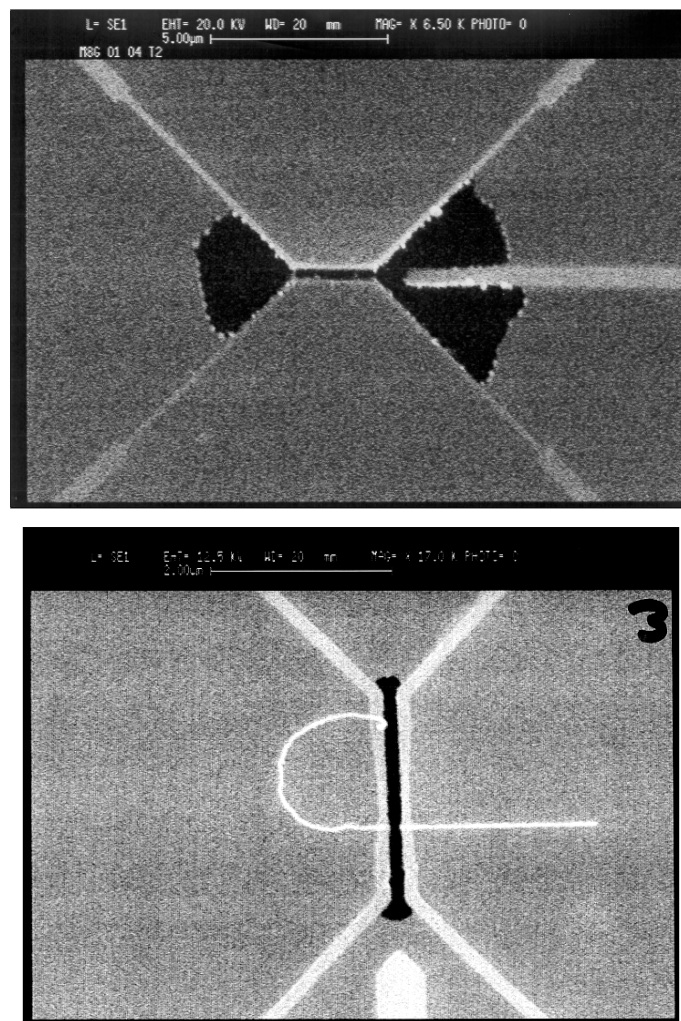


**Abbildung 6.13:** Oben: REM-Aufnahme eines geschmolzenen Test-Widerstandes aus Chrom. Unten: TEM-Aufnahme des zu einem Tropfen zusammengesmolzenen Materials der Zuleitung aus Chrom. Vorherige Schichtdicke der Leiterbahn  $t = 15$  nm und ihre vorherige Breite  $w = 250$  nm; verbliebener lateraler Durchmesser  $d \approx 150$  nm.



**Abbildung 6.14:** Testwiderstand auf einer Siliciumnitrid-Membran nach der Herstellung (TEM-Aufnahme) und unbeabsichtigt zerstört (REM-Aufnahme). An der Stelle des zerstörten Drahtes ist auch die Membran mit entfernt worden.

teilweise durch andere Kontaktierungsmöglichkeiten ersetzt, bei denen keine derartigen Einwirkungen auf den Membran-Chip auftraten.



**Abbildung 6.15:** Teilweise zerstörte Siliciumnitrid-Membranen zwischen den Elektroden. Deutlich zu erkennen sind die Bereiche, in denen ein Feld hoher Stärke die Membran zerstört hat.

## 6.2 System Chrom/Chromoxid/Titan

In vorausgehenden Arbeiten (Scherer u. a. 1999, 2000a, b, 1998) ist das Materialsystem Chrom/Chromoxid/Chrom eingehend untersucht worden. Auf der Grundlage dieser umfangreichen Erfahrungen und der gewonnenen Daten über die Eigenschaften der Eigenoxidschicht von Chrom als Barrierenmaterial sollten die weiteren Arbeiten aufsetzen.

Bei dem Bestreben, die lateralen Abmessungen der direkt-lithographisch hergestellten Insel von Einzelelektronentunnel-Transistoren zu reduzieren und durch schmalere Elektroden (Zuleitungen) zusätzlich die besonders kritische Größe der Tunnelflächen zu verringern, wurde das Material Titan nach den im vorangegangenen Abschnitt 6.1 dargelegten Erkenntnissen eingeführt.

### 6.2.1 Herstellung

Im Mehrlagen-Verfahren bietet sich gerade die attraktive Möglichkeit, verschiedene Materialien für die einzelnen Lagen zu verwenden und deren Strukturierung jeweils frei zu gestalten.

Zum Erfüllen der oben genannten ersteren Forderung nach Minimierung der Größe der Transistorinsel wurden das Material Chrom auf der einen Seite und die Barriere aus Chromoxid beibehalten. Die kleine Insel (auf der anderen Seite) aber wurde aus Titan hergestellt. Diese Strukturen wurden auf Siliciumnitrid-Membranen hergestellt. Bei der Änderung einer Komponente des Materialsystems (von Cr/CrO<sub>x</sub>/Cr zu Cr/CrO<sub>x</sub>/Ti) wird eine Modifikation der Barriereigenschaften erwartet. Um diese Veränderungen gezielt untersuchen zu können, wurden zusätzlich einfachere Strukturen mit nur einem Tunnelkontakt auf Standard-Wafern hergestellt.

Die Proben wurden in dem beschriebenen Verfahren angefertigt. Die Oxidation der untenliegenden Chrom-Filme erfolgte direkt im Anschluss an die Deposition bei Raumtemperatur<sup>1</sup> unter reinem Sauerstoff bei einem Druck von 10 kPa (100 mbar), der für die Dauer von mindestens 24 Stunden aufrecht erhalten wurde. Erst dann wurden der Rezipient mit Stickstoff (gasförmig) belüftet und die weiteren Prozessschritte durchgeführt. Es wird davon ausgegangen, dass für die grundlegende Zusammensetzung des Eigenoxids von Chrom diese erste Phase der Oxidation maßgeblich ist.

Vor dem im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Umbau der Bedamp-

---

<sup>1</sup>Die Raumtemperatur bei der Probenpräparation im Reinraum war auf 21 °C ± 1 K stabilisiert.

fungsanlage zur Oxidation mit reinem Sauerstoff war die Oxidation an Luft gebildet worden. Es wurde darauf vertraut, dass Chrom keine anderen Verbindungen mit Luftbestandteilen als die verschiedenen Formen des Chromoxids (Kapitel 3). Während mit der neuen Methode zu Beginn der Oxidation nunmehr reiner Sauerstoff einbezogen wurde, können anschließende Kontaminationen der Oberfläche bei dem verwendeten Mehrlagenverfahren nicht ausgeschlossen werden.

### Schichtfolgen

Die Schichtdicken für die einzelnen Lagen wurden standardmäßig nach Tabelle 6.4 gewählt. Bei der Wahl musste zunächst ein ausreichendes Verhältnis der Höhe der herzustellenden Struktur zu ihrer Breite eingehalten werden. Zu hohe und zu schmale metallische Strukturen können ihre vorgegebene Form ändern, „umkippen“ oder Unterbrechungen in über sie hinweggeführten weiteren Strukturen hervorrufen. Bei den angestrebten lateralen Abmessungen von wenigen Nanometern wurde die nominelle Schichtdicke ebenfalls auf diesen Bereich eingeschränkt. Um das erwähnte Abreißen der oberen Filme an den Kanten der Kreuzungsstellen mit den unteren Lagen zu verhindern, wurde die obere Schichtdicke größer als die untere gewählt.

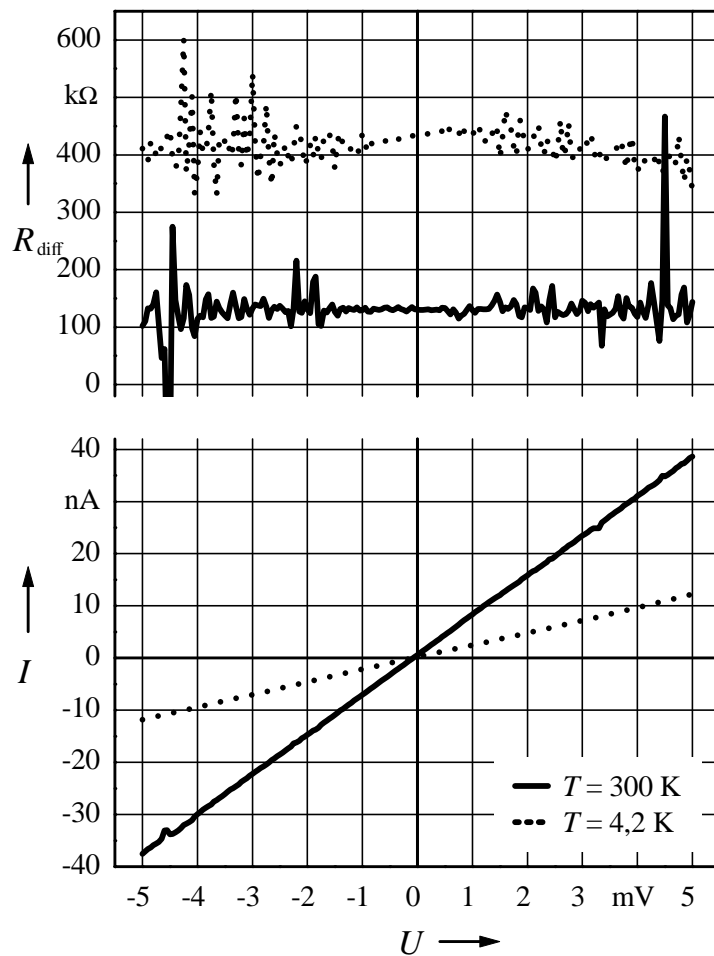
### 6.2.2 Messungen

Die Messungen an Chrom/Chromoxid/Titan-Strukturen wurden jeweils mit der bereits vorgestellten Mess-Elektronik bei Raumtemperatur, im Stickstoffbad, im Heliumbad und im angegebenen  $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Mischungskryostaten durchgeführt. Der differentielle Widerstand wurde stets durch numerische Differentiation aus den gemessenen Strom-Spannung-Kennlinien gewonnen.

**Tabelle 6.4:** Standard-Sollwerte für die einzelnen Schichtdicken im System Chrom/Chromoxid/Titan. Die Schichtdicke von Chrom ist der Wert bei der Deposition. Die Dicke der Oxidschicht ist davon abzuziehen.

Schicht	Bezeichnung	Dicke nm
1.	Chrom	15
2.	Chromoxid	1,4
3.	Titan	20



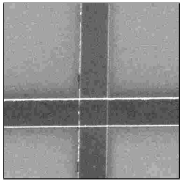


**Abbildung 6.16:** Strom-Spannung-Kennlinien und Verlauf des differentiellen Widerstandes des Chrom/Chromoxid/Titan-Einzeltunnels  $\text{CT03}_{\text{Cr}}^{\text{Ti}}$  bei Raumtemperatur und im Heliumbad.

Abbildung 6.16 zeigt für zwei Temperaturen den typischen Verlauf der Strom-Spannung-Kennlinien und des differentiellen Widerstandes  $R_{\text{diff}} = dU/dI$  an einem der breiten Einzeltunnel, ( $\text{CT03}_{\text{Cr}}^{\text{Ti}}$ ) mit einer nominellen Tunnelfläche von  $1 \mu\text{m}^2$ . In dem gezeigten kleinen Bereich der Spannung um den Nullpunkt ist der Verlauf des differentiellen Widerstandes linear, wie für einfache Metall/Isolator/Metall-Übergänge erwartet. Der Widerstand liegt bei Raumtemperatur bei  $R = 120 \text{ k}\Omega$  und steigt zu tiefen Temperaturen auf  $R = 420 \text{ k}\Omega$  bei  $T = 4,2 \text{ K}$  an.

Bei Einzeltunnel-Strukturen mit geringerer Tunnelfläche traten deutlich

**Tabelle 6.5:** Probe CT03<sub>Cr</sub><sup>Ti</sup>

Probe	CT03 <sub>Cr</sub> <sup>Ti</sup>	
Typ	Einzel tunnel	
Materialfolge	Cr/CrO <sub>x</sub> /Ti	
Schichtdicken	10 nm / 1,4 nm / 40 nm	
Tunnelfläche	1 μm × 1 μm	
Substrat	Si/SiO <sub>2</sub> -Wafer	

veränderte Strom-Spannung-Kennlinien und Verläufe des differentiellen Widerstandes auf. Bei der Probe CT01<sub>Cr</sub><sup>Ti</sup> mit einer Tunnelfläche von 50 nm × 50 nm (vergleiche Tabelle 6.6) wurde ein deutlich nichtlinearer Verlauf (Abbildung 6.17) festgestellt. Während hier der differentielle Widerstand bei großen Spannungen bei einigen Kiloohm liegt, zeigt sich ein deutlich ausgeprägter Anstieg des differentiellen Widerstandes bei kleinen Spannungen, auf den später eingegangen werden soll. Diese Anomalie bei kleinen Spannungen verhindert die Analyse in diesem Bereich anhand des Simmons-Modells (Simmons 1963b).

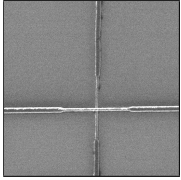
## 6.2.3 Eigenschaften der Barriere

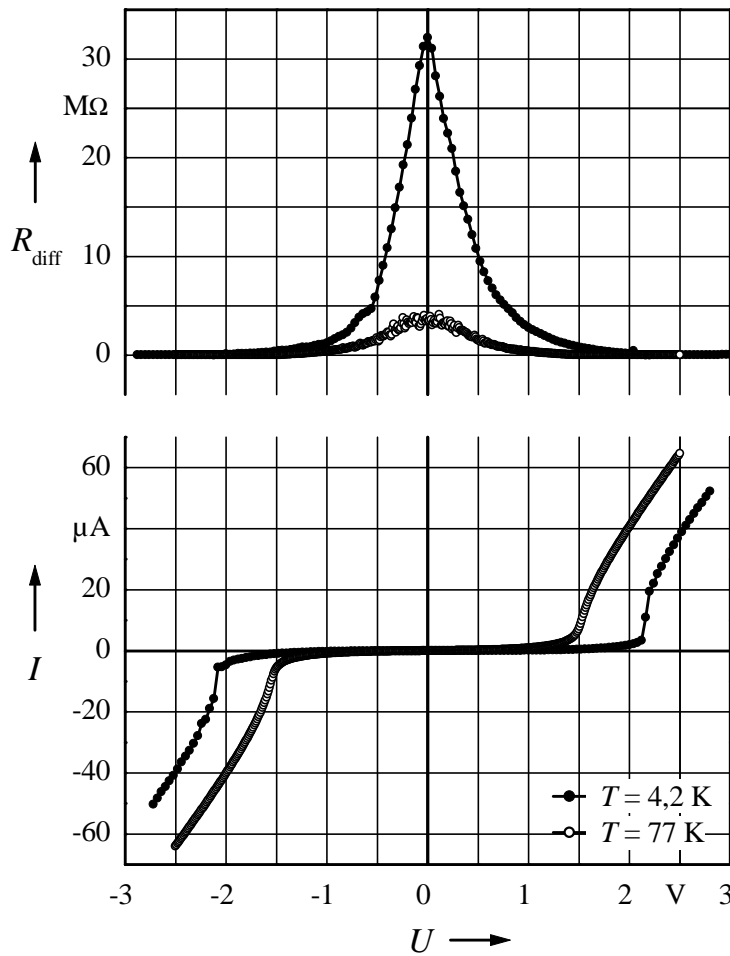
### Effektive Barrierenhöhe

Zur Ermittlung von Referenzdaten über die Barriere werden die Bereiche hoher Spannung herangezogen. Im Fowler-Nordheim-Regime (Fowler und Nordheim 1928) soll der Tunnelstrom  $I$  der Beziehung

$$I \propto U^2 \exp\left(-\frac{\frac{2}{3}\alpha t \phi^{3/2}}{eU}\right) \quad (6.1)$$

**Tabelle 6.6:** Probe CT01<sub>Cr</sub><sup>Ti</sup>.

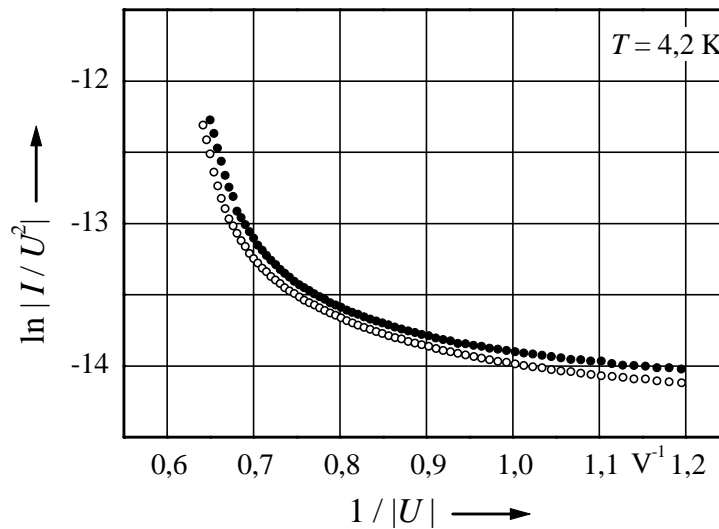
Probe	CT01 <sub>Cr</sub> <sup>Ti</sup>	
Typ	Einzel tunnel	
Materialfolge	Cr/CrO <sub>x</sub> /Ti	
Schichtdicken	15 nm / 1,4 nm / 20 nm	
Tunnelfläche	50 nm × 50 nm	
Substrat	Si/SiO <sub>2</sub> -Wafer	



**Abbildung 6.17:** Strom-Spannung-Kennlinien und Verlauf des differentiellen Widerstandes des Chrom/Chromoxid/Titan-Einzeltunnels  $CT01_{Cr}^{Ti}$  bei verschiedenen Temperaturen  $T = 77$  K ( $\bullet$ ) und  $T = 4,2$  K ( $\circ$ ).

folgen. Darin ist  $\alpha = 2(2m)^{1/2}/\hbar$  mit der Masse des freien Elektrons  $m$  und  $\phi$  die effektive Höhe der Barriere mit Dicke  $t$ . In dem Feldemissions-Tunnelregime kann aus der Fowler-Nordheim-Auftragung von  $\ln(I/U^2)$  gegen  $|1/U|$  dann die asymptotische Steigung benutzt werden, um  $-t\phi^{3/2}$  zu ermitteln. Unter Einbeziehung der angenommenen Barrierendicke ergibt dies eine Abschätzung für die effektive Barrierenhöhe.

In Abbildung 6.18 lässt sich aus den Daten für die obige Probe  $CT01_{Cr}^{Ti}$  die Steigung  $s \approx -19$  V ermitteln. Mit der Chromoxid-Schichtdicke von  $t = 1,4$  nm ergibt sich hier ein Wert für die Barrierenhöhe von über  $\phi = 1,5$  eV.



**Abbildung 6.18:** Fowler-Nordheim-Auftragung Cr/CrO<sub>x</sub>/Ti-Einzeltunnel – Auftragung von  $\ln(1 \Omega \cdot |I/U^2|)$  gegen  $1/|U|$  der Strom-Spannung-Charakteristik für die Probe CT01<sub>Cr</sub><sup>Ti</sup> bei  $T = 4,2$  K (○ negativer Zweig, ● positiver Zweig). Die asymptotische Steigung im Bereich der höchsten erreichten Mess-Spannungen lässt sich zu  $s \approx -19$  V ermitteln.

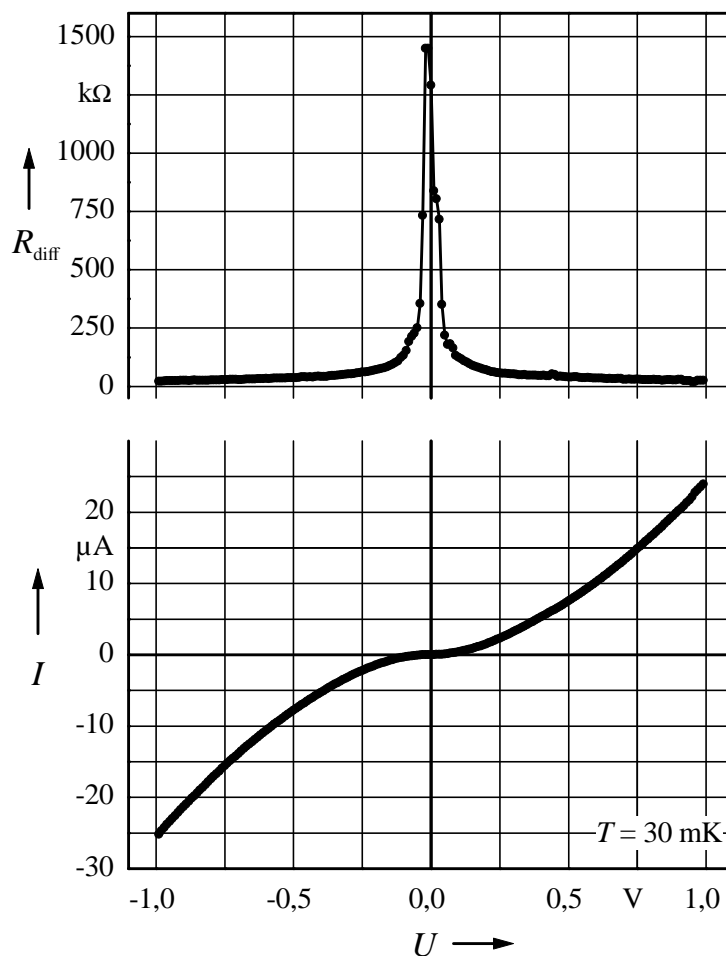
Im Bereich der höchsten bei den Messungen erreichten Spannung  $U$  weisen die Kennlinien noch nicht die erwartete Linearität auf. Eine weitere Erhöhung der Spannung war aber ohne Veränderung oder Gefährdung der Proben (vergleiche Abschnitt 6.1.5) nicht möglich. Unter der Annahme, dass die ermittelte Steigung größer ist als die asymptotische Steigung (Scherer u. a. 1999), liefert die abgeschätzte Barrierenhöhe zumindest eine untere Grenze für den tatsächlichen Wert. Bei der weiteren Probe CT06<sub>Cr</sub><sup>Ti</sup> – einem Chrom-/Chromoxid/Titan-Einzeltunnel mit einer nominellen Fläche von  $500 \text{ nm} \times 500 \text{ nm}$

**Tabelle 6.7:** Probe CT06<sub>Cr</sub><sup>Ti</sup>.

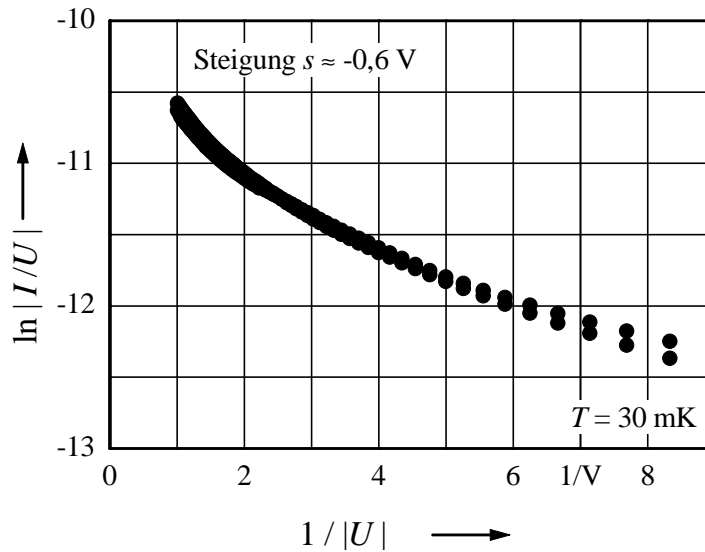
Probe	CT06 <sub>Cr</sub> <sup>Ti</sup>	
Typ	Einzeltunnel	
Materialfolge	Cr/CrO <sub>x</sub> /Ti	
Schichtdicken	15 nm / 1,4 nm / 20 nm	
Tunnelfläche	500 nm × 500 nm	
Substrat	Si/SiO <sub>2</sub> -Wafer	

– wurden die Kennlinien gemäß Abbildung 6.19 aufgenommen. Eine Analyse der Strom-Spannung-Charakteristik im Bereich hoher Spannung liefert die in Abbildung 6.20 wiedergegebene Fowler-Nordheim-Auftragung. Hier lässt sich die Steigung für kleinste reziproke Spannungen zu  $s \approx -0,6$  V ermitteln. Das bedeutet hier eine Barrierenhöhe von  $\phi = 158$  meV.

Die vorgestellten Messungen sind in ihren Abweichungen charakteristisch für die Ergebnisse an verschiedenen Chrom/Chromoxid/Titan-Einzeltunnelstrukturen. Die auf diese Weise für hohe Vorspannungen ermittelten Abschätzungen der Barrierenhöhe liegen für verschiedene Proben in dem weiten Bereich von wenigen hundert Millielektronenvolt bis hin zu deutlich



**Abbildung 6.19:** Strom-Spannung-Kennlinie des  $\text{Cr}/\text{CrO}_x/\text{Ti}$ -Einzeltunnels  $\text{CT06}_{\text{Cr}}^{\text{Ti}}$  bei  $T = 30$  mK und Auftragung des differentiellen Widerstandes.



**Abbildung 6.20:** Auftragung von  $\ln(1/\Omega \cdot |I/U^2|)$  gegen  $1/|U|$  der Strom-Spannung-Charakteristik für den Cr/CrO<sub>x</sub>/Ti-Einzeltunnel CT06<sub>Cr</sub><sup>Ti</sup> bei  $T = 30 \text{ mK}$ . Die Steigung bei hoher Mess-Spannung beträgt  $s \approx -0,6 \text{ V}$ .

über einem Elektronenvolt.

### Skalierung mit der Tunnelfläche

Eine einfache Abhängigkeit der ermittelten Barrierenhöhen von der nominellen Größe der Tunnelfläche konnte nicht festgestellt werden. Für die drei untersuchten Entwurfparameter 50 nm, 500 nm und 1  $\mu\text{m}$  kann keine Korrelation mit den ermittelten Barrierenhöhen festgestellt werden.

Andererseits sind aber die Einflüsse der Verfahren bei der Probenherstellung auf die einzelnen Strukturen je nach ihrer Größe – und damit Widerstandsfähigkeit – verschieden. Diese Einflüsse, die besonders bei den kleinsten der untersuchten Strukturen häufig zu Störungen oder der Zerstörung führten, können die angestrebte Barrierschicht zwischen den verschiedenartigen Elektroden erheblich beeinflusst haben – sowohl in der Struktur, als auch in der Zusammensetzung.

### Asymmetrie des Barrierenpotentials

In den Vergleich mit dem bekannten System Chrom/Chromoxid/Chrom müssen dann noch Überlegungen zu der Symmetrie der Barriere mit eingehen.

Die unterschiedlichen Kontaktpotentiale der beiden verschiedenen Elektrodenmaterialien zur Barrierenschicht verzerren den Potentialverlauf bereits ohne angelegte Spannung.

Ob die ermittelten effektiven Barrierenpotentiale  $\phi$  Asymmetrie wiedergeben ist wegen der breiten Streuung der Werte nicht eindeutig festzulegen. Die geringere Austrittsarbeit des zweiten Elektrodenmaterials Titan sollte die Höhe des Potentials gemäß den Betrachtungen in Abschnitt 2.2.1 insgesamt verringern. Für einzelne ermittelte Werte der effektiven Barrierenhöhe zu Chrom/Chromoxid/Titan-Proben, ist eine Verringerung gegenüber dem System Chrom/Chromoxid/Chrom mit  $\phi \approx 740$  meV (Scherer u. a. 1999) festgestellt worden.

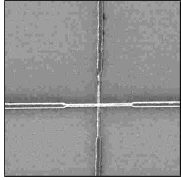
Das erwartete Verhalten ist: Bei gleichbleibender erster Elektrode und gleichbleibender Barrierenschicht verändern sich die charakteristischen Werte des Tunnelsystems entsprechend der verringerten Austrittsarbeit von Titan als zweitem Barrierenmaterial.

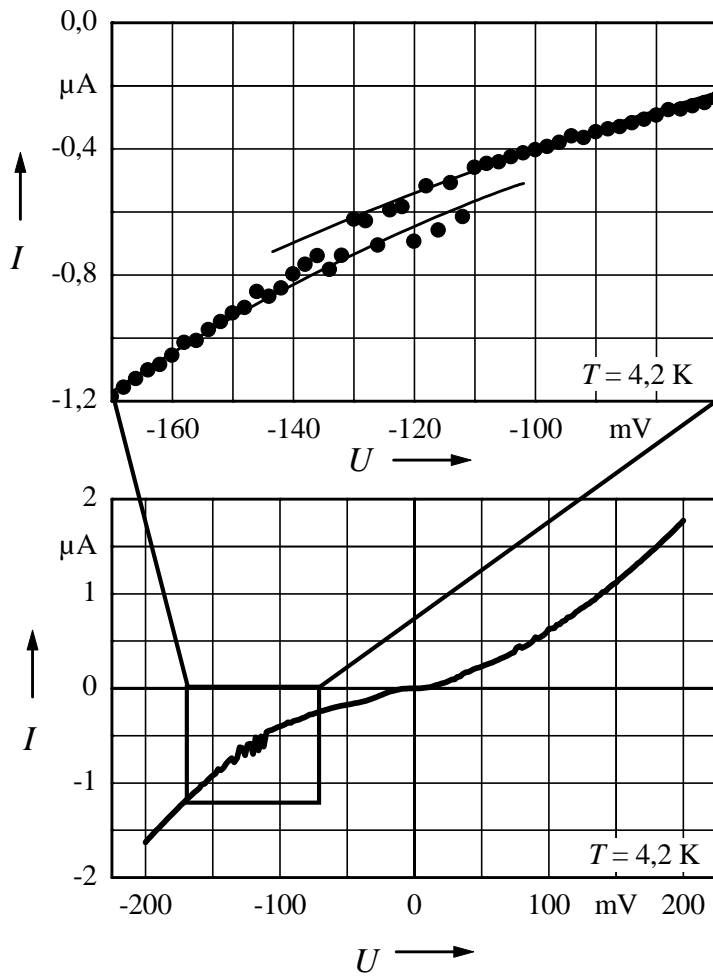
#### 6.2.4 Schaltvorgänge

Der Transport von Ladungsträgern durch Tunnelbarrieren und auch die Leitung in Strukturen mit geringen Abmessungen können von lokal eingefangenen Ladungen beeinflusst werden. Eine Veränderung des Zustandes dieser Ladungsfallen kann sich in der Variation der Leitfähigkeit niederschlagen (siehe zum Beispiel Scherer u. a. 2000a, Schöllmann u. a. 2000).

Auch in den hier untersuchten Strukturen trat dieses Phänomen des willkürlichen Schaltvorgänge zwischen verschiedenen Strompfaden auf. Abbildung 6.21 und die Ausschnittsvergrößerung darin zeigen die Schaltvorgänge einem kleinen Einzeltunnel ( $\text{CT02}_{\text{Cr}}^{\text{Ti}}$ ). Die Zugehörigkeit der Messpunkte zu verschiedenen, kontinuierlichen Kennlinien mit geringem Unterschied im differentiellen Widerstand hat sich auch in anderen Proben und Messungen verdeutlicht.

**Tabelle 6.8:** Probe  $\text{CT02}_{\text{Cr}}^{\text{Ti}}$ .

Probe	$\text{CT02}_{\text{Cr}}^{\text{Ti}}$	
Typ	Einzeltunnel	
Materialfolge	Cr/CrO <sub>x</sub> /Ti	
Schichtdicken	15 nm / 1,4 nm / 20 nm	
Tunnelfläche	50 nm × 50 nm	
Substrat	Si/SiO <sub>2</sub> -Wafer	



**Abbildung 6.21:** Strom-Spannung-Kennlinie und Ausschnittsvergrößerung zeigen das Umschalten zwischen zwei Strompfaden in der Probe  $\text{CT02}_{\text{Cr}}^{\text{Ti}}$ . Die Hilfslinien in der Ausschnittsvergrößerung weisen auf die zwei verschiedenen Strompfade hin.

Während das genaue Auftreten eines Schaltvorgangs selbst nicht reproduzierbar war, lagen die Messpunkte sehr wohl stets auf den gleichen Kennlinien-Paaren oder -Scharen, wie in Abbildung 6.21 durch die Hilfslinien angedeutet. Diese Schaltvorgänge müssen aus der Umgebung der Tunnelbarriere oder aus der Barriere selbst her ausgelöst werden, da sonst der Einfluss kleiner Störquellen nicht groß genug wäre (vergleiche Krupenin u. a. 1998). Hier können Verunreinigungen in der Barriere zum Beispiel als Ladungsträgerfalle wirken und Strompfade hinzuschalten und damit auf das Widerstandsverhalten der Probe Einfluss nehmen.

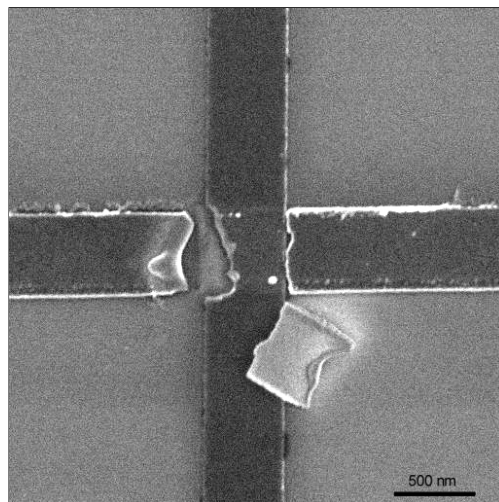


In dem zur Probenherstellung angewandten Mehrlagenverfahren liegt aber auch noch eine weitere Möglichkeit des ungewollten Einbaus von Verunreinigungen. Nach dem Herstellen der unteren Lage und dem Einoxidieren der Barriere wird das Prozess-Vakuum gebrochen. Danach wird eine weitere Lage organischer Hilfsmittel aufgebracht und mit zusätzlicher Energiezufuhr bei der Belichtung auf der bereits bestehenden Strukturschicht chemisch verändert. Dieser Vorgang und die weitere nass-chemische Behandlung der Probe kann auf der Oxidschicht – der eigentlichen Barriere – unbeabsichtigte Teilchen oder organische Reste hinterlassen, die dann die über die Eigenschaften der Barrierenschicht verändern.

Ein Hinweis auf solche Verunreinigungen ist in Abbildung 6.22 zu sehen. Nach der (ungewollten) elektrischen Durchtrennung<sup>2</sup> der obenliegenden Leiterbahn hat sich das aufliegende Filmstück über der Barrierenschicht vollständig abgelöst.

Mit diesen Erkenntnissen müssen einige Ergebnisse von Messungen an mit dem Mehrlagenverfahren hergestellten metallischen Nanostrukturen in Verbindung gebracht werden. So wurden bei den Untersuchungen von Einzeltunnelstrukturen, die denselben Herstellungsprozess durchlaufen und glei-

<sup>2</sup>Durch elektrischen Strom hoher Stärke wurde die schwächste Stelle der oberen Leiterbahn an der Kante der unteren Leiterbahn zerstört.



**Abbildung 6.22:** Beispiel für die vollständige Ablösung der oberen Lage von der verunreinigten Barrierenschicht. Chrom/Chromoxid/Chrom-Einzeltunnel nach (ungewollter) elektrischer Durchtrennung der oberen Leiterbahn.

che nominelle Maße und Bauweise haben, teilweise deutlich unterschiedliche Widerstandswerte und Verläufe der Strom-Spannung-Kennlinien ermittelt. Bei gezielter mikroskopischer Untersuchung konnten diese Unterschiede nicht immer unterschiedlichen lithographisch definierten lateralen Ausdehnungen oder erkennbaren Unterbrechungen der Leiterbahnen zugeordnet werden. Vielmehr muss davon ausgegangen werden, dass kleinste Unterschiede in der genauen Beschaffenheit der gezielt hergestellten Barriere und in ungewollt eingebauten zusätzlichen Beimengungen und Resten zwischen den Elektrodenschichten die charakteristischen Werte auch nominell gleichartiger Proben erheblich variieren lassen.

## 6.3 System Titan/Titanoxid/Titan

Für die Herstellung kleinster funktionaler Elemente aus metallischen Schichten mit Tunnelbarrieren aus ihren selbstpassivierenden Eigenoxidschichten wurde im Rahmen dieser Arbeit auch das Material Titan als Ausgangsstoff für die Formation von Tunnel-Elementen untersucht.

Durch die Verwendung von Titan sowohl für die erste, als auch für die zweite Elektrode einer Barrierenstruktur würde die Tunnelfläche entsprechend den jeweils gleich kleinen Breiten der Leiterbahnen noch einmal deutlich verringert werden können.

Die Herstellung der Proben, bei denen beide Filmschichten aus Titan gefertigt wurden, wurden in der gleichen Weise hergestellt wie die Chrom-/Chromoxid/Titan-Strukturen. Durch Oxidation der unteren Titan-Lage wurde das Barrierenmaterial Titanoxid hergestellt.

### 6.3.1 Einzelelektronentunnel-Transistorstruktur

Bei verschiedenen Temperaturen wurden die Messungen des elektronischen Transportes an den Ti/TiO<sub>x</sub>/Ti-Strukturen durchgeführt.

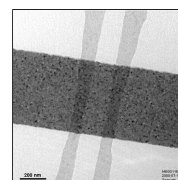
Abbildung 6.23 zeigt eine typische Strom-Spannung-Kennlinie einer Einzelelektronentunnel-Transistorstruktur. Die Messung erfolgte über beide Barrieren und die Insel hinweg. Die Analyse bei  $T = 77$  K zeigt noch keine Blockadebereiche.

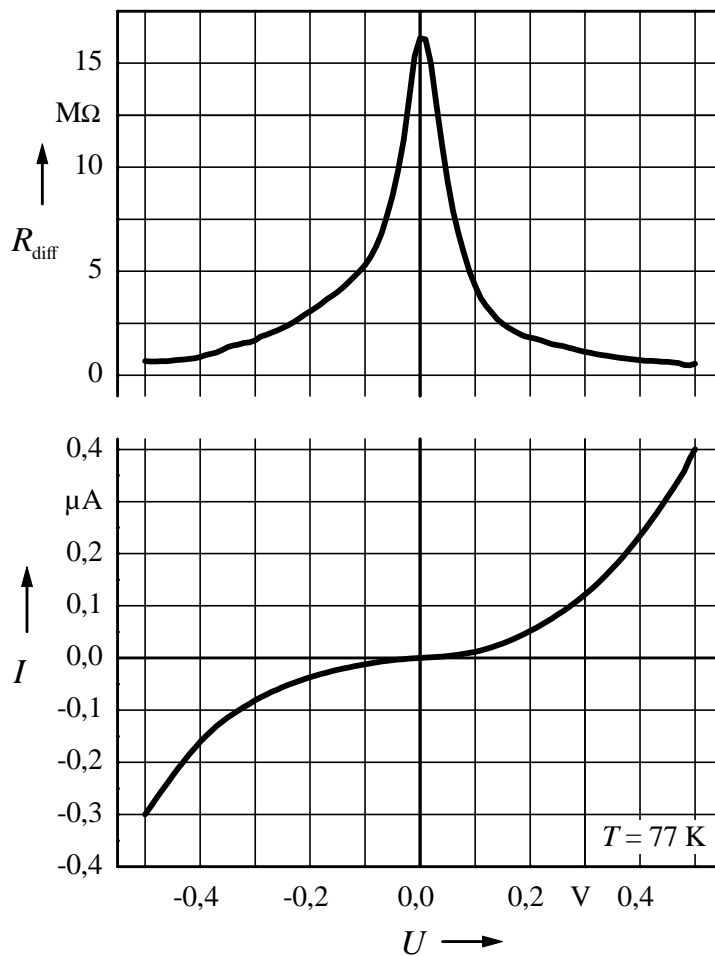
Die bei tieferen Temperaturen ermittelten Strom-Spannung-Charakteristiken haben einen nicht-linearen Verlauf mit teilweise sehr breiten Blockadebereichen. Eine Modulation des Transportes mit der Modulation des Potentials der in der Nähe der Transistorinsel angebrachten Gatter-Elektrode war nicht gegeben.

So zeigt Abbildung 6.24 verschiedene Strom-Spannung-Kennlinien der

**Tabelle 6.9:** Probe TT04<sub>Ti</sub><sup>Ti</sup>.

Probe	TT04 <sub>Ti</sub> <sup>Ti</sup>
Typ	Einzel-tunnel
Materialfolge	Ti/TiO <sub>x</sub> /Ti
Schichtdicken	10 nm / 2 nm / 7 nm + 10 nm Au
Tunnelflächen	jeweils 60 nm × 200 nm
Substrat	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -Membran





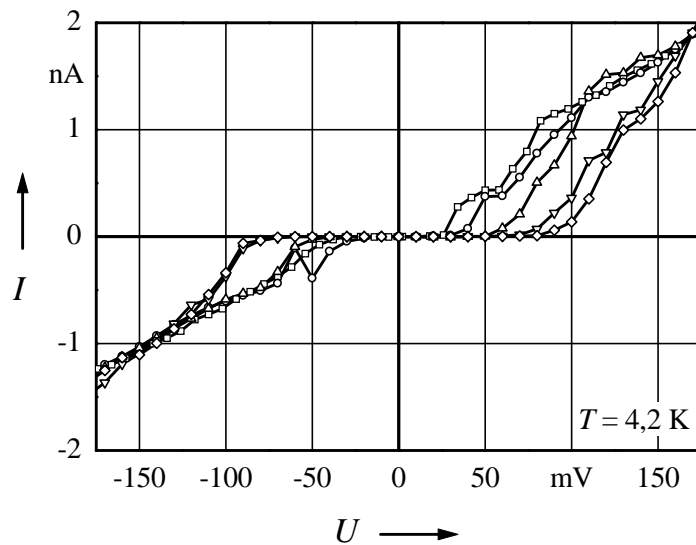
**Abbildung 6.23:** Strom-Spannung-Kennlinie und Verlauf des differentiellen Widerstandes einer Ti/TiO<sub>x</sub>/Ti-Doppeltunnelstruktur bei  $T = 77$  K.

Ti/TiO<sub>x</sub>/Ti-Transistorstruktur TT04<sub>Ti</sub><sup>Ti</sup>, die zu Vergleichszwecken mit einer besonders breiten Insellinie ( $w = 200$  nm) versehen war.

Obwohl bei der Aufnahme der einzelnen Kennlinien jeweils ein bestimmtes Potential an der Gatter-Elektrode eingestellt war und die Kennlinienschar einen dementsprechenden Verlauf andeutet, konnte eine periodische Modulation in der Form eines nachweisbaren Zusammenhangs

$$I(U) \equiv I(U, U_G) \quad (6.2)$$

nicht ermittelt werden. Vielmehr wurden Veränderungen der Strom-Spannung-Kennlinie, nahe den in der genannten Abbildung 6.24 aufgezeigten Ver-



**Abbildung 6.24:** Strom-Spannung-Kennlinien an der Titan-Transistorstruktur bei  $T = 4,2$  K mit Variation des Gatter-Potentials  $U_G$ : (□)  $3,80 \mu\text{V}$ , (○)  $3,81 \mu\text{V}$ , (△)  $3,90 \mu\text{V}$ , (▽)  $3,93 \mu\text{V}$ , (◇)  $4,04 \mu\text{V}$ . Eine periodische Abhängigkeit vom Gatter-Potentials war nicht aufzuzeichnen.

läufe, auch ohne Variation des Gatter-Potentials bemerkt.

In anderen Arbeiten wurden aus dem gleichen Materialsystem mit dem Verfahren der lokalen Oxidation (vgl. Abschnitt 4) ebenfalls Einzelelektronentunnel-Transistoren hergestellt (siehe zum Beispiel Gotoh u. a. 2000a, b). Dort wurde eine regelmäßige Abhängigkeit der Strom-Spannung-Kennlinien von der Gatter-Spannung festgestellt.

Eine mögliche Ursache für das Fehlen dieser Abhängigkeit liegt in den Elektroden der Einzelelektronentunnel-Transistorstruktur. Diese Zuleitungen und die können aufgrund ihrer geringen Linienbreite unterbrochen sein. Die durchgeführte Oxidation nach dem ersten Lithographie-Schritt kann an besonderen Angriffspunkten wie den Korngrenzen weiter in den Metallfilm fortschreiten. Durch eine solche zusätzliche Unterteilung der Zuleitungen können wiederum einzelne Inseln entstehen, die voneinander durch Oxid-Barrieren getrennt sind. Eine Variation des Gatter-Potentials beeinflusst dann auch die Ladungsträger auf diesen Inseln und damit die Modulation der Strom-Spannung-Kennlinien (vergleiche Schöllmann u. a. 2000).

Zur Überprüfung dieser Möglichkeit wurden Untersuchungen an gezielt einzeln hergestellten Drähten durchgeführt, deren Ergebnisse im folgenden Abschnitt dargestellt werden.

## 6 Ergebnisse

## 6.4 Untersuchung dünner Titan-Drähte

Die Ergebnisse der Untersuchungen von Einzelelektronentunnel-Transistorstrukturen aus Titan legten die Vermutung nahe, dass außer in den beabsichtigten Tunnelbarrieren weitere Einschränkungen der Leitungswege vorliegen. So Um diesen Überlegungen nachzugehen, wurden einzelne dünne Drähte aus Titan hergestellt und charakterisiert.

Bei der Herstellung von Titan-Drähten mit Breiten unter 50 nm stellten sich mehrere Probleme. Die Strukturen sollten in dem beschriebenen Verfahren mit dem Raster-Transmissions-Elektronenmikroskop auf Membranen hergestellt. Trotz der angewandten Sicherungsmaßnahmen wurden einige Strukturen bei den einzelnen Prozess-Schritten unbeabsichtigt zerstört. Ein Aussondern dieser defekten Proben gestaltete sich schwierig, weil Aufnahmen mit Elektronenmikroskopen die Proben ebenfalls gefährden konnten (vergleiche Abschnitt 6.1.5). Bei dem Versuch, den elektronischen Transport zu messen, zeigte sich oft ein zu hoher Widerstand, der mit der eingesetzten Messelektronik nicht bestimmt werden konnte. Vielmehr wurde dann auf Isolation erkannt. Bis hin zu den höchsten mit der Messelektronik einstellbaren Spannungen von wenigen Volt wurden kein nachweisbarer Strom detektiert. Das Herangehen mit normalen elektrischen Messmethoden (Multimeter) hatte mehrfach die Zerstörung der Probe zur Folge, wies aber auch elektrische Isolation in der Probe aus.

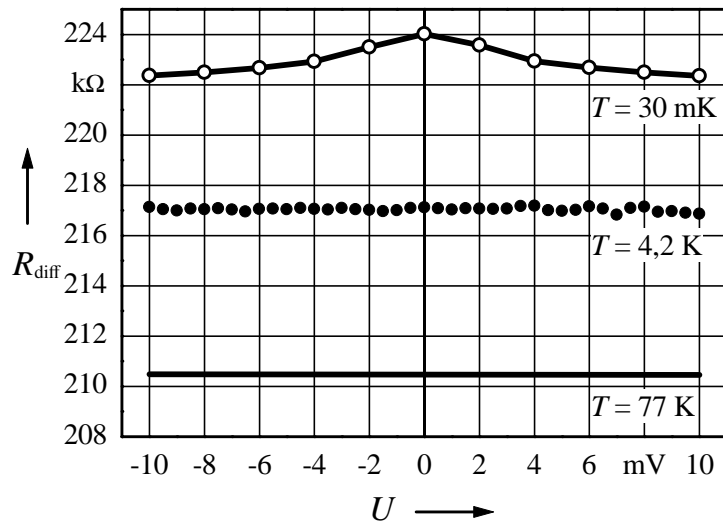
### 6.4.1 Messungen

Für eine minimal  $w = 60$  nm breite Titan-Linie ergab sich bereits eine deutliche Abweichung vom rein Ohmschen Widerstandverhalten. Abbildung 6.25 gibt die Verläufe des differentiellen Widerstandes für verschiedene Temperaturen wieder. Bei  $T = 30$  mK ist deutlich eine Widerstandszunahme bei verschwindenden Spannungen zu erkennen.

### 6.4.2 Charakterisierung

Es ist nun zu überprüfen, ob dieses Phänomen mit Hilfe des Bildes von halbttransparenten Barrieren in dem dünnen Draht erklärt werden kann, wie in Kapitel 2.3.2 vorgestellt (Golubev und Zaikin 2001).

$$R = \frac{R_0}{1 - a \ln [1 + (V_0/V)^2]} \quad (6.3)$$



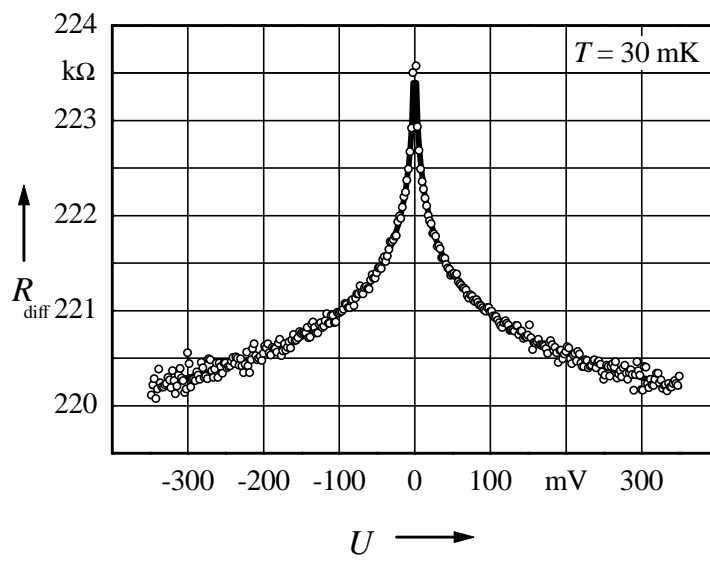
**Abbildung 6.25:** Differentieller Widerstand von Titan in Abhängigkeit von der *bi-as*-Spannung bei verschiedenen Temperaturen. Mit steigendem Widerstand von Unten nach Oben  $T = 77$  K ( $\text{—}$ ),  $T = 4,2$  K ( $\bullet$ ) und  $T = 30$  mK ( $\circ$ ).

In Abbildung 6.26 sind die Parameter  $a = 0,00137$ ,  $V_0 = 6,22$  V und  $R_0 = 218$  kΩ.

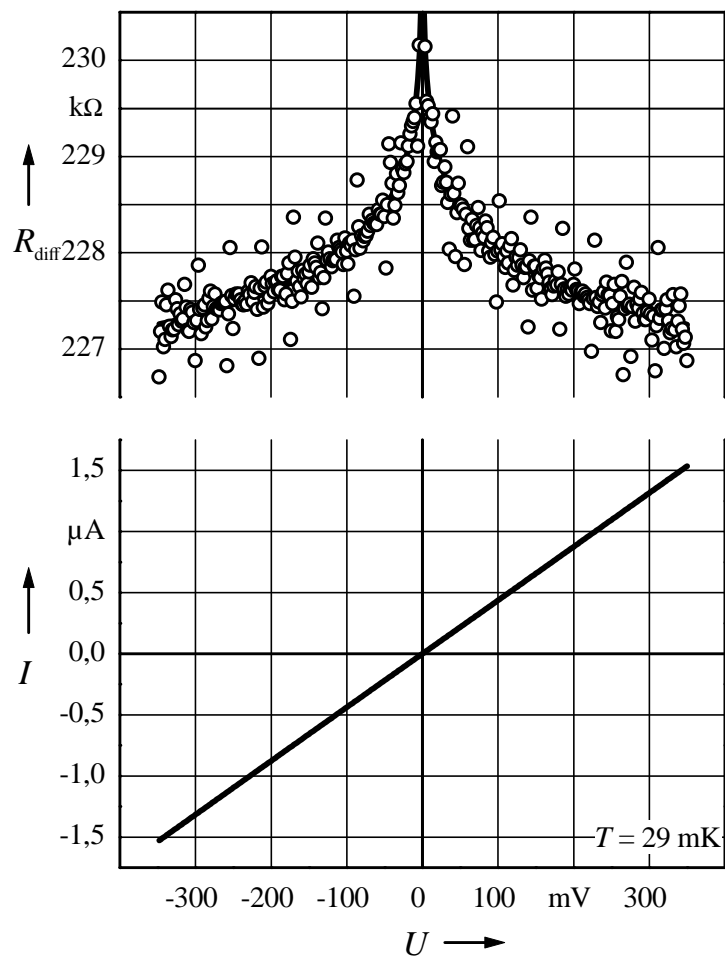
In Abbildung 6.27 sind die Parameter  $a = 0,00136$ ,  $V_0 = 4,34$  V und  $R_0 = 225$  kΩ. Es ergeben sich jeweils Werte für die Unterdrückung der Leitfähigkeit im Bereich unterhalb  $\beta \approx 0,04$ , also deutlich entfernt vom Zustand der einzelnen Tunnelbarriere.

Die untersuchten, einige zehn Nanometer breiten Titan-Drähte besitzen auch bei Ihrer geringen Ausdehnung möglicherweise eben nicht die Eigenschaft, eine rein zweidimensionale Aneinanderreihung von Tunnelkontakte darzustellen.





**Abbildung 6.26:** Aufgetragen ist der differentielle Widerstand des Titan-Drahtes ( $\circ$ ) gegen die Spannung bei  $T = 30$   $\text{mK}$ . Die durchgezogene Linie ( $\text{—}$ ) gibt den Fit gemäß Gleichung 6.3 wieder.



**Abbildung 6.27:** Unten: Strom-Spannung-Kennlinie des Titan-Drahtes bei  $T = 29$  mK. Oben: Aufgetragen ist der differentielle Widerstand ( $\circ$ ) gegen die Spannung. Die durchgezogene Linie ( $\text{—}$ ) gibt den Fit gemäß Gleichung 6.3 wieder.

## 6.5 Charakterisierung dünner Titan-Filme

Massive Titan-Proben werden bei tiefen Temperaturen supraleitend. Dieses Phänomen konnte in den untersuchten dünnen Titan-Drähten nicht nachgewiesen werden. Zur Prüfung, ob das am verwendeten Material lag oder von den lateralen Abmessungen herrühren konnte, wurden zusätzlich großflächige Titan-Filme in der gleichen Weise wie die Draht-Proben hergestellt und untersucht.

Anhand dieser Film-Proben wurde zugleich nachgewiesen, dass die charakteristischen Verläufe des differentiellen Widerstandes der dünnen Drähte in breiten Filmen erwartungsgemäß nicht zu erkennen sind.

### 6.5.1 Herstellung

Tabelle 6.10 zeigt die Probandaten des dünnen Titan-Filmes  $\text{TX05}_{\text{Ti}}^{\text{Ox}}$ , der für die Messungen verwendet wurde. Die Herstellung erfolgte nach den gleichen Verfahren wie bei den Nanostrukturen. Lediglich auf den Lithographie-Schritt wurde verzichtet, weil hier keine Tunnelbarrieren-Eigenschaften untersucht werden sollten.

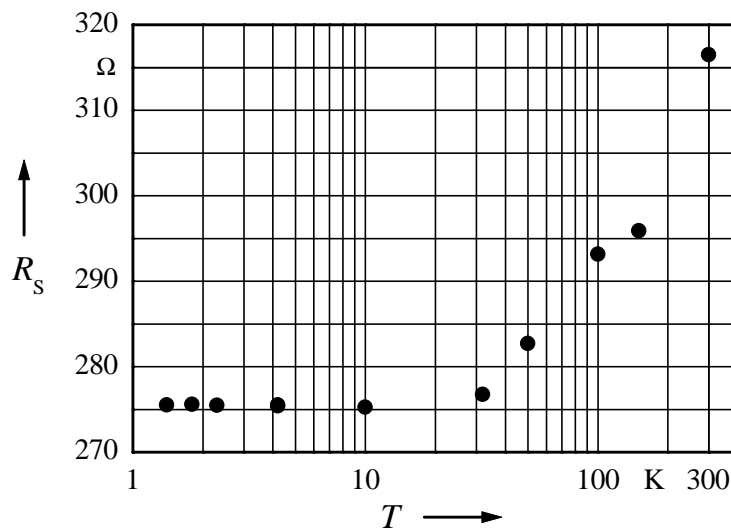
### 6.5.2 Widerstandsverhalten

Der Flächenwiderstand des Titan-Filmes wurde in dem beschriebenen Durchfluss-Kryostaten bei verschiedenen Temperaturen zwischen 1,5 K und Raumtemperatur bestimmt.

Abbildung 6.28 zeigt die Temperaturabhängigkeit des Schichtwiderstandes. Der Verlauf der Widerstandswerte steht in Übereinstimmung mit dem Verlauf des spezifischen Widerstandes für massive Titan-Proben (Dyos und Farrell 1992, und Quellen darin).

**Tabelle 6.10:** Probe  $\text{TX05}_{\text{Ti}}^{\text{Ox}}$ .

Probe	$\text{TX05}_{\text{Ti}}^{\text{Ox}}$
Typ	dünner Film
Materialfolge	Ti/TiO <sub>x</sub>
Schichtdicken	20 nm / 2 nm
Abmessungen	4 mm × 4 mm
Substrat	Si/SiO <sub>2</sub> -Wafer



**Abbildung 6.28:** Temperaturabhängigkeit des Schichtwiderstandes. Widerstand pro Quadrat des an der Oberfläche oxidierten dünnen Titan-Filmes  $\text{TX05}_{\text{Ti}}^{\text{ox}}$  ( $t = 20 \text{ nm}$ ) in Abhängigkeit von der Temperatur (logarithmische Auftragung).

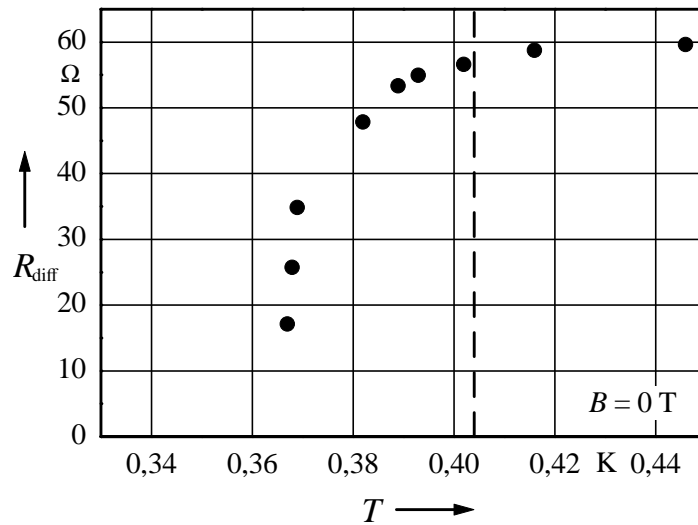
### 6.5.3 Kritische Temperatur

In dem großflächigen, dünnen Titan-Film konnte der Übergang zur Supraleitung nachgewiesen werden. Abbildung 6.29 zeigt den Widerstand bei verschiedenen Temperaturen. Die einzelnen Messpunkte geben die Steigung der linearen Strom-Spannung-Kennlinien an, die in einzelnen Messungen bei den verschiedenen Temperaturen aufgenommen wurden. Die verwendete Messtechnik war jedoch nicht dazu ausgelegt, Widerstände unterhalb von  $10 \text{ }\Omega$  zu messen.

Die Übergangstemperatur liegt nach diesen Messungen in dem dünnen Film mit  $T_c = 0,37 \text{ K}$  etwa 10 % unterhalb der Sprungtemperatur des massiven Materials.

Während in vielen Supraleitern ein Ansteigen der kritischen Temperatur für dünne Filme festgestellt wird (zum Beispiel Aluminium, Indium), zeigt sich teilweise auch eine Verringerung der Sprungtemperatur mit kleiner werdender Filmdicke (zum Beispiel Zinn: Hunt und Mercereau 1967). Die Veränderung der Sprungtemperatur ist eng mit der genauen Struktur des dünnen Filmes verknüpft und von der Depositionsmethode und der Temperatur bei der Herstellung abhängig (Chopra 1969).

Diese Eigenschaften können auch zur Unterdrückung der Supraleitung in



**Abbildung 6.29:** Übergang des dünnen Titan-Filmes TX05-Ti<sup>0x</sup> zur Supraleitung bei  $T_c = 0,37$  K. Die Übergangstemperatur von reinem Titan ist als gestrichelte Linie angedeutet.

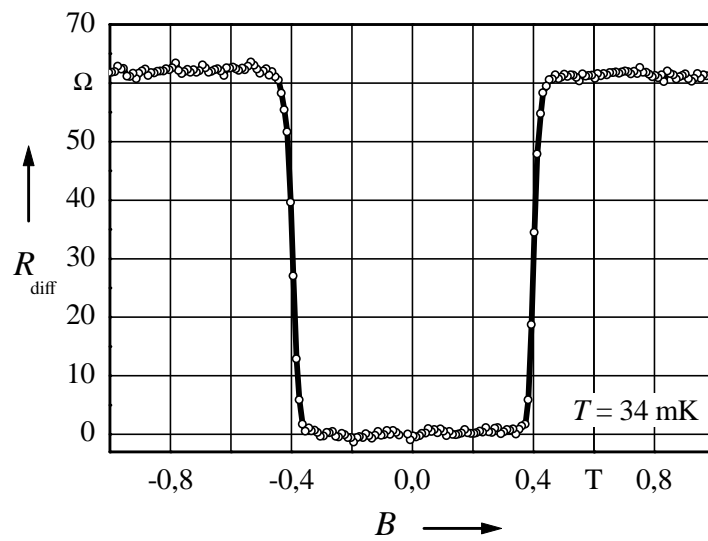
den hergestellten dünnen Titan-Strukturen führen.

#### 6.5.4 Kritische Feldstärke

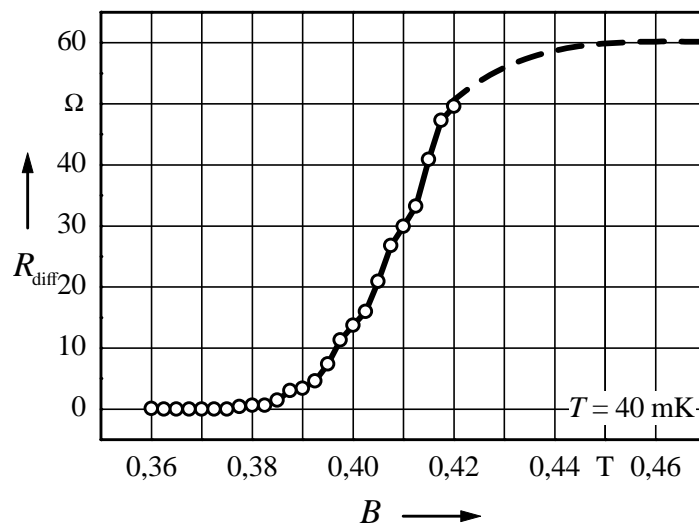
Um die Supraleitung in Titan-Proben während der Messungen vollständig zu unterdrücken, konnte in den Kryostaten-Systemen am jeweiligen Probenort ein magnetisches Feld angelegt werden. Die notwendige kritische Feldstärke wurde in Messungen an dem dünnen Titan-Film ermittelt.

Abbildung 6.30 zeigt die Magnetfeldabhängigkeit des Widerstandes bei einer Temperatur von 34 mK. Diese Daten wurden direkt gemessen, das heisst es wurde die gemessene Stromstärke bei gleichbleibender Mess-Spannung unter kontinuierlicher Änderung des Magnetfeldes ermittelt. Das kritische Feld liegt bei  $B_C = 0,4$  T. Zur genaueren Messung des differentiellen Widerstandes bei verschiedenen Feldstärken wurden zusätzlich mehrere Strom-Spannung-Kennlinien aufgenommen. Die aus der Steigung der linearen Strom-Spannung-Kennlinien ermittelten Widerstandswerte sind in Abbildung 6.31 aufgetragen. Hier ergibt sich der genauere Wert von  $B_C = 0,41$  T.

Bei den Messungen unter einem Magnetfeld der Stärke  $B = 1$  T war die Supraleitung in den Titan-Proben also stets vollständig unterdrückt.



**Abbildung 6.30:** Kritisches Feld des Titan-Filmes. Widerstand des an der Oberfläche oxidierten dünnen Titan-Filmes  $\text{TX05}_{\text{Ti}}^{\text{ox}}$  ( $t = 20$  nm) bei tiefer Temperatur ( $T = 34$  mK) in Abhängigkeit vom Magnetfeld ( $B \perp$  Film).



**Abbildung 6.31:** Bestimmung des kritischen Feldes des dünnen Titan-Filmes  $\text{TX05}_{\text{Ti}}^{\text{ox}}$  ( $t = 20$  nm) aus einzelnen Spannung-Strom-Kennlinien ( $\circ$ ). Die gestrichelte Linie deutet den weiteren Verlauf der Widerstandskurve an.

## 7 Zusammenfassung

Vor dem Hintergrund der fortschreitenden Erhöhung der Integrationsdichte von elektronischen Bauelementen in der Halbleiterindustrie und der damit verbundenen Verkleinerung der einzelnen Elemente, sowie mit dem Ziel, die besonderen physikalischen Phänomene in derartigen Strukturen weiter zu untersuchen und auftretende Quantisierungseffekte nutzbar zu machen, beschäftigen sich Forschungsgruppen weltweit eingehend mit der Verbesserung der Methoden zur Herstellung und zur Untersuchung von Nanostrukturen und mit der Suche nach geeigneten Materialien für solche Bauelemente.

Mit der vorliegenden Arbeit konnten die Erkenntnisse über die Möglichkeiten zur Herstellung von metallischen Dünnschicht-Strukturen mit lateralen Ausdehnungen von nur wenigen Nanometern, über die Vorgehensweise zur Untersuchung ihrer elektronischen Eigenschaften, über Unterschiede zu den Eigenschaften großflächiger dünner Filme und über Erscheinungen im elektrischen Leitungsverhalten von Nanodrähten erweitert werden.

Dazu wurden mit Mitteln der Elektronenstrahl-Lithographie auf verschiedenen Substraten (Silicium/Siliciumoxid-Wafer und insbesondere Siliciumnitrid-Membran) metallische Strukturen aus Chrom und Titan hergestellt, deren Abmessungen von wenigen Nanometern mit dem gewählten Verfahren des direkten Schreibens der gewünschten Muster in organische Elektronenstrahl-Lacke weitestgehend frei vorgegeben werden konnten. Es wurden Verfahren verfeinert, um die so herstellbaren kleinsten Strukturen für die elektronische Untersuchung mit der notwendigen höheren Genauigkeit an umgebende Leiterbahnen anzuschließen. Dabei wurde der hohen Empfindlichkeit der hergestellten Nanostrukturen gegen (ungewollte) elektrische Ströme durch zusätzlich eingeführte Kurzschluss-Leiterbahnen Rechnung getragen. Auf diese Weise konnten gezielt – und reproduzierbar – metallische Strukturen mit Linienbreiten unterhalb von  $w = 15$  nm hergestellt werden.

In der angewendeten Mehrlagen-Technologie wurden so aus den Materialien Chrom und Titan elektronische Tunnelstrukturen hergestellt. Als nicht-

leitende Barriere zwischen den metallischen Elektroden wurde das Eigenoxid der Materialien verwendet, dessen Entstehung und dessen elektrische Eigenschaften zugleich auch Gegenstand der weiteren Untersuchungen waren. Neben der elektronischen Untersuchung der so hergestellten Einzeltunnel- und Doppeltunnel-Strukturen – letztere in der Anordnung eines Einzelelektronentunnel-Transistors – wurden wegen der festgestellten Besonderheiten im elektronischen Transport zusätzlich dünne Drähte aus den verwendeten Materialien in die Messungen aufgenommen. Zum Vergleich der gewonnenen Daten aus den Messungen an lateral eingeschränkten Strukturen wurden darüber hinaus auch die Eigenschaften großflächiger dünner Schichten bestimmt.



# Literaturverzeichnis

**Ahlskog u. a. 1999** AHLKOG, M. ; SEYNAEVE, E. ; VULLERS, R. J. M. ;  
HAESSENDONCK, C. van: A microdeposition technique for carbon nanotubes  
based on electron beam lithography. In: *Journal of Applied Physics* 85  
(1999), Nr. 12, S. 8432–8435

**Anghel und Manninen 1999** ANGHEL, D. V. ; MANNINEN, M.: Behaviour  
of the phonon gas in restricted geometries at low temperatures. In:  
*Physical Review B* 59 (1999), Nr. 15, S. 9854–9857

**Averin und Likharev 1991** AVERIN, D. V. ; LIKHAREV, K. K.: *Single-  
Electronics*. S. 176–177. In: ALTSHULER, B. L. (Hrsg.) ; LEE, P. A. (Hrsg.) ;  
WEBB, R. A. (Hrsg.): *Mesoscopic Phenomena in Solids*. Amsterdam :  
Elsevier, 1991

**Bockrath u. a. 1997** BOCKRATH, M. ; COBDEN, D. H. ; MCEUEN, P. L. ;  
CHOPRA, N. G. ; ZETTL, A. ; THESS, A. ; SMALLEY, R. E.: Single-Electron  
Transport in Ropes of Carbon Nanotubes. In: *Science* 275 (1997),  
S. 1922–1925

**von Campenhausen 2000** CAMPENHAUSEN, Aurel von: *Herstellung und  
Charakterisierung von Einzelelektronen-Transistoren aus Halbleiter-He-  
terostrukturen*. Göttingen : Cuvillier, 2000. – 111 S. – Zugl.: Braun-  
schweig, Technische Universität, Dissertation, 2000. – ISBN 3-89712-  
820-9

**Cerrina 2000** CERRINA, F.: X-ray imaging: Applications to patterning and  
lithography. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 33 (2000), Nr. 12,  
S. R103–R116

**Chopra 1969** CHOPRA, Kasturi L.: *Thin Film Phenomena*. New York :  
McGraw-Hill, 1969

- Devoret und Glatti 1998** DEVORET, M. ; GLATTI, C.: Single-Electron Transistors. In: *Physics World* 11 (1998), Nr. 9, S. 29–33
- Dolan 1977** DOLAN, G. J.: In: *Applied Physics Letters* 31 (1977), 337 S
- Dyos und Farrell 1992** DYOS, G. T. (Hrsg.) ; FARRELL, T. (Hrsg.): *IEE Materials and Devices*. Bd. 10: *Electrical Resistivity Handbook*. London : Peter Peregrinus, 1992. – ISBN 0-86341-266-1
- Forro u. a. 1994** FORRO, L. ; CHAUVET, O. ; EMIN, D. ; ZUPPIROLI, L. ; BERGER, H. ; LÉVY, F.: High mobility *n*-type charge carriers in large single crystals of anatase (TiO<sub>2</sub>). In: *Journal of Applied Physics* 75 (1994), Nr. 1, S. 633–635
- Fowler und Nordheim 1928** FOWLER, R. H. ; NORDHEIM, L.: In: *Proc. R. Soc. London Ser. A* 119 (1928), 173 S
- Ganteför 1998** GANTEFÖR, G.: Photolektronenspektroskopie an massenseparierten Clustern. In: (IFF29 1998)
- Gmelin 1963** GMELIN-INSTITUT FÜR ANORGANISCHE CHEMIE UND GRENZGEBIETE (Hrsg.): *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*. Bd. „Chrom“, Tl. A–B. 8. Aufl. Weinheim/Bergstrasse : Verlag Chemie, 1963
- Golubev und Zaikin 2001** GOLUBEV, D. S. ; ZAIKIN, A. D.: Coulomb Interaction and Quantum Transport through a Coherent Scatterer. In: *Physical Review Letters* 86 (2001), Nr. 21, S. 4887–4890
- Goodson und Ju 1999** GOODSON, K. E. ; JU, Y. S.: Heat conduction in novel electronic films. In: *Annual Review of Materials Science* 29 (1999), S. 261–293
- Gotoh u. a. 2000a** GOTOH, Y. ; MATSUMOTO, K. ; BUBANJA, V. ; VAZQUEZ, F. ; MAEDA, T. ; HARRIS, J. S.: Experimental and Simulated Results of Room Temperature Single Electron Transistor Formed by Atomic Force Microscopy Nano-Oxidation Process. In: *Japanese Journal of Applied Physics* 39 (2000), Nr. 4B, S. 2334–2337. – Teil 1
- Gotoh u. a. 2000b** GOTOH, Y. ; MATSUMOTO, K. ; MAEDA, T. ; COOPER, E. B. ; MANALIS, S. R. ; FANG, H. ; MINNE, S. C. ; HUNT, T. ; DAI, H. ; HARRIS, J. ; QUATE, C. F.: Experimental and theoretical results of room-temperature single-electron transistor formed by the atomic force microscope nano-

- oxidation process. In: *Journal of Vacuum Science and Technology A* 18 (2000), Nr. 4, S. 1321–1325
- Grabert und Devoret 1992** GRABERT, H. (Hrsg.) ; DEVORET, M. H. (Hrsg.) ; North Atlantic Treaty Organization (Veranst.): *Single Charge Tunneling: Coulomb Blockade Phenomena in Nanostructures*. New York : Plenum, 1992. (Advanced Studies Institute Series B: Physics 294)
- Grabert und Devoret 1994** GRABERT, H. ; DEVORET, M. H.: Einzel-ladungsphänomene in metallischen Nanostrukturen. In: *Physikalische Blätter* 50 (1994), Nr. 3, S. 229
- von Heimendahl 1970** HEIMENDAHL, M. von: *Werkstoffkunde*. Bd. 1: *Einführung in die Elektronenmikroskopie*. Braunschweig : Vieweg, 1970
- Hinze 1998** HINZE, Peter: Elektronenstrahlolithographie mit dem Transmissions-Elektronenmikroskop Philips CM 200 FEG / Physikalisch-Technische Bundesanstalt. Braunschweig, 1998. – Laborbericht
- Hunt und Mercereau 1967** HUNT, T. K. ; MERCEREAU, J. E.: Quantum Phase Correlation in Small Superconductors. In: *Physical Review Letters* 18 (1967), Nr. 14, S. 551–553
- IFF29 1998** FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH (Hrsg.): *Physik der Nanostrukturen*. Jülich : Forschungszentrum, Zentralbibliothek, 1998. (Ferienkurs des Instituts für Festkörperforschung 29). – ISBN 3-89336-217-7
- Irmer u. a. 1997** IRMER, B. ; KEHRLE, M. ; LORENZ, H. ; KOTTHAUS, J. P.: Fabrication of Ti/TiO<sub>x</sub> tunneling barriers by tapping mode atomic force microscopy induced local oxidation. In: *Applied Physics Letters* 71 (1997), Nr. 12, S. 1733–1735
- Jacobs und Verhoeven 1986** JACOBS, J. W. M. ; VERHOEVEN, J. F. C. M.: Specimen preparation technique for high resolution transmission electron microscopy studies on model supported metal catalysts. In: *Journal of Microscopy* 143 (1986), Nr. 1, S. 103–116
- Jortner und Ratner 1997** JORTNER, J. (Hrsg.) ; RATNER, M. (Hrsg.): *Molecular Electronics*. Bd. 1. Oxford : Blackwell Science, 1997
- Korotkov 1997** KOROTKOV, A. N.: Coulomb Blockade and Digital Single-Electron Devices. In: (Jortner und Ratner 1997), Kap. 4, S. 157

- Krupenin u. a. 1998** KRUPENIN, V. A. ; PRESNOV, D. E. ; SAVVATEEV, M. N. ; SCHERER, H. ; ZORIN, A. B. ; NIEMEYER, J.: Noise in Al single electron transistors of stacked design. In: *Journal of Applied Physics* 84 (1998), Nr. 6, S. 3212–3215
- Likharev 1999** LIKHAREV, K. K.: Single-Electron Devices and Their Applications. In: *Proceedings of the IEEE* Bd. 87 No. 4, IEEE, 1999, S. 606–632
- Lotkhov 2001** LOTKHOV, Sergey: *Probe SL\_153\_3*. 2001. – persönliche Mitteilung
- Lounasmaa 1974** LOUNASMAA, O. V.: *Experimental Principles and Methods Below 1 K*. London : Academic, 1974. – ISBN 0-12-455950-6
- Lu u. a. 1998** LU, J. G. ; HERGENROTHER, J. M. ; TINKHAM, M.: Effect of Island Length on the Coulomb Modulation in Single-Electron Transistors. In: *Physical Review B* 57 (1998), Nr. 8, S. 4591
- Martinis und Nahum 1993** MARTINIS, J. M. ; NAHUM, M.: Effect of environmental noise on the accuracy of Coulomb-blockade devices. In: *Physical Review B* 48 (1993), Nr. 24, S. 18316–18319
- MelARI 1999** MICROELECTRONICS ADVANCED RESEARCH INITIATIVE (Hrsg.): *Nanoelectrics Roadmap*. 1999
- Menge 1967** MENGE, Hermann: *Menge-Güthling: Langenscheidts Großwörterbuch der griechischen und deutschen Sprache*. 20. Aufl. Berlin : Langenscheidt, 1967
- Nazarov 1999** NAZAROV, Y. V.: Coulomb Blockade without Tunnel Junctions. In: *Physical Review Letters* 82 (1999), Nr. 6, S. 1245–1248
- Neeb 1998** NEEB, M.: Cluster: Einführung, Synthese und Schalenmodelle. In: (IFF29 1998)
- Niemeyer 1974** NIEMEYER, J.: In: *PTB-Mitteilungen* 84 (1974), 251 S
- van der Pauw 1958** PAUW, L. J. van der: A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape. In: *Philips Research Reports* 13 (1958), Nr. 1, S. 1–9. – Hrsg.: Research Laboratory of N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven

- Pobell 1992** POBELL, F.: *Matter and methods at low temperatures*. Berlin : Springer, 1992
- Pollack und Morris 1964** POLLACK, S. R. ; MORRIS, C. E.: Electron Tunneling through Assymetric Films of Thermally Grown Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. In: *Journal of Applied Physics* 35 (1964), Nr. 5, S. 1503–1512
- Schabowska und Szczeklik 1981** SCHABOWSKA, E. ; SZCZEKLIK, J.: Electrical conduction in MIM sandwich structures with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> insulating layers. In: *Thin Solid Films* 75 (1981), S. 177–180
- Scherer u. a. 1999** SCHERER, H. ; WEIMANN, T. ; HINZE, P. ; SAMWER, B. W. ; ZORIN, A. B. ; NIEMEYER, J.: Characterization of all-chromium tunnel junctions and single-electron tunneling devices fabricated by direct-writing multilayer technique. In: *Journal of Applied Physics* 86 (1999), Nr. 12, S. 6956–6964
- Scherer u. a. 2000a** SCHERER, H. ; WEIMANN, T. ; HINZE, P. ; SAMWER, B. W. ; ZORIN, A. B. ; NIEMEYER, J.: All-chromium single-electron tunneling devices fabricated by direct-writing multilayer technique. In: *Physica B* 284–288 (2000), S. 1806–1807
- Scherer u. a. 2000b** SCHERER, H. ; WEIMANN, T. ; LOTKHOV, S. V. ; DOLATA, R. ; HINZE, P. ; SAMWER, B. W. ; ZANGERLE, H. ; ZORIN, A. B. ; NIEMEYER, J. ; KRUPENIN, V. A. ; PRESNOV, D. E. ; SAVVATEEV, M. N. ; PHYSIKALISCH-TECHNISCHE BUNDESANSTALT (Hrsg.): *Einzelelektronentunneln: Mehrlagentechologie für metallische Nanostrukturen*. Bremerhaven : Wirtschaftsverlag NW, 2000 (PTB-Bericht Elektrizität 70). – 76 S. – ISBN 3-89701-621-4
- Scherer u. a. 1998** SCHERER, H. ; WEIMANN, T. ; WOLF, H. ; ZORIN, A. B. ; KRUPENIN, V. A. ; NIEMEYER, J. ; PHYSIKALISCH-TECHNISCHE BUNDESANSTALT (Hrsg.): *Tunnelung von Einzelelektronen in metallischen Strukturen*. Bremerhaven : Wirtschaftsverlag NW, 1998 (PTB-Bericht Elektrizität 59). – 79 S. – ISBN 3-89701-209-X
- Schöllmann u. a. 2000** SCHÖLLMANN, V. ; JOHANSSON, J. ; ANDERSSON, K. ; HAVILAND, D. B.: Coulomb blockade effects in anodically oxidized titanium wires. In: *Journal of Applied Physics* 88 (2000), Nr. 11, S. 6549–6553

- Simmons 1963a** SIMMONS, John G.: Electric Tunnel Effect between Dissimilar Electrodes Separated by a Thin Insulating Film. In: *Journal of Applied Physics* 34 (1963), Nr. 9, S. 2581–2591
- Simmons 1963b** SIMMONS, John G.: Generalized Formula for the Electric Tunnel Effect between Similar Electrodes Separated by a Thin Insulating Film. In: *Journal of Applied Physics* 34 (1963), Nr. 6, S. 1793–1803
- Thorwarth u. a. 2001** THORWARTH, G. ; MÄNDL, S. ; RAUSCHENBACH, B.: Rutil formation and oxygen diffusion in oxygen PIII-treated titanium. In: *Surface and Coating Technology* 136 (2001), S. 236–240
- Vangrunderbeek u. a. 1989** VANGRUNDERBEEK, J. ; HAESENDONCK, C. van ; BRUYNSERAEDE, Y.: Electron localization and superconducting fluctuations in quasi-two-dimensional Ti films. In: *Physical Review B* 40 (1989), Nr. 11, S. 7594–7600
- Weimann u. a. 1997** WEIMANN, T. ; WOLF, H. ; SCHERER, H. ; NIEMEYER, J. ; KRUPENIN, V. A.: Metallic Single Electron Devices Fabricated Using a Multilayer Technique. In: *Applied Physics Letters* 71 (1997), Nr. 5, S. 713–715
- Ziman 1992** ZIMAN, John M. ; RENNERT, P. (Hrsg.): *Prinzipien der Festkörpertheorie*. 2. Aufl. Frankfurt am Main : Deutsch, 1992. – dt. Übers.. – ISBN 3-8171-1255-6
- Zorin 1995** ZORIN, A. B.: The thermocoax cable as the microwave frequency filter for single electron circuits. In: *Review of Scientific Instruments* 66 (1995), Nr. 8, S. 4296–4300
- Zorin u. a. 2000** ZORIN, A. B. ; LOTKHOV, S. V. ; ZANGERLE, H. ; NIEMEYER, J.: Coulomb blockade and cotunneling in single electron circuits with on-chip resistors: Towards the implementation of the R pump. In: *Journal of Applied Physics* 88 (2000), Nr. 5, S. 2665–2670

# Versicherung

Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit – einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen –, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; dass diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; dass sie – abgesehen von unten angegebenen Teilpublikationen – noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, dass ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluss des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde.

Die Bestimmungen der Promotionsordnung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität zu Köln sind mir bekannt.

Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Prof. Dr. Rudolf Gross betreut worden.

# Teilveröffentlichungen

Teile der in dieser Arbeit dargelegten Ergebnisse sind bereits in folgenden Veröffentlichungen angeführt worden.

1. SCHERER, H. ; WEIMANN, T. ; HINZE, P. ; SAMWER, B. W. ; ZORIN, A. B. ; NIEMEYER, J.: Characterization of all-chromium tunnel junctions and single-electron tunneling devices fabricated by direct-writing multilayer technique. In: *Journal of Applied Physics* 86 (1999), Nr. 12, S. 6956–6964
2. SCHERER, H. ; WEIMANN, T. ; HINZE, P. ; SAMWER, B. W. ; ZORIN, A. B. ; NIEMEYER, J.: All-chromium single-electron tunneling devices fabricated by direct-writing multilayer technique. In: *Physica B* 284–288 (2000), S. 1806–1807
3. SCHERER, H. ; WEIMANN, T. ; LOTKHOV, S. V. ; DOLATA, R. ; HINZE, P. ; SAMWER, B. W. ; ZANGERLE, H. ; ZORIN, A. B. ; NIEMEYER, J. ; KRUPENIN, V. A. ; PRESNOV, D. E. ; SAVVATEEV, M. N. ; PHYSIKALISCH-TECHNISCHE BUNDESANSTALT (Hrsg.): *Einzelelektronentunneln: Mehr-lagentechnologie für metallische Nanostrukturen*. Bremerhaven : Wirtschaftsverlag NW, 2000 (PTB-Bericht Elektrizität 70). – 76 S. – ISBN 3-89701-621-4

Außerdem wurden Teilergebnisse in folgenden Beiträgen vorgetragen.

1. SAMWER, B. W. ; WEIMANN, T. ; HINZE, P. ; SCHERER, H. ; ZORIN, A. B. ; NIEMEYER, J.: Nanometer-scale metallic single-electron tunneling devices fabricated by multilayer-technique using the scanning transmission electron microscope. Konferenzbeitrag: *Quantum Mesoscopic Phenomena and Mesoscopic Devices in Mircoelectronics (Ankara / Antalya 1999)*. Ankara : Bilkent Üniversitesi Fen Fakültesi, 1999



2. SAMWER, B. W. ; SCHERER, H. ; WEIMANN, T. ; HINZE, P. ; ZORIN, A. B. ; NIEMEYER, J.: Herstellung und Charakterisierung von metallischen Nano-Tunnelstrukturen. Konferenzbeitrag: *Kryoelektronische Bauelemente 2000*. Erlangen : Universität Erlangen-Nürnberg, 2000

# Danksagung

Für die gewährte Unterstützung bedanke ich mich recht herzlich bei den Berichterstattern Rudolf Gross, Hans Micklitz und Jürgen Niemeyer sowie dem Vorsitzenden der Prüfungskommission Ladislav Bohatý; bei Harald Kiespel, Dieter Kölle, Achim Marx, Hansjörg Scherer, Alexander Zorin, Hans Bachmaier, Ernst Otto Göbel, Henning Wolf, Mohsen Abd-Elmeguid, Thomas Weimann und Peter Hinze sowie allen anderen Mitarbeitern der Fachlabore und der PTB für Anleitung, Hilfe und Unterhaltung.

Innigster Dank gilt meiner Angetrauten Evelyn Samwer für ihren wohlwollenden Beistand und ihr geduldiges Drängen.

Ich danke den Mitdissertanten Thomas Kemen, Aurel von Campenhause, Georg Bastian, Jens Ebbecke, Lars Gottwald, Martin Blöcker und Sergey Lotkhov für Hilfe und Spaß, und den Organisatoren Cristiano Cognolato, Carola Hoffmeister, Peter Würdemann und Joachim Vogel.

Für die Unterstützung und den Zuspruch bedanke ich mich bei der Künstlerin Uta Samwer und dem Alt-Philologen Joachim Lucius. Jill und Tom Samwer gebührt Dank auch für die stets freundliche Aufnahme bei den Dienstgeschäften in Köln.

## **Kurzzusammenfassung**

Vor dem Hintergrund fortschreitender Miniaturisierung und Integration in der Mikroelektronik und den Anforderungen der Nanoelektronik befasst sich diese Arbeit mit der Herstellung und Charakterisierung metallischer Nano-Strukturen. Mittels Elektronenstrahl-Lithographie in einem weiter optimierten Mehrlagenprozess mit organischen Lacken werden direkt entworfene Dünnschicht-Strukturen mit gezielt verringerten lateralen Abmessungen von nur wenigen Nanometern kontrolliert hergestellt. Die Metalle Chrom und Titan werden in der Anordnung dünner Nanodrähte untersucht und es ergeben sich weitergehende Erkenntnisse zu den Struktureigenschaften. Im Aufbau von Elektronen-Tunnelstrukturen werden die Eigenoxide der Metalle als Barrierenmaterial verwendet. Die elektrischen Eigenschaften vor allem bei tiefen Temperaturen im Bereich bis 30 mK werden untersucht und mit Modellen verglichen.

## ***Abstract***

Against the background of proceeding miniaturization and integration in microelectronics and the requirements of nano-electronics this work is concerned with the production and characterisation of metallic nano-structures. By means of electron beam lithography in a further optimized multilayer process with organic resists, directly designed thin film structures with reduced lateral dimensions of only a few nanometers are fabricated. The metals chrome and titanium are examined in the arrangement of thin nano-wires and advanced structure properties are inferred. In the arrangement of electron-tunneling structures the self-oxides of the metals are used as barrier material. The electrical characteristics particularly at low temperatures down to 30 mK are examined and compared with models.