

Elektromigrationsinduzierte Ag Nanokontakte für Molekulare Elektronik

Diplomarbeit

von

Jędrzej Schmeidel
geb. am 17.08.1981

UNIVERSITÄT HANNOVER

INSTITUT FÜR FESTKÖRPERPHYSIK

2006

Hannover, den 16. Mai 2006

Hermit versichere ich, dass ich diese Arbeit selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe.

Jędrzej Schmeidel

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
2	Theorie der Elektromigration	7
2.1	Wind-Force und Direct-Force	8
2.1.1	Direct-Force	9
2.1.2	Wind-Force	9
2.2	Netto-Kraft	10
2.3	Thermischer Einfluss	11
2.3.1	Joule'sche Wärme	11
2.3.2	Diffusion	11
2.3.3	Thermomigration	12
2.4	Current Crowding	13
2.5	Oberflächenspannung	14
3	Elektronenstrahlolithographie (EBL)	15
3.1	Aufspinnen (Spin-on)	16
3.2	Belichtung	18
3.3	Entwicklung	22
3.4	Materialdeposition	24
3.5	Lift-Off	25
4	Experimentelle Methoden	27
4.1	Vakuum	27
4.1.1	Vakuumbereiche	27
4.2	Rasterelektronenmikroskop - SEM	28
4.2.1	Elektronenquelle	30
4.2.2	Elektromagnetische Linsen	31
4.2.3	Wechselwirkung mit dem Substrat	32
4.3	Rastersondenmikroskopie	33
4.3.1	Das Rasterkraftmikroskop - AFM	33
4.3.2	Das Rastertunnelmikroskop - STM	37

5	Drahtherstellung	43
5.1	Wafereigenschaften	43
5.2	Aufspinnen der Lacke	44
5.3	Geometrieoptimierung	45
5.3.1	Belichtung	50
5.3.2	Entwicklung	51
5.3.3	Materialdeposition	52
5.3.4	Lift-Off	53
5.4	Chip Carrier - CC	53
6	Molekulare Kontakte	57
6.1	Nano-Drahnte: Herstellung und Charakterisierung	57
6.2	Durchbrennen	61
6.3	Gap Charakterisierung	67
6.3.1	Elektrische Charakterisierung	69
6.3.2	In-situ Charakterisierung	72
6.4	Healing Effekt	72
6.5	Leitfähigkeit am einzelnen Molekül	77
7	Ausblick	83

Kapitel 1

Einleitung

Computerprogramme werden immer leistungsfähiger und die Anforderungen an die Rechnerleistung werden immer höher. So besitzen Desktop Rechner, wie sie im täglichen Gebrauch eingesetzt werden, heutzutage mehr Leistung, als die Supercomputern in den 80'er Jahren. Aufgrund der fortschreiten-

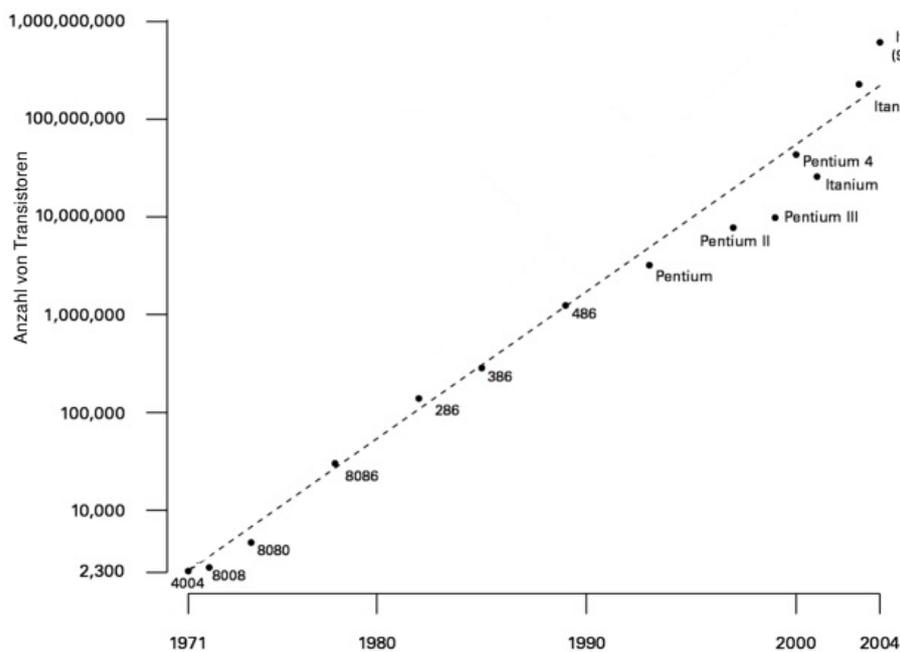


Abbildung 1.1: Theoretische Entwicklung der Transistoranzahl pro Chip nach dem Moore'schen Gesetz [16]

den Miniaturisierung kann ein Supercomputer zur Zeit hunderte von Tera-FLOPS (Gleitkommazahl-Operationen pro Sekunde) ausführen. Im Vergleich

dazu lag die Leistung um 1980 eines Hochleistungsrechners bei wenigen Giga-FLOPS.

1965 veröffentlichte Gordon E. Moore, ein Mitgründer der Intel Kompanie, einen Artikel im 'Electronics' Magazine [6]. In dem Artikel beschreibt er die Zukunft der Mikroelektronik und wies auf viele damals existierende und zukünftige Probleme hin und gab mögliche Lösungen dafür an. Er prognostizierte, dass sich die Anzahl der Transistoren ungefähr alle 2 Jahre verdoppeln wird. Diese Feststellung wurde später als das 'Moore'sche Gesetz' bezeichnet. Moore war sicher, dass seine Beobachtung mindestens 10 Jahre lang gültig sein sollte. Dieses Gesetz besitzt bis auf eine Korrektur der Verdopplungszeit von 24 auf 18 Monate noch heute Gültigkeit.

Dieses lässt sich allerdings nur durch eine ständige Verkleinerung der wichtigsten Bauteile, wie z.B. der Transistoren, aufrechterhalten. Miniaturisierung allgemein führt nicht nur zu einer Steigerung der Leistung, sondern ist vor allem auch ökonomischer Natur, da mit der Größe der Bauelemente auch ihre Anzahl pro Fläche antiproportional zunimmt und dadurch Kosten eingespart werden können.

Eine Änderung der Bauteilgröße um den Betrag d

$$x \rightarrow \frac{x}{d}$$

führt aber auch zu signifikanten Änderungen spezifischer Parameter [7]:

$$\text{Benötigte Spannung: } \frac{U}{d}$$

$$\text{Benötigte Strom: } \frac{I}{d}$$

$$\text{Verlustleistung: } \frac{P}{d^2}$$

$$\text{Verzögerungszeit: } \frac{T}{d}$$

$$\text{Energie pro Operation: } \frac{PT}{d^3}$$

Herkömmliche Methoden, wie die hauptsächlich eingesetzte Optische-Lithographie, dessen Strukturgrößen von der Wellenlänge abhängen, geraten an ihre Auflösungsgrenzen. Die heutzutage in der Industrie verwendeten Wellenlängen liegen im Bereich von 193nm bis hin zu 157nm (Deep-Ultra-Violett). Neben dem Problem der Suche nach entsprechenden Lichtquellen mit immer kleiner werdenden Wellenlängen, werden auch entsprechende Optiken benötigt, wie z.B. CaF_2 oder MgF_2 für 193nm bzw. 157nm [9]. Andere Lithographiemethoden, wie die Elektronenstrahlolithographie oder X-Ray-Lithographie

CLASS	FREQUENCY	WAVELENGTH	ENERGY
γ	300 EHz	1 pm	1.24 MeV
HX	30 EHz	10 pm	124 keV
SX	3 EHz	100 pm	12.4 keV
EUV	300 PHz	1 nm	1.24 keV
	30 PHz	10 nm	124 eV
NIR	3 PHz	100 nm	12.4 eV
	300 THz	1 μ m	1.24 eV
MIR	30 THz	10 μ m	124 meV
	3 THz	100 μ m	12.4 meV
EHF	300 GHz	1 mm	1.24 meV
	30 GHz	1 cm	124 μ eV
SHF	3 GHz	1 dm	12.4 μ eV
	300 MHz	1 m	1.24 μ eV
VHF	30 MHz	1 dam	124 neV
	3 MHz	1 hm	12.4 neV
MF	300 kHz	1 km	1.24 neV
	30 kHz	10 km	124 peV
VLF	3 kHz	100 km	12.4 peV
	300 Hz	1 Mm	1.24 peV
ELF	30 Hz	10 Mm	124 feV

Abbildung 1.2: Elektromagnetisches Wellenspektrum [29]

werden z.B. aufgrund ihrer langsamen Schreibgeschwindigkeit für die industrielle Nutzung nicht verwendet.

Einerseits versucht man die Optische-Lithographie durch z.B. verkleinern der Wellenlänge weiter zu entwickeln, hierbei ist vorallem die Extreme-Ultra-Violett-Technik (EUV) von IBM zu erwähnen. Die dabei verwendete Wellenlänge liegt bei 13,5nm, jedoch gestaltet sich das Finden geeignete Optiken als schwierig [8]. Andererseits wurde auch nach neuen Wegen gesucht, wie z.B. der Molekularen Elektronik, den Quantenstrukturen durch Selbstorganisation [10], der Optoelektronik, der Spintronik, die aber noch viel Forschungszeit benötigen, um das technologische Niveau der Optischen-Lithographie zu erreichen.

So ist z.B. die Optoelektronik ein sehr hoffnungsvoller Weg um logische Operationen, anstatt wie in herkömmlichen Systemen, mit Hilfe von Licht auszuführen. Obwohl die Theorie schon weit entwickelt ist, gibt es noch größere Probleme, da die Anforderungen an sehr genaue Optiken, wie z.B. Spiegel oder Beamsplitter, sehr hoch und schwer zu realisieren sind. Während die Quanteneffekte aufgrund der Miniaturisierung immer mehr an Einfluss gewinnen, versucht man diese Effekte zu verstehen und zu nutzen.

Die Spintronik z.B. kann noch keine Transistoren in Computern ersetzen, besitzt aber schon heute einen breiten Bereich von Anwendungen, wie z.B. bei Magnetfeldsensoren, Leseköpfen für Computerfestplatten und magnetischen Speicherbausteinen [12]. Obwohl auf Spintronik basierte HEMTs (High

Electron Mobility Transistor oder Heterostructure Field-Effect Transistor) bei sehr hohen Frequenzen arbeiten können (mehrere Hundert-GHz), ist der MOSFET (Metal Oxide Semiconductor Field-Effect Transistor) aus der industriellen Nutzung, aufgrund seiner unterschiedlichen elektrischen Charakteristik, momentan noch nicht wegzudenken. Des Weiteren sind selbstorganisierte Strukturen Stand aktueller Forschung, mit dem Ziel in der Zukunft die Schaltungen selbst 'wachsen' zu lassen [10], oder mit Hilfe von speziell vorbereiteten Substraten fertige Strukturen einzubringen. Hoffnungsvolle Beispiele hierfür sind Dysprosium-Nanodrähte auf Si(110) [13], Blei-Nanodrähte auf vicinalen Si Oberflächen [14], [15] oder aufgrund von Gitterfehlpassungen gewachsene Quantenpunkte [18], [19], die allerdings nur bei tiefen Temperaturen verwendet werden können.

Ein weiterer hoffnungsvoller Weg, mit dem sich auch diese Arbeit beschäftigt, ist die Molekulare Elektronik. Hierbei übernehmen Moleküle die Funktionen der Integrierten-Schaltkreis Bauteile (Integrated Circuit - IC). Erste wissenschaftliche Arbeiten haben gezeigt, dass Moleküle sich wie Transistoren, Speicher oder Schalter verhalten. Durch die Veränderung entsprechender Molekülseitengruppen lassen sich beliebige Moleküle mit sehr unterschiedlichen Charakteristiken synthetisieren und für entsprechende Anwendungen formen.

Um diese Moleküle oder andere Nano-Objekte zu charakterisieren werden geeignete Kontakte benötigt, die nur wenige nm bzw. Å auseinander sind. Eine Methode hierfür, ist die sogenannte Controllable-Break-Junction Technik (CBJ) [11]. Diese Methode erlaubt leider nur eine elektrische Charakterisierung. Das Ziel dieser Diplomarbeit ist es Nanokontakte herzustellen, die neben einer elektrischen Charakterisierung auch zugänglich für STM/AFM sind. Um diese Kontakte herzustellen, wird eine elektronenstrahlolithographische Technik in Kombination mit Elektromigration verwendet, die im weiteren vorgestellt wird.

Meine Arbeit ist folgendermaßen gegliedert. Zuerst stelle ich die Theorie der Elektromigration vor. Danach wird das Elektronenstrahlithographieverfahren beschrieben, welches zur Vorprozessierung der Kontakte dient. Diesem folgen eine Vorstellung meiner verwendeten experimentellen Methoden. Am Ende werden meine Ergebnisse vorgestellt und diskutiert und ein Ausblick gegeben.

Kapitel 2

Theorie der Elektromigration

Elektromigration ist der Materialtransport in Leitern, welcher durch die Impulsübertragung der Elektronen und dem elektrische Feld verursacht wird.

Obwohl der Effekt der Elektromigration schon seit den 60' Jahren bekannt ist [21], ist dieser erst in den letzten Dekaden stärker untersucht worden, da die ständig weitere Miniaturisierung zu einer Erhöhung der Taktrate und einer Steigerung der Stromdichte führt. Dieses bewirkt eine Verstärkung der Elektromigration in einem IC. Da dieser Effekt einerseits der Hauptabnutzungsmechanismus eines IC-Bauteils ist und die Haltbarkeit und Zuverlässigkeit maßgeblich beeinflusst, andererseits, wegen des ständig weiter steigenden Bedarfes auf schnellere, kleinere und billigere Prozessoren, immer mehr an Bedeutung gewinnt, ist die Elektromigration zunehmend in das Interesse der Industrie gerückt.

Die theoretischen und experimentellen Untersuchungen dieses Elektromigrationseffektes versuchen den Einfluss durch Nutzung anderer Baustoffe, Änderungen der IC-Präparation sowie der IC-Geometrie zu minimieren. Andererseits kann dieser in der Chipindustrie unerwünschte Effekt, wenn man ihn versteht und kontrolliert, ein mächtiges Werkzeug zur Herstellung kleinster Strukturen ($<2\text{nm}$) sein, wie ich es in meiner Arbeit präsentieren werde.

Jeder Leiter wird durch den Effekt der Elektromigration beeinflusst, aber jedes Metall und jede Legierung anders. Dies führt zu einer Migration in Richtung der Anode bzw. Kathode, je nach dem welcher der zwei bei der Elektromigration hauptsächlich auftretenden Kräfte dominiert. Diese beiden werden als Windkraft(windforce) und Direkte Kraft(direct-force) bezeichnet. Entscheidender Faktor für das merkliche Auftreten der Elektromigration ist die hohe Stromdichte. Der Schwellwert liegt bei ungefähr 10^6 A/cm^2 [22] für Aluminium bei Raumtemperatur (RT), 10^8 A/cm^2 [23] für Kupfer bei RT und bei 10^9 A/cm^2 für Silber bei ℓN_2 -Temperatur.

2.1 Wind-Force und Direct-Force

Wie vorher erwähnt, basiert die Theorie der Elektromigration auf der Betrachtung von zwei treibenden Kräften - der Direkten-Kraft und dem Elektronenwind. Die Netto-Kraft, also die resultierende Kraft, welche auf ein Ion in einem metallischen Leiter einwirkt, setzt sich aus diesen zwei entgegengesetzt wirkenden Komponenten zusammen. Beschreiben lässt sich dieser Effekt sehr gut trotz seiner Einfachheit durch einen Formalismus, welcher auf einem semiklassischen ballistischen Modell beruht und schon seit den 60'er Jahren bekannt ist [21], [24]. Wie in Abb. 2.1 zu erkennen ist, kann

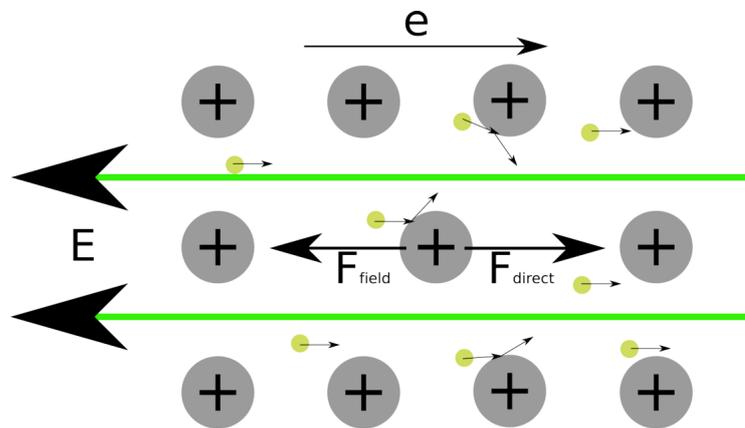


Abbildung 2.1: Wirkungsweise der bei der Elektromigration dominierenden Kräfte, Wind-Force und Direct-Force, auf ein Gitteratom

der Einfluss der Elektromigration trotz der ständig existierenden Kräfte sehr gering sein. Bei Stromdichten deutlich kleiner als ein entsprechender Schwellwert ($\approx 10^6 A/cm^2$), ist der resultierende Effekt der einzelnen Kräfte verschwindend gering, andererseits bewirken hohe Stromdichten, größer als dieser Grenzwert, eine Netto-Kraft und können ein Ion aus seinem Gitterplatz herauschlagen, was zu einem Materialtransport führen kann. Heutzutage sind entsprechende Materialeigenschaften ausgiebig untersucht, jedoch weist z.B. das meistens in der IC-Herstellung gebrauchte Material Aluminium einen Stromdichtegrenzwert von nur $10^6 A/cm^2$ auf. Dieser wird schon heute fast von kommerziell verkauften ICs, deren Wert bis zu $10^5 A/cm^2$ betragen kann, erreicht.

2.1.1 Direct-Force

Das Anlegen einer Spannung erzeugt in einem Leiter ein elektrisches Feld, welches die Elektronen von der Kathode zur Anode, sowie positive Ionen (Metallatome) zur Kathode zieht. Die im letzteren wirkende Kraft auf die positiven Ionen wird als Direkte-Kraft (Direct-Force) bezeichnet und ist abhängig von der Ladung des Ionen Kernes, wobei Schirmungseffekte, wie z.B. Oberflächeladungen nicht zu vernachlässigen sind [25]. Die Kraft ist gegeben durch

$$F_{direct} = aZqE$$

Es folgt aus dem Ohmschen Gesetz: $E = j\rho$

$$F_{direct} = aZqj\rho$$

wobei a der Schirmungsfaktor ist ($a \ll 1$)

Z : effektive Wertigkeit

q : Elementarladung ($1.6 \times 10^{-19}C$)

j : Stromdichte (A/cm^2)

ρ : spezifischer Widerstand (Ωm)

Dieser Prozess ist der Elektrolyse (von z.B. Salz) ähnlich. Hierbei werden Anionen (Elektronen) zur Kathode und Kationen (Metallatome) zur Anode gezogen. Die Wirkung des Feldes ist vergleichbar, der Massenunterschied hingegen zwischen Anionen und Kationen ist beim Elektromigrationsprozess signifikant (Elektron $\approx 0.0005u$, Silberatom $\approx 107u$). Um diesen Effekt in einem Leiter zu sehen, müssen die Kerne aus ihren Gitterplätzen herausgelöst werden. Hierzu werden hohe Stromdichten benötigt. Der resultierende Materialtransport bei der Direkten-Kraft ist für positive Ionen in Richtung der Kathode. Bei vielen Materialien, wie z.B. Aluminum und Kupfer ist allerdings eine Migration in entgegengesetzter Richtung zur Anode zu beobachten. Der Grund hierfür ist der sogenannte Elektronenwind, den ich im folgenden Unterkapitel vorstellen werde.

2.1.2 Wind-Force

Wie in dem vorherigen Kapitel erklärt worden ist, bewirkt eine angelegte Spannung, dass Elektronen sich entlang der Leiterbahn zur Anode bewegen und dabei in diese Richtung ständig durch das elektrische Feld beschleunigt werden. Es liegt somit ein Elektronenwind vor. Im Ballistischem Modell wird der Impulsübertrag der Ladungsträger auf bewegte Ionen als Wind-Force oder auch Elektronenwind (Ladungsträger=Elektronen) bezeichnet. Diese Kraft wirkt der Direkten-Kraft entgegen.

Zur Beschreibung dieser Kraft wird eine effektive Wertigkeit Z_{wind} eingeführt [24], die folgendermaßen definiert ist.

$$Z_{wind} = -n_e \lambda \sigma_i$$

Hierbei entspricht n_e der Elektronendichte, die elementspezifisch ist, λ der freien Weglänge, also der mittleren Distanz, die ein Elektron ohne Wechselwirkung mit anderen Teilchen zurücklegen kann und σ_i dem Wirkungsquerschnitt. Aus

$$F = qZE$$

und der oberen Definition von Z_{wind} ergibt sich folgende Gleichung für die 'Wind-Force':

$$F_{wind} = -qn_e \lambda \sigma_i E$$

Hierbei entspricht q der Elementarladung ($1.6 \times 10^{-19}C$) und E dem erzeugten elektrischen Feld.

2.2 Netto-Kraft

Wie gezeigt wurde, hängt die Richtung der Migration bei der Elektromigration von zwei entgegengesetzt wirkenden Kräften ab. Hieraus lässt sich eine resultierende Richtung und somit eine entsprechende Kraft, die sogenannte 'Netto-Kraft', bestimmen. Hierbei kann die Vektoraddition, unter der Annahme, dass in einem Draht die beiden Kraftvektoren antiparallel zueinander gerichtet sind, durch einfache Skalarsummierung ersetzt werden. Im folgenden werden die Direkte-Kraft als positiv und die 'Wind-Force' als negativ angenommen.

Die resultierende Kraft ergibt sich somit zu:

$$F_{net} = F_{wind} + F_{direkt} = q(Z_{wind} + Z_{direkt})E$$

E ist gegeben durch $E = j\rho$ und Z^* lässt sich durch $Z^* = Z_{wind} + Z_{direkt}$ ausdrücken:

$$F_{net} = Z^* q j \rho$$

Z^*q : Effektive Ladung

q : Elementarladung ($1.6 \times 10^{-19}C$)

j : Stromdichte (A/cm^2)

ρ : spezifischer Widerstand (Ωm)

Z_{wind} , Z_{direkt} und Z^* sind ein Maß für den Einfluss bzw. die Richtung der wirkenden Kräfte.

2.3 Thermischer Einfluss

2.3.1 Joule'sche Wärme

Unter Joule'scher Wärme wird eine Temperaturerhöhung eines Leiters verstanden, die durch den fließenden Strom bewirkt wird. Bei einer Betrachtung auf atomarer Skala bewirkt die Streuung von Elektronen an Atomen, Korngrenzen usw. eine Erhöhung der kinetischen Energie der Atome, was zu einer Erwärmung des Systems führt. Die Joule'sche Wärme Q lässt sich folgendermaßen beschreiben,

$$Q = I^2 R t$$

wobei I ist Strom, R ist Widerstand und t ist Wirkungszeit.

Die Temperatur eines metallischen Leiters ergibt sich nach [27] zu:

$$T_{Metall} = T_{Ref} + \Delta T_{Eigenheizung}$$

Hierbei entspricht T_{Metall} der Temperatur des Metalls, T_{Ref} der Temperatur einer Referenz und $\Delta T_{Eigenheizung}$ der Temperaturdifferenz, die aufgrund des Stromflusses verursacht wird.

Der Temperaturanstieg durch Eigenheizung kann durch folgende Formel beschrieben werden:

$$\Delta T_{Eigenheizung} = T_{Metall} - T_{Ref} = \frac{1}{T} \int_0^T I^2 R Z_{\vartheta} dt = I_{eff}^2 R Z_{\vartheta}$$

Dabei entspricht I_{eff} dem Effektivwert des Stromes, R dem Widerstand, T dem Zeitraum, und Z_{ϑ} der thermischen Impedanz zwischen Leiter und Substrat.

2.3.2 Diffusion

Diffusion ist eine ungerichtete Bewegung von Atomen deren Geschwindigkeit (Diffusivität) von der Temperatur abhängig ist. Elektronenstreuung an Leerstellen, Korngrenzen, Versetzungen und auch Phonon Vibrationen von Metallionen, bewirken den spezifischer Widerstand eines Materials, tragen aber auch zu einer Erhöhung der Temperatur durch z.B. Joulesche Erwärmung bei. Der Diffusionskoeffizient D , der durch die Arrhenius-Gleichung ausgedrückt werden kann, besitzt bis auf Materialkonstanten eine direkte thermische Abhängigkeit.

$$D = D_0 e^{-E_A/kT}$$

D_0 : Diffusivität, E_A : Aktivierungsenergie,

k_B : Boltzmannkonstante, T : absolute Temperatur

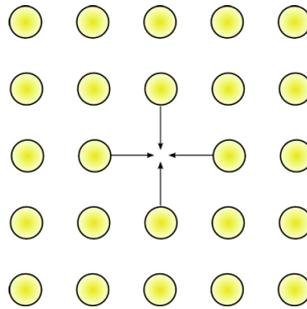


Abbildung 2.2: Diffusionsmodell in einem 2D Kristall

Eine Erhöhung der Temperatur führt zu einer erhöhten Diffusion, welche zum einen den Elektromigrationsprozess beschleunigt, und zum anderen ihn schwerer kontrollierbar macht.

Andererseits, wie schematisch in Abb. 2.2 zu sehen ist, ist bei der Diffusion jede Richtung gleich wahrscheinlich, so dass lediglich die thermische Komponente kompensiert werden muss, um die Reproduzierbarkeit der gewünschten Gapgröße zu erhöhen.

2.3.3 Thermomigration

Der Materialfluss aufgrund von Temperaturgradienten wird als Thermomigration bezeichnet und kann mit folgender Formel ausgedrückt werden [20]:

$$J = \frac{CD F_{net}}{kT}$$

Durch Einführen der Diffusionskonstante D , die auch als Sprungrate bezeichnet werden kann,

$$D = D_0 e^{\left(\frac{-E_D}{kT}\right)}$$

E_D := Aktivierungsenergie

sowie der Netto Kraft $F_{net} = Z^* q j \rho$ in die Formel für den Materialfluss J , ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$J = \frac{C Z^* q j \rho}{kT} D_0 e^{\left(\frac{-E_D}{kT}\right)}$$

J : Materialfluss

C : Atomdichte

D_0 : Diffusivität

Der Materialfluss J ist linear von Stromdichte j und exponentiell von der Temperatur abhängig. Somit darf der Faktor Temperatur nicht vernachlässigt werden. Sehr hohe Temperaturen, die z.B. durch Joulesche Erwärmung entstehen können, führen im schlimmsten Fall zu einer Verschmelzung des Materials und entsprechender Effekte, wie beispielsweise einer Drahtbildung [2].

2.4 Current Crowding

Die Migration von Material während der Elektromigration führt zu der sogenannten 'Void/Hillock-Bildung'. Hierbei werden Löcher, die sich mit anderen Fehlstellen verbinden, als voids bezeichnet, Materialanhäufungen aufgrund dieses Prozesses als hillocks. Diese Umordnung bewirkt eine Änderung des lokalen Stromflussquerschnittes und dementsprechend der Stromdichte, welches, wie in Abb. 2.3 zu erkennen ist, zu einer verstärkten Voidbildung führt.

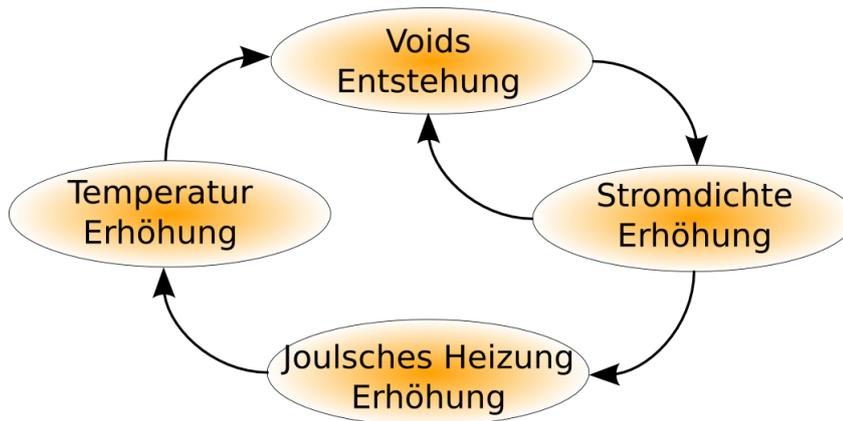


Abbildung 2.3: 'Current Crowding' Kreislauf

Wenn die Stromdichte in einer Leiterbahn zu einem kritischen Wert gebracht wird, nimmt der Einfluss der Joule'schen Wärme stetig zu und bewirkt eine lokale Erhöhung der Temperatur des Leiters im Punkt des höchsten Stromgradienten, wodurch die Mobilität erhöht und Thermomigrationeffekte ausgelöst werden. Diese zusätzliche Begünstigung der Voidbildung beeinflusst die Stromwirkungsfläche A . Eine Verringerung der Fläche bei gleichbleibender Stromstärke führt zu einer Erhöhung der Stromdichte J und somit zu einer weiteren Beschleunigung des Current-Crowding-Kreislaufes, der letztendlich zum Durchbruch des Drahtes führt.

Um die Elektromigration kontrollieren zu können, müssen im Idealfall thermische Einflüsse, Diffusion und Thermomigration unterdrückt werden. Der Effekt würde dadurch nur noch von der Nettokraft abhängen. Ein Schritt, um dieses zu erreichen, ist die Optimierung der Geometrie zur besseren Wärmeableitung. Dies wird in den nächsten Kapiteln vorgestellt.

2.5 Oberflächenspannung

Eine einfache Betrachtung eines Drahtes bei dem sich ein Void gebildet hat, legt die Vermutung nahe, dass, unter Berücksichtigung des Current-Crowding-Modells, der Draht bevorzugt, an diesem Ort auch durchbrennen wird. Dieses wäre das Resultat, wenn keine gegenwirkenden Prozesse stattfinden. In der Realität verhindert die Oberflächenspannung eine weitere Vergrößerung des schon entstandenen Voids.

Die Oberflächenspannung wirkt jeder Strukturänderung entgegen. Daher kann sie mit einem Minuszeichen in die Materialflussformel eingefügt werden.

$$J = \frac{DC}{kT} \left(Z^* q \rho j - \Omega \frac{\delta \sigma}{\delta x} \right)$$

Hierbei entspricht Ω dem Atomvolumen und σ der hydrostatischen Komponente der mechanischen Spannung.

In dem Fall, dass der elektromigrationsinduzierte Materialfluss und die Oberflächenspannung vom Betrage gleich sind,

$$\frac{\delta \sigma}{\delta x} = \frac{Z^* q \rho j}{\Omega}$$

ist der resultierende Materialfluss J gleich null. Diese Erkenntnis ist seit den 70' Jahren als die Blech-Bedingung bekannt [39], [40]. Die Entwicklung von dieser Gleichung führt weiter zu der sogenannten Blechlängen-Formel, welche der maximale Länge eines Leiters (l_{blech}) entspricht, ohne das sich Elektromigrationseffekte bei einer Stromdichte j ausbilden. Dieser Zusammenhang ist ein sehr wichtiger Parameter für die Ingenieurwissenschaften, die sich mit IC's beschäftigen, für die hier präsentierten Experimente ist er allerdings nur wenig relevant.

Kapitel 3

Elektronenstrahlithographie (EBL)

Das Wort 'Lithographie' besteht aus zwei Wortteilen, '*lithos*' der Stein und '*graphein*' schreiben, was soviel bedeutet, wie mit dem Stein schreiben. Obwohl dieses Wort heutzutage im allgemeinen Gebrauch öfter benutzt wird und die Methodik sich stark verändert hat, bleibt seine Bedeutung weitestgehend gleich. Es lassen sich zwei Hauptarten der Lithographie unterscheiden, zum einen die Kunstform, zu der z.B. das Flachdruck- und Steindruckverfahren zählen (diese wird selten als Lithographie bezeichnet), und zum Anderen, physikalische Verfahren, mit denen sich z.B. kleine Submikrometer Strukturen erzeugen lassen.

Die Optische Lithographie hat zu der Entwicklung von IC Schaltungen stark beigetragen und ist aus der Produktion heutiger Chips nicht wegzudenken. Mit ihrer Hilfe konnte, seit der ersten Entwicklung entsprechend sensitiver Photolacke in den 50'er Jahren, eine deutliche Miniaturisierung erzielt werden. Diese Methode reicht allerdings für Forschungszwecke und für die Prototypenentwicklung nicht aus. Eine andere Art der Lithographie ist die Elektronenstrahlithographie kurz EBL (Elektron-Beam-Lithography), in der anstelle von Licht Elektronen, die eine wesentlich kleinere Wellenlänge besitzen ($\approx 2 \times 10^{-12}m$), eingesetzt werden. Diese Lithographiemethode ist eine Erweiterung des Scanning-Elektron-Mikroskops, und wurde in dieser Arbeit benutzt. Für eine industrielle Nutzung wird dieses Verfahren aufgrund der zu geringen Schreibgeschwindigkeit und der hohen Anforderungen an das Vakuum nicht, lediglich zur Herstellung von Masken, die in der Optischen Lithographie ihren Einsatz finden, verwendet. Der Vorteil der Elektronenstrahlithographie ist die höhere Auflösung und die Freiheit beliebige nicht maskenabhängige Strukturen zu schreiben.

Das EBL-Verfahren setzt sich aus fünf Arbeitsschritten zusammen, die

sich in zwei Hauptgruppen aufteilen lassen: Die Maskenvorbereitung und die Materialdeposition. Diese beiden Hauptteile sind bei jedem Lithographieverfahren bis auf einige Details gleich. In dieser Arbeit werde ich mich auf die Elektronenstrahlolithographie fokussieren und deren grundlegende Ideen, Theorien und Methodik in diesem Kapitel vorstellen.

3.1 Aufspinnen (Spin-on)

Der erste Schritt zur Herstellung einer Maske ist das Aufbringen oder auch Aufspinnen eines elektronenstrahlsensitiven Lackes, wie z.B. PMMA (Poly-MethylMethacrylat, besser bekannt als Plexiglas) auf ein Substrat. Unter der Empfindlichkeit gegenüber des Elektronenstrahles wird die Änderung der chemischen Spezifikation des Materials bei geeigneter Strahlung (Dosis, Energie usw.) verstanden. Das zu belackende Substrat wird bei diesem Spin-On-Vorgang auf einem 'vacuum chuck' befestigt und in Drehung versetzt. Auf die drehende Oberfläche wird eine kleine Menge des entsprechenden Photolacks deponiert und über die Drehzahl kann dann die Schichtdicke eingestellt werden (Abb 3.1).

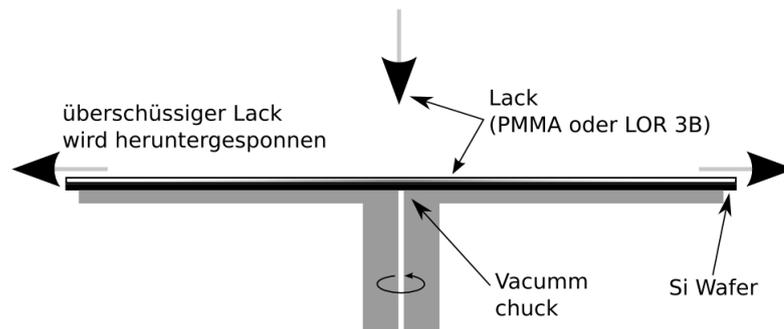


Abbildung 3.1: Aufspinn- bzw. 'Spin-On-Prozess' eines Photoresists [41]

Um eine präzise Photolackschichtdicke D zu erzeugen, müssen bestimmte Parametern eingestellt werden. Sie lässt sich mit folgender Formel beschreiben:

$$D = KS \left(\frac{\mu}{\omega^2 R^2} \right)^{\frac{1}{3}}$$

mit:

K : Materialkonstante, S : Feststoffanteil, μ : Viskosität, ω : Winkelgeschwindigkeit, R : Radius

Der aufgespinnene Lack wird danach für einige Minuten getempert. So wird z.B. der in dieser Arbeit hauptsächlich verwendeten Lack PMMA in die Nähe seines Schmelzpunktes bei 130-140 °C für 1-2 min gebracht, um die Homogenität zu erhöhen und die Lösungsmittelreste zu entfernen.

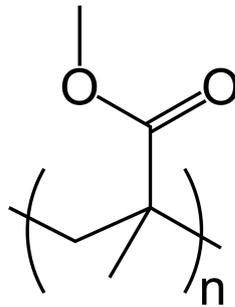


Abbildung 3.2: PMMA Monomer ($C_5O_2H_8$)_n [42]

Der meist verbreitetste Photolack ist das PMMA. Diese Lackart ist in verschiedenen Zusammensetzungen erhältlich. So werden sie mit verschiedenen Lösungsmitteln, unterschiedlichen Molekulargewichten und Konzentration vertrieben. PMMA ist ein Polymer, welches aus vielen identischen Untereinheiten, wie in Abb. 3.3 zu sehen ist, besteht.

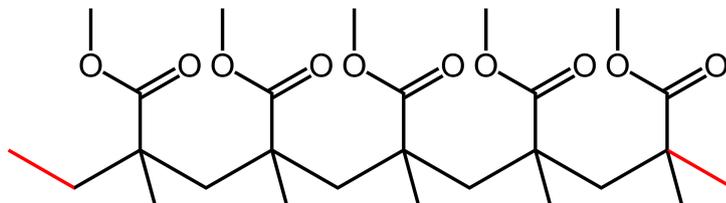


Abbildung 3.3: PMMA Polymerkette

Die Kettenlänge entspricht der Empfindlichkeit gegenüber des Elektronenstrahls und wird über das Molekulargewicht definiert. Der z.B. als PMMA-950k (950 000 g/mol) bezeichnete Resisttyp, gibt das mittlere Gewicht eines Moleküle an und ist ein Maß für den Vernetzungsgrad des Polymeres. PMMA-Photolacke werden typischerweise mit folgenden Gewichten hergestellt:

$$50000g/mol < M < 1500000g/mol$$

Ein weiterer in dieser Diplomarbeit verwendeter Resisttyp ist das sogenannte LOR (Lift-Off-Resist). Die oben aufgeführten Aufspin-Schritte sind gleich derer beim PMMA. Dieser Lack basiert auf der Basis von PMGI (PolyDiMethylGlutarimide) und wird in vielen verschiedenen Zusammensetzungen vertrieben. Der Vorteil dieses Photoresists ist, dass er separat entwickelt werden kann, und es zu keiner chemischen Bindung mit dem Substrat oder dem PMMA kommt. Die LOR-Arten wie 1A, 3A, 3B, 5B usw. entsprechen spezifischen Materialeigenschaften, wie Molekulargewicht, Viskosität und Dispersion.

Die LOR xA Lacke haben eine deutlich kleinere Ablösungsgeschwindigkeit (Undercut Rate) als die LOR xB Resiste [45], und sind somit besser für kleinere Strukturen (genauere Kontrolle des Undercuts) geeignet. Des LOR xB Photoresist wird bei Anforderungen an größere Undercuts und schnellere Probepreparierung eingesetzt. Typische Temperaturn und Zeiten sind 150-190 °C für 5 min auf einer Heizplatte oder 30 min in einem Konvektionsofen, wobei die Temperatur direkt die Lackablösungsgeschwindigkeit beeinflusst [45].

Die Schichtdicke, Lackart und Temperparameter haben direkten Einfluss auf den Belichtungsschritt (Dauer, Auflösung). Hierbei ist es eine hohe Homogenität wichtig, damit mit selben Parametern gearbeitet werden kann. Überbelichtung oder Unterbelichtung führen zu schlechter Entwicklung der Maske und zu Fehlern bei der zu schreibenden Struktur, deshalb sollte immer auf neu belackten Wafern ein Dosistest durchgeführt werden.

3.2 Belichtung

Die Belichtung ist ein Prozess, der zu einer Umwandlung eines Photolacks aufgrund einer z.B. Elektronstrahlexposition führt. Dieses letztgenannte Verfahren wird auch als E-Beam-Belichtung bezeichnet.

Wie vorher erwähnt, besteht ein Photoresist aus Polymerketten aus Monomeren, die, wie schematisch gezeigt in Abb 3.4, mit Hilfe des Elektronenstrahls in Teilketten und einzelne Monomere aufgespaltet werden können.

Diese Vorgang wird als De-Polymerisation (chain-scission) bezeichnet. Ein Elektron kann hierbei bedingt durch seine hohe Energie (1-30keV, typischerweise 30keV) mehrere Ketten aufspalten. Aufgrund der hohen Instabilität der entstehenden Radikale, können einzelne Teilketten auch wieder polymerisieren, so dass nur ein Teil der abgespalteten Monomere übrig bleibt. Diese Neuvernetzung kann zu einer Verlängerung der Polymerketten führen, die länger als das Ausgangsprodukt sind. Dieser Vorgang wird als Re-Polymerisation

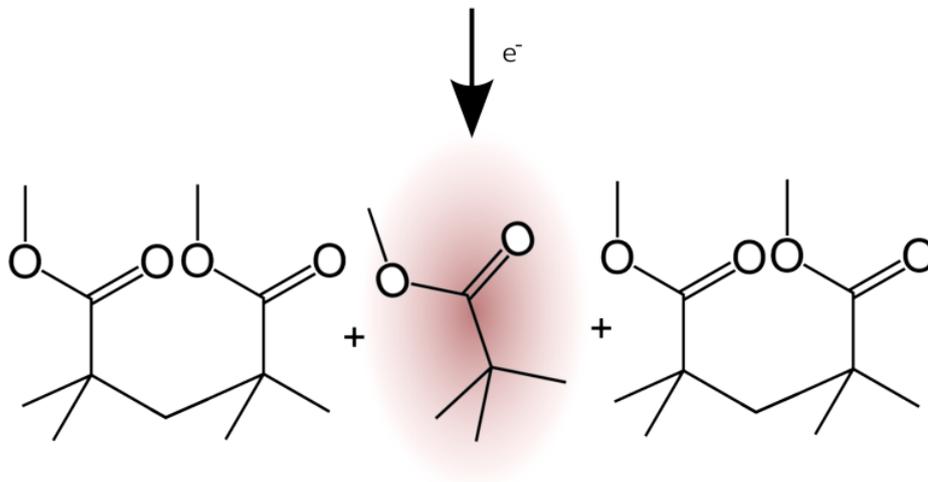


Abbildung 3.4: Änderung der chemischen Struktur des Polymethylacrylats (PMMA) aufgrund von Elektronenstrahlexposition

(cross-linking) bezeichnet. Beiden Prozesse sind in Abb 3.5 abgebildet.

Beide Polymerisationsprozesse treten gleichzeitig bei der Exposition mit dem Elektronenstrahl auf. Beim PMMA-Photoresist dominiert die De-Polymerisation, somit gehört er zu der Gruppe der Positiv-Lacke. Resiste bei denen die Re-Polymerisation vorherrscht, werden als Negativ-Lack bezeichnet. Bei einem Positiv-Resist ist, wie vorher erwähnt, aufgrund der kürzeren Kettenlänge der beleuchtete Bereich einfacher zu entwickeln. Analog hierzu ist bei Negativ-Lacken der beleuchtete und somit verstärkte Bereich schwerer zu entwickeln als der Unbelichtete. Bei den in dieser Arbeit verwendeten Resisten handelt es sich ausschließlich um Positiv-Lacke.

Bei der Exposition des Lacks mit einem Elektronenstrahl werden Elektronen an den Polymermolekülen gestreut. Dieses führt zu einer Verbreiterung des Strahls. Hierbei handelt es sich um Kleinwinkelstreuung, welche auch als Vorwärtsstreuung (forward scattering) bezeichnet wird. Die wichtigsten Streuprozesse sind schematisch in Abb 3.6 dargestellt.

Der Effekt der Elektronenstreuung macht sich deutlicher bemerkbar an der Grenzfläche zwischen dem Lack und Substrat als an der Lack Oberfläche und steigt mit der zunehmenden Lackdicke R_{dicke} an. Eine Möglichkeit um diesem Effekt entgegenzuwirken, ist eine Erhöhung der Elektronenenergie (Erhöhung der Beschleunigungsspannung). Eine Prozessoptimierung kann mit

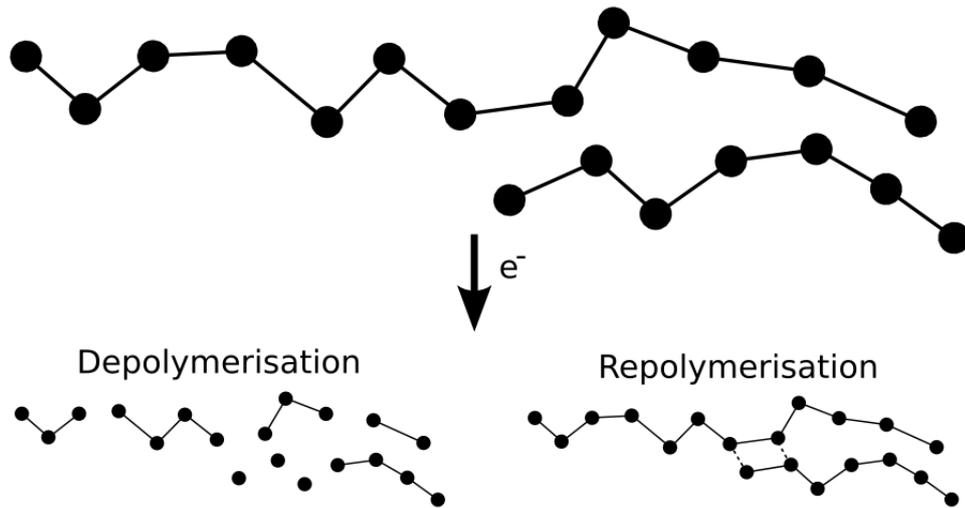


Abbildung 3.5: Depolymerisation und Repolymerisation bei der E-Beam Belichtung [2]

Hilfe folgender Formel durchgeführt werden.

$$d_{vorw} = 0.9 \left(\frac{R_{dicke}}{V_{strahl}} \right)^{\frac{3}{2}}$$

Wie schon erwähnt wird in der Regel der Beleuchtungsschritt mit der höchst möglichen Beschleunigungsspannung, in unserem Fall 30kV, durchgeführt. Um die Strahlaufweitung zu minimieren, müsste dementsprechend die Lackdicke verkleinert werden, die aber von den Anforderungen an das Experiment abhängen.

Nachdem die Elektronen den Lack durchlaufen haben, dringen sie in das Substrat ein. Dort werden sie an den Gitteratomen gestreut. Hierbei handelt es sich um Großwinkelstreuung. Die Elektronen werden hierbei sowohl elastisch (Winkeländerung, kein Energieverlust) als auch inelastisch (Energieverlust) gestreut und erfahren eine Impulsänderung. Dies führt zu einer Rückstreuung in den Lack und damit zu weiteren De-Polymerisationen. Die so gestreuten Elektronen werden back-scattered-electrons (BSE) genannt. Diese Überbeleuchtung, die nicht von Primäreinfallstrahl erzeugt ist, wird als Proximity-Effekt bezeichnet. Die elastisch gestreuten Elektronen hingegen haben normalerweise genug Energie, um größere Distanzen zu durchlaufen. Inelastisch gestreute Elektronen erzeugen aufgrund ihres Energieverlustes, X-rays, Auger- und Sekundärelektronen, die aber im Vergleich zu den BSE deutlich kleinere Energien (2-50eV) besitzen und damit kaum zum Proximity-

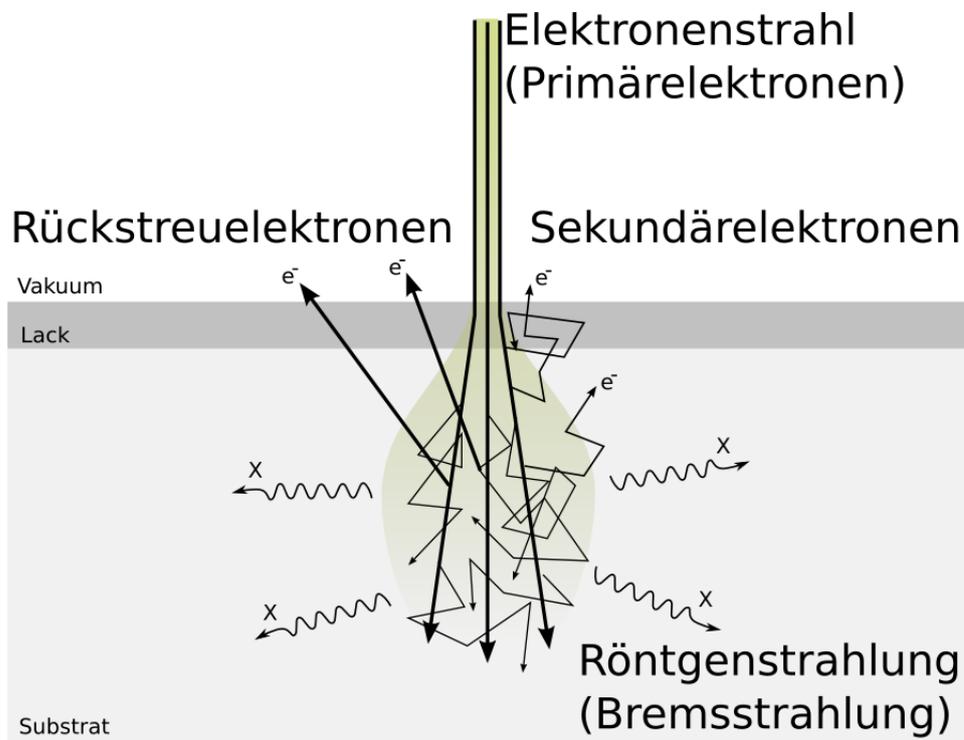


Abbildung 3.6: Streuprozesse bei der Elektronenstrahlbelichtung. Hierbei entstehen Rückstreuelektronen, Sekundärelektronen und X-Rays [31].

Effekt beitragen.

Die Anzahl der zurückgestreuten Elektronen hängt von der Energie der Primärelektronen und dem verwendeten Substrat ab. Der Anteil zurückgestreuter Elektronen wird als η -Teil bezeichnet und ist für jedes Material verschieden. Typische Werte für verwendete Substrattypen sind:

$$\eta_{Si} = 0.17$$

$$\eta_W = 0.5$$

$$\eta_{Au} = 0.5$$

Wie vorher erwähnt, führt die Rückwärtsstreuung bei Erhöhung der Elektronenenergie zu einer Vergrößerung des Strahlaufweitungsradius. Eine höhere Elektronenenergie bestimmt die Eindringtiefe in das Bulkmaterial und dementsprechend auch die Streuwahrscheinlichkeit. Dieses wiederum führt zu einer Erhöhung der mittleren Reichweite der zurückgestreuten Elektronen und somit zu einer Vergrößerung der Austrittsfläche zwischen dem Substrat und dem Lack.

Der Substrattyp und die Lackdicke sind normalerweise von den Anforderungen an das Experiment abhängig, andere Parameter, wie Energiedosis, Elektronenenergie müssen vorab durch Schreiben mehrerer Teststrukturen bestimmt werden, um den Prozess zu optimieren.

3.3 Entwicklung

Unter der Entwicklung wird ein Prozess verstanden, bei dem die beleuchteten Bereiche des Lackes (Positivresist) herausgelöst werden. Diese können später als Maske für die Materialdeposition dienen. Um den Entwicklungsprozess durchzuführen, wird die Probe für eine bestimmte Zeit in ein Entwicklerbad gelegt. Als Entwickler für den meistverbreitesten Photoresist PMMA wird ein organisches Lösungsmittelgemisch, wie z.B. MIBK (MethylisobutylKeton) in Kombination mit Isopropanol verwendet (MIBK ist schwer löslich in Wasser). Die Entwicklungsgeschwindigkeit beeinflusst die Entwicklung und Schädigung herausgelöster Strukturkanten. Diese hängt von der Konzentration und Zusammensetzung des Entwicklers ab. Isopropanol bewirkt keine Schädigung des Lackes, so dass eine Erhöhung der MIBK Konzentration zwar zu einer schnelleren Entwicklungsgeschwindigkeit, aber gleichzeitig auch zur Schädigung des unbeleuchteten Bereiches führt.

Der Zusammenhang zwischen Entwicklungszeit und Strukturkante ist schematisch in Abb 3.7 gezeigt.

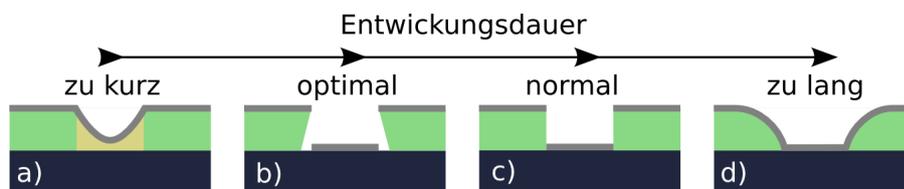


Abbildung 3.7: Auswirkungen der Entwicklungszeit bei Singlelackssystemen auf die Maskenqualität

Eine zu kurze Entwicklungszeit bewirkt, dass die noch übriggebliebenen Lackreste zu Fehlern in der deponierten Struktur führen, andererseits ist das Resultat einer zu langen Entwicklungszeit eine deutliche Verschlechterung der Kantenschärfe. Die für die meisten Anwendungen bevorzugte Struktur ist in der Abbildung unter Punkt b) zu erkennen. Hierbei wird ein sogenannter 'undercut' erzeugt. Während in Punkt c) die Voraussetzung noch ausreichend sind, ist hingegen in a) und d) die Wahrscheinlichkeit guter Strukturen nach

der Materialdeposition sehr gering. Bei a) würde Material auf dem Lack deponiert, welches zu der Auslösung der deponierten Schicht während des Lift-Offs führen würde. Ein ähnlicher Effekt tritt bei d) auf. Das deponierte Material bildet als Ganzes eine nahezu geschlossene Schicht, die sehr wahrscheinlich zusammen mit den Lackresten entfernt würde.

Wie schon erwähnt wurde in dieser Arbeit neben PMMA ein weiterer Lack benutzt, der aber weniger reaktiv auf Elektronenstrahlen ist und der entwickelte Bereich nur von der Entwicklungszeit des entsprechenden Entwicklers abhängt. Der verwendete LOR3B Lack wird mit einem AZ 726 MIF (Metal Ion Free) Entwickler entwickelt, der, wie die ganze AZ x26 Serie, auf einer Wasser 2.38% Tetramethylammoniumhydroxid Lösung basiert. Die Nutzung eines Zweilacksystems erlaubt die Herstellung eines passenden Undercuts. Es können so z.B. Probleme, wie in d) beschrieben, vermieden werden.

Bei der Entwicklung des zweiten Lacks, besteht die Gefahr, dass entweder der Resist zu kurz (Abb 3.8 links) oder zu lang (Abb 3.8 rechts) entwickelt wird, wobei der zweite Fall oft zum Einsturz des oberen Lacks führt.



Abbildung 3.8: Mögliche Fehlerquellen bei der Entwicklung eines Doppellacksystems. Links: zu kurze Entwicklung führt zum Ablösen des aufgetragenen Materials; Rechts: zu lange Entwicklung führt zu einem großen Undercut, wodurch die Struktur einstürzen kann)

Eine gute Kontrolle über den Undercut durch die LOR Schicht hat den Vorteil, dass die PMMA-Entwicklungszeit nicht mehr kritisch ist. Sie kann, wie in Abb 3.9 dargestellt wird, keine geschlossene Schicht mehr bilden, welches den Entwicklungsschritt deutlich vereinfacht und die Ausbeute erhöht.



Abbildung 3.9: Unabhängigkeit des Doppellacksystems von der PMMA-Entwicklungszeit

Des Weiteren ermöglicht diese Zweilacktechnik die Herstellung von Nano-
brücken (Abb. 3.10), die dann als Schattenmasken während des Aufdampf-
schrittes eingesetzt werden können. Hierauf wird in Kapitel 5 näher einge-
gangen.



Abbildung 3.10: Herstellung einer freistehenden Nanobrücke durch Unterätzen

3.4 Materialdeposition

Unter Materialdeposition wird das Aufbringen einer dünnen Materialschicht auf ein Substrat verstanden. Wird eine Resistmaske benutzt, schlägt sich sowohl auf dem Lack, als auch in den während der Entwicklung freigelegten Stellen, Material nieder. Dieser Prozess kann auf verschiedene Arten erfolgen, die sich in zwei Gebiete aufteilen lassen: Die chemische Abscheidung und die physikalische Abscheidung (PVD - physical vapour deposition). Die hauptsächlich verwendeten Physikalischen Depositionsmethoden sind:

- Thermische Evaporation
- Elektronenstrahl Evaporation
- Sputtern
- Pulsed Laser Deposition

Die einzige in dieser Arbeit verwendete Methode ist die thermische Evaporation, weswegen auf die anderen genannten Methoden nicht näher eingegangen wird. Die schematische Funktionweise des thermischen Verdampfens ist in Abb. 3.11 dargestellt.

Bei dieser Evaporationstechnik wird ein Draht aus einem Material mit einem hohen Schmelzpunkt und hohem Dampfdruck verwendet, wie z.B. Wolfram oder Tantal, und zu einer Spirale geformt. In diese wird ein Stück des Materials, welches aufgedampft werden soll, eingebracht. Aufgrund des hohen Draht Widerstandes lässt sich der Draht auf hohe Temperatur bringen.

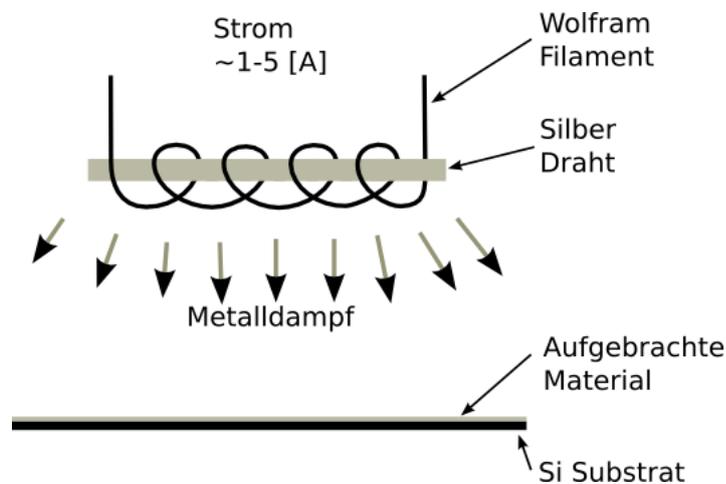


Abbildung 3.11: Thermisches Verdampfen von Ag

Durch Wärmeleitung kann auf diese Weise ein hoher Dampfdruck des zu verdampfenden Materials erreicht werden. Damit das Filament die hohen Temperaturen überlebt und auch chemische Reinheit gewährleistet ist, muss die Verdampfung unter HV oder UHV Bedingungen durchgeführt werden. Das Material lässt sich so in alle Richtungen verdampfen und kann insbesondere dabei kontrolliert auf eine definierte Oberfläche kondensieren. Bei dem hier verwendeten System (Ag/Si(100)) lässt sich dabei ein Lage bei Lage Wachstum erzielen, falls die Substrat Temperatur unterhalb 130 K ist. Für 10 ML Ag Filme findet man geschlossene metallische Schichten mit einer Textur, die der von Ag(111) entspricht [43].

3.5 Lift-Off

Der Lift-Off- oder Removerprozess ist ein Verfahren, bei dem der unbeleuchtete Lack zusammen mit dem überschüssig deponierten Material von dem Substrat entfernt wird.

Die Probe wird hierzu für eine bestimmte Zeit in ein Removerbad gelegt. Um den PMMA-Photoresist zu entfernen wird z.B. die Probe für ungefähr eine Stunde in Aceton gelegt, um den LOR3B-Resist abzulösen, wird die Probe in für 30 Sekunden in AZ726 gelegt. Die Verwendung von Aceton ist hinsichtlich der Entwicklungszeit unproblematisch, da es keinen Einfluss auf die Strukturen aus Ag oder Si hat. Der Einfluss von AZ726 bei einem längeren Lift-Off-Schritt ist nicht bekannt, dementsprechend werden kurze Entwicklungszeiten gewählt. Eine Erhöhung der Temperatur der verwendeten

chemischen Substanzen, schwanken und die Verwendung eines Ultraschallbades können den Prozess beschleunigen, aber je nach Adhäsion des Strukturmaterials auch zu einer unerwünschten Ablösung des deponierten Materials führen.

Kapitel 4

Experimentelle Methoden

4.1 Vakuum

Das Wort 'Vakuum' stammt aus dem lateinischen *vacuus* und bedeutet soviel wie 'leer'. Es lässt sich als ein Volumen in einem Raum beschreiben, in dem der Anteil von Materie und Gasen sehr gering ist. Dementsprechend ist, aufgrund der geringeren Teilchendichte, der Druck deutlich niedriger als der Luftdruck.

Vakuumbedingungen sind sehr wichtig, um hohe Reinheitsgrade zu erreichen. Dieses ist z.B. sehr wichtig für die Probenpräparation und ist notwendige Bedingung für den Arbeitsbereich vieler Geräte der modernen Physik, wie später beim Elektronenmikroskop (SEM) noch gezeigt wird.

4.1.1 Vakuumbereiche

Das Vakuum wird während einer Messung ständig gemessen und ist von der Restgasmenge in der Vakuumkammer abhängig. Eine genauere Analyse des Vakuums kann z.B. mittels Massenspektrometer durchgeführt werden, wodurch die chemischen Bestandteile charakterisiert werden können.

Ein wichtiger Parameter des Vakuums ist die Mittlere-Freie-Weglänge (MFP, mean free path), die der Strecke, die Moleküle durchlaufen können ohne mit anderen Molekülen zusammenzustoßen, entspricht. Bei Normaldruck liegt dieser Wert bei $7 \times 10^{-8}m$. Bei einem Druck von nur $10 \times 10^{-3}mbar$ beträgt er schon $10cm$.

Dieses ist bei der Verwendung verschiedener Verfahren, wie dem SEM oder den PVD-Verfahren (Physical Vapor Deposition), in dem entweder Elektronen oder aufzudampfende Materialien eine gewisse Strecke im Vakuum durchlaufen müssen, wichtig. Des Weiteren bewirkt die Erhöhung der Vakuumqualität nicht nur eine Vergrößerung der MFP, sondern gleichzeitig wird

die Kontamination der Probenoberfläche mit Bestandteilen des Restgases verringert.

Das Vakuum lässt sich in folgende Bereiche unterteilen:

Druckbereich	Abkürzung	Druck
Normaldruck		1013 mbar
Großvakuum	GV	300..1 mbar
Feinvakuum	FV	$1..10^{-3}$ mbar
Hochvakuum	HV	$10^{-3}..10^{-7}$ mbar
Ultrahochvakuum	UHV	$10^{-7}..10^{-12}$ mbar
Extremhochvakuum	XHV	$< 10^{-12}$ mbar
Weltraum		$< 10^{-15}$ mbar
Perfektes Vakuum		0 mbar

In herkömmlichen in der Wissenschaft verwendeten Vakuumkammern ist ein Vakuum, das dem des Weltalls entspricht oder sogar besser, bisher unerreicht. Ein perfektes Vakuum ist ein idealisiertes Bild für Rechnungen, Simulationen, usw., welches im Labor, aber auch im Weltraum, unmöglich zu realisieren ist. Das höchste erreichte Vakuum in einem Labor entspricht einem Druck von 10^{-13} Torr [3].

Hierzu sind entsprechende Vakuumtechniken nötig, auf die in dieser Arbeit nicht näher eingegangen wird [4], [5].

4.2 Rasterelektronenmikroskop - SEM

Das Elektronenmikroskop oder auch SEM (Scanning Elektron Mikroskop) ist eine Verbesserung der lichtmikroskopischen Idee. Früh war bekannt, dass eine Erhöhung der Auflösung eines Lichtmikroskops von der verwendeten Wellenlänge abhängt. Die maximale Auflösung eines Lichtmikroskopes liegt theoretisch bei $\approx 0,2\mu\text{m}$. Dieser Wert ist allerdings für die meisten nanotechnologischen Anwendungen nicht ausreichend. Typische verwendete Wellenlängen des Lichtes liegen im Bereich von einigen hundert nm (380-780 nm). Durch die Entdeckung der Wellennatur der Elektronen, kam die Idee auf, Elektronen statt Licht zu nutzen. Die Compton-Wellenlänge der Elektronen liegt, in Abhängigkeit von der Energie, bei 2pm (für 30keV $\approx 7,1\text{pm}$). Hieraus lässt sich eine theoretische Auflösung des SEMs von $\approx 0,1\text{nm}$ erreichen. Elektronen haben allerdings die Eigenschaft, dass sie einfach in fast jeder Umgebung stark streuen. Dementsprechend muss die ganze Anlage ins Vakuum transferiert werden, mit Bedingungen, die einem Hochvakuum oder Ultrahochvakuum entsprechen, um Rauschen, Streuung, Verluste usw. zu vermeiden.

Das erstes Elektronenmikroskop, ein Transmissionselektronenmikroskop (TEM) wurde 1931 von Knoll und Ruska entwickelt. 1942 konnte das erste Rasterelektronenmikroskop (SEM) vorgestellt werden. Für seine Arbeiten bekam E.Ruska 1986 den Nobelpreis verliehen.

Der schematische Aufbau von einem SEM, ist in folgendem Bild gezeigt.

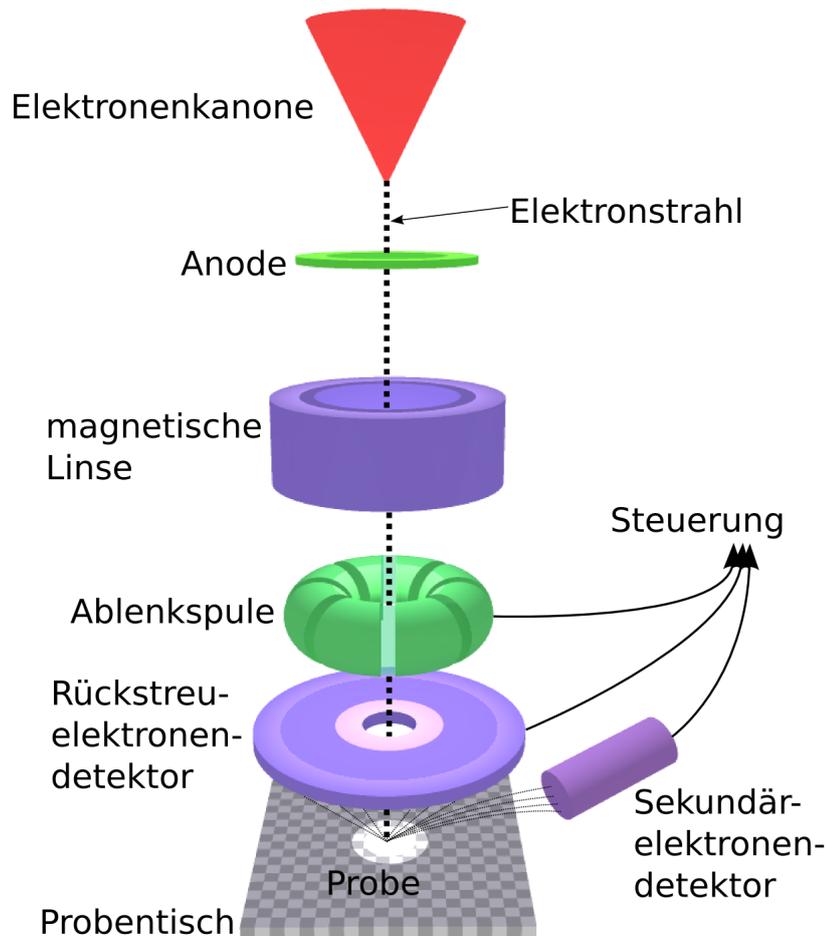


Abbildung 4.1: Schematischer Aufbau eines Elektronenmikroskops

Ein in einer Elektronquelle erzeugter Elektronenstrahl wird, durch ein zwischen Quelle und Anode angelegtes elektrisches Feld, beschleunigt. Die Beschleunigungsspannung, abhängig von der SEM Konstruktion, kann zwischen 0,1-50kV liegen. In dieser Arbeit verwendete Spannungen lagen zwischen 1 und 30kV.

4.2.1 Elektronenquelle

Die Elektronenquelle ist der Teil des Elektronenmikroskopes, der für die Elektronenstrahlerzeugung verantwortlich ist. In Abb. 4.2 ist schematisch eine Elektronenquelle dargestellt.

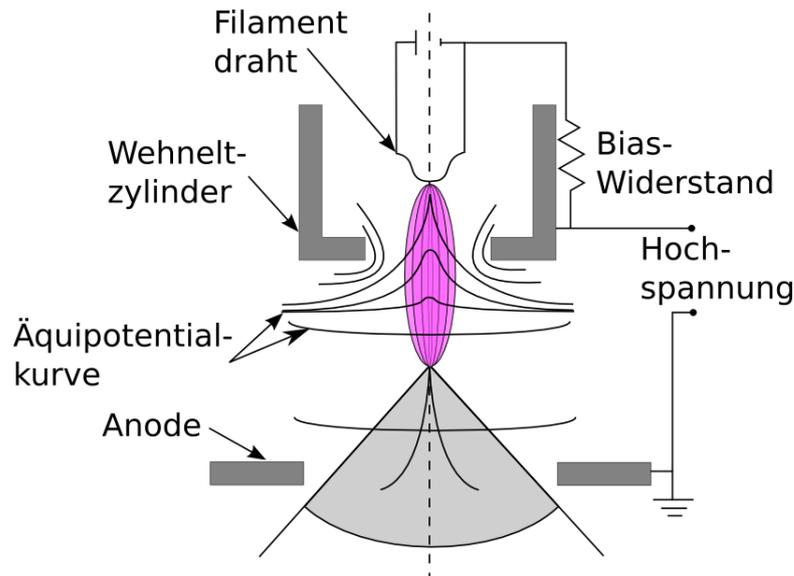


Abbildung 4.2: Aufbau einer Elektronenquelle (Filament) [37]

Um Elektronen zu emittieren, wird ein Filament, z.B. eine Wolframkathode, auf hohe Temperatur geheizt. Hierdurch wird aufgrund der thermischen Anregung die Austrittsbarriere überwunden. Dieser Effekt wird auch als Glühemission bezeichnet. Die emittierten Elektronen werden mit Hilfe einer Bündelungselektrode (Wehneltzylinder) zu einem Strahl gebündelt und wegen der zwischen Kathode und Anode anliegenden Hochspannung in Richtung der Probe beschleunigt.

Die wichtigsten spezifischen Eigenschaften des Elektronenmikroskopes, die von der Elektronenquelle abhängen, sind die Intensität des Elektronenstrahlstromes, in Analogie zur Licht-Optik entspricht dieser der Helligkeit, die Quellengröße, die ein Maß für die Verkleinerung durch die Linsen ist, um einen kleinen Spot auf der Probe zu erzeugen, sowie die Energieverteilung der erzeugten Elektronen, die möglichst klein sein sollte, welches eine einfachere Kontrolle des Strahles erlaubt.

Verschiedene Quellentypen sind in folgender Tabelle zusammen mit ihren Charakteristiken zusammengefasst [2], [17] (FEG - Field Emission Gun).

Quellentyp	Helligkeit	Quellen- grosse [μm]	Energie- Verbreitung [eV]	Vakuum- Bedingung [Torr]
Wolfram	$\approx 10^5$	≈ 25	2 – 3	10^{-6}
LaB ₆	$\approx 10^6$	≈ 10	2 – 3	10^{-8}
Warm FEG	$\approx 10^8$	≈ 0.02	0.9	10^{-9}
Kalt FEG	$\approx 10^8$	≈ 0.02	0.25	10^{-9}

Wolfram- und Lanthanhexaboridquellen (LaB₆) werden meistens verwendet, wobei in dieser Arbeit ausschließlich Wolfram Kathoden eingesetzt wurden.

4.2.2 Elektromagnetische Linsen

Analog zu optischen Verfahren, müssen die Elektronen in einem SEM fokussiert und genau abgelenkt werden können. Dieses kann durch das Anlegen eines elektromagnetischen Feldes realisiert werden, wobei für eine genaue Fokussierung mehrere Linsen verwendet werden müssen. Der schematische Aufbau eines fokussierenden Systems in einem SEM ist in Abb 4.3 gezeigt.

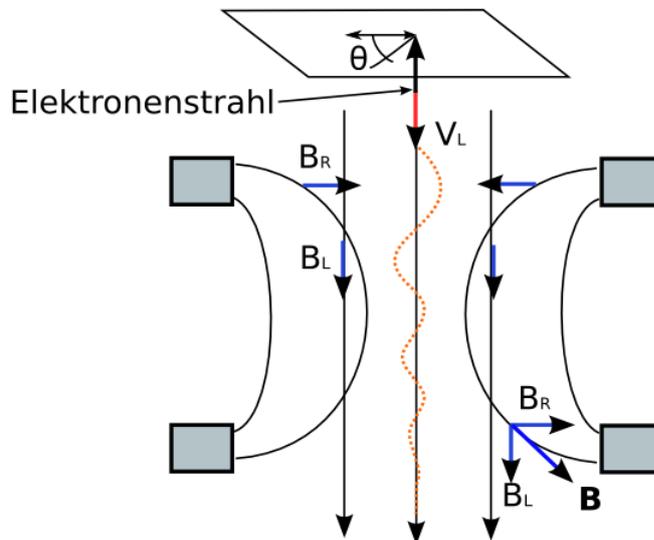


Abbildung 4.3: Schematischer Funktionsaufbau einer elektromagnetischen Linse [37]

Elektronen, die nicht genau entlang der optischen Achse mit einer Geschwindigkeit \vec{v} sich bewegen, erfahren eine Lorentzkraft $\vec{F}_L = e(\vec{v} \times \vec{B})$

senkrecht zu \vec{v} und \vec{B} , die die Elektronen auf Spiralbahnen um die optische Achse zwingt. Dabei wird der Rotationsradius sukzessiv verkleinert. Elektronen, die sich entlang der optischen Achse bewegen, erfahren gleich starke Kräfte von allen Seiten, so dass ihre Bahn unverändert bleibt.

4.2.3 Wechselwirkung mit dem Substrat

Elektronen, die in der Elektronenquelle erzeugt und beschleunigt werden, dringen wegen ihrer hohen Energien in die Probe ein und wechselwirken mit den Probenatomen. Diese Wechselwirkung lässt sich in drei Hauptarten unterteilen, die in Abb. 4.4 zu sehen sind.

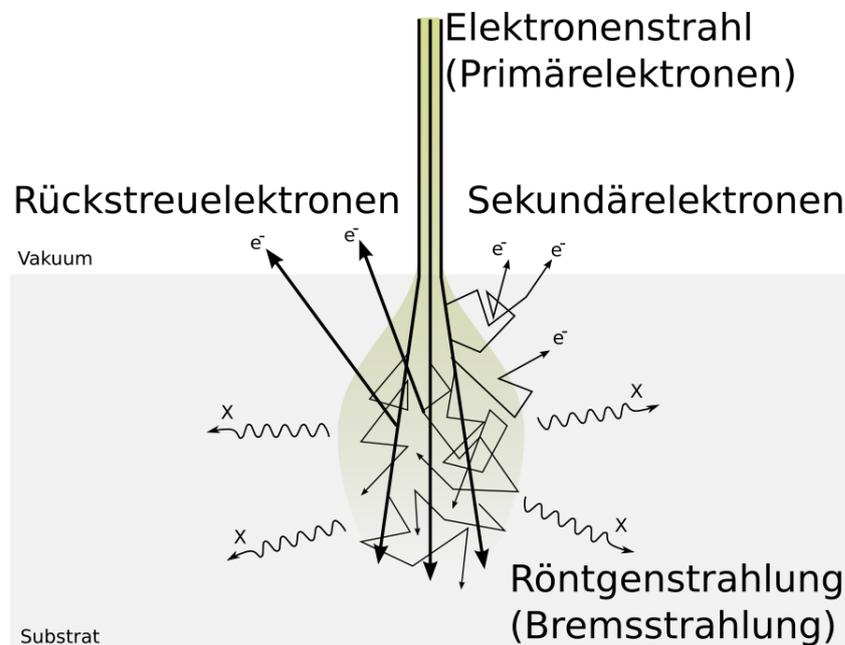


Abbildung 4.4: Wechselwirkung der Primärelektronen mit der Probe und die Erzeugung charakteristischer Sekundäreffekte

Primärelektronen können wegen ihrer hohen Energie (30keV) andere Elektronen aus den Atomschalen rausschlagen, wobei sie Energie abgeben. Diese herausgeschlagenen, niederenergetischen Elektronen werden als Sekundärelektronen bezeichnet, wobei ein hochenergetisches Primärelektron mehrere Sekundärelektronen erzeugen kann. Nur Sekundärelektronen in einem Bereich von 1-10nm unterhalb der Oberfläche können diese wieder verlassen und detektiert werden.

Des Weiteren können zum einen Primärelektronen ohne Energieverlust unter großen Winkeln abgelenkt werden und zum anderen können sie, aufgrund ihrer hohen Energie, tief ins Volumen eindringen. Dies bewirkt, dass diese Rückstreuelektronen aus einem wesentlich größeren Volumen um den Auftreffpunkt des Primärstrahls austreten können und dementsprechend das Auflösungsvermögen gegenüber der Sekundärelektronen deutlich schlechter ist.

Die Ionisation innerer Atomschalen, bewirkt die Erzeugung materialcharakteristischer Röntgenstrahlen. Dieser Effekt passiert deutlich seltener im Vergleich zu den beiden oben genannten Effekten und sein Einfluss auf das SEM Abbildungsvermögen ist vernachlässigbar.

4.3 Rastersondenmikroskopie

Unter dem Begriff der Rastersondenmikroskopie werden alle Mikroskopieverfahren verstanden, die das generierte Bild nicht in einer einzelnen Aufnahme erzeugen, sondern jeden Bildpunkt separat mit einer Sonde abtasten und aufnehmen. Dieser Vorgang wird mit rastern bezeichnet. Zu dieser Familie gehören unter anderem das Rasterkraftmikroskop (Atomic Force Microscope - AFM) und das Rastertunnelmikroskop (Scanning Tunneling Microscope - STM). Der größte Unterschied gegenüber z.B. dem Elektronenmikroskop besteht darin, dass statt Strahlung (Licht, Elektronen) eine mechanische Messsonde zur Abrasterung der Probe verwendet wird, und jeder Punkt separat mit Hilfe eines Computers aufgenommen und zu einem Bild zusammengesetzt wird. Hierbei unterscheiden sich die Rastersondenmikroskopiemethoden hauptsächlich in der Information, die durch die Sonde gewonnen wird.

4.3.1 Das Rasterkraftmikroskop - AFM

Bei der Rasterkraftmikroskopie wird mit Hilfe einer sehr feinen, lokal mit der Probenoberfläche wechselwirkende Messsonde - der Spitze des Rasterkraftmikroskops (Cantilever) - die Oberfläche in einem Rasterverfahren Zeile für Zeile abgescannt. Die relative Bewegung wird zwischen Spitze und Probe über Piezo-Stellelemente realisiert.

Damit kleinste Kraftänderungen detektiert werden können, wird die Rückseite des Cantilevers als Spiegel (z.B. durch Bedampfen mit Gold, Chrom oder Platin) verwendet, an dem der Strahl eines Lasers reflektiert wird. Die Auslenkung des Strahls wird mittels einer Viersegment - Fotodiode detektiert. Dieses Verfahren wird als Lichtzeigerprinzip bezeichnet. Ströme von jeder der vier Segmente werden verglichen und hieraus der Biegegrad errechnet.

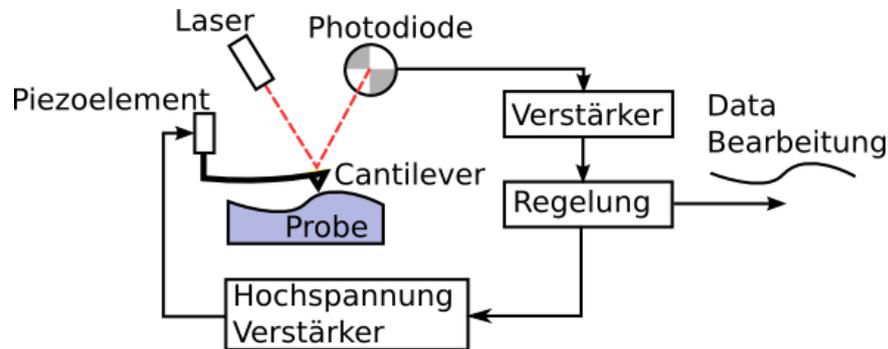


Abbildung 4.5: Schematischer Aufbau eines AFMs

Für eine Betrachtung nur der vertikalen Biegung würde eine Zweisegment - Diode ausreichen, aber um den Anwendungsbereich zu vergrößern wird die Viersegmentdiode benötigt, da sie auch die Kräfte die quer zur Cantileverachse wirken (Drehkräfte), detektiert. Ein schematischer Aufbau ist in Abb. 4.5 zu sehen.

Die Besonderheit der Rasterkraftmikroskopie liegt in der Möglichkeit, nicht nur Informationen über die Topographie einer Probe zu erhalten, sondern auch lokal mechanische Eigenschaften der Probe wie Reibung, Viskosität, E-Modul oder G-Modul bestimmen zu können. Zudem muss die Probe nicht, wie beim STM, elektrisch leitfähig sein.

Theorie

Um die AFM-Abbildungsmethodik verstehen zu können, müssen die während der Messung wirkenden Kräfte beschrieben werden. Allgemein wird diese Wechselwirkung zwei entgegengerichteten Kräften zugeschrieben.

Die erste in diesem Zusammenhang zu erwähnende Kraft ist die van-der-Waals Kraft, die zu den langreichweitigen Kräften gehört. Ihr Wirkungsbereich reicht von wenigen Å bis hin zu einigen hundert Å. Dieser Effekt lässt sich mit der Dipol-Dipol Wechselwirkung erklären. Hierbei kann ein permanenter Dipol in einem neutralen Teilchen einen Dipol induzieren, wodurch die Wechselwirkung verursacht wird. Bei einem neutralen Teilchen beträgt das zeitliche Mittel des Dipolmoments Null. Aufgrund von Fluktuationen der Ladungsträgerverteilung kann ein momentaner Dipol entstehen. Ein solcher Dipol, kann in anderen Teilchen ein weiteres Dipolmoment induzieren und zu einer Wechselwirkung führen. Aus diesem Grunde ziehen sich auch neutrale Atome, wie z.B. Edelgase, an.

Die Wechselwirkungsenergie E_i der van-der-Waals Kraft kann mit folgen-

der Formel beschrieben werden.

$$E_i(d) = -\frac{C}{d^n}$$

wobei d der Abstand zwischen Spitze und Probe, C eine Proportionalitätskonstante und n eine spitzengeometrieabhängige natürliche Zahl ist [30].

Die zweite relevante Kraft, die bei kleinen Abständen zwischen Spitze und Probe ($< 5 \text{ \AA}$), ist repulsiv und wird als Kurzreichweitige Kraft bezeichnet. Die Repulsivität ist im Pauli-Ausschlussprinzip des Überlappes der Wellenfunktionen der Spitzen- und Probenatomen begründet. Ein experimenteller Zusammenhang zwischen dieser Wechselwirkungsenergie E_i und dem Abstand d kann wie folgt ausgedrückt werden:

$$E_i \approx d^{-12}$$

Das Addieren beider Kraftkomponenten ergibt das sogenannte Lennard-Jones-Potential, welches die gesammte Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe beschreibt:

$$E(d) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{d} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{d} \right)^6 \right]$$

Hierbei entspricht ε der minimalen potentielle Energie im Gleichgewichtsabstand, der bei $d = 2^{\frac{1}{6}}\sigma$ liegt, σ einem van-der-Waals Teilchenradius, der normalerweise experimentell ermittelt wird. Der Potentialverlauf ist in Abb. 4.6 dargestellt.

Messmodus

Die verschiedenen Betriebsmodi des Rasterkraftmikroskopes nutzen die oben beschriebenen unterschiedlichen atomaren Wechselwirkungen aus. So basiert der Contact-Mode auf der repulsiven Kraft, der Non-Contact-Mode auf der attraktiven Kraft und der Intermittant-Contact-Mode auf beiden Kraftkomponenten, wie in Abb. 4.6 zu sehen ist.

Im Non-Contact-Mode werden anziehende langreichweitige Kräfte ausgenutzt. Hierzu wird die Spitze auf eine Entfernung von $(10 - 100nm)$ zur Probe gebracht. Die hierbei auftretenden Kräfte liegen im Bereich von $10^{-12} - 10^{-14}N$, die nur schwer zu detektieren sind. In diesem Modus wird in der Regel nicht die Verbiegung des Cantilevers detektiert, sondern die Änderung der Spitzenresonanzfrequenz, die von den kleinen Kräften beeinflusst wird. Die Spitze wird dazu mit einem äußeren Resonator zum Vibrieren angeregt.

Die Intermittant-Contact-Mode oder Tapping-Mode ist dem Non-Contact-Mode ähnlich, da auch bei diesem Modus der Cantilever in Vibration versetzt

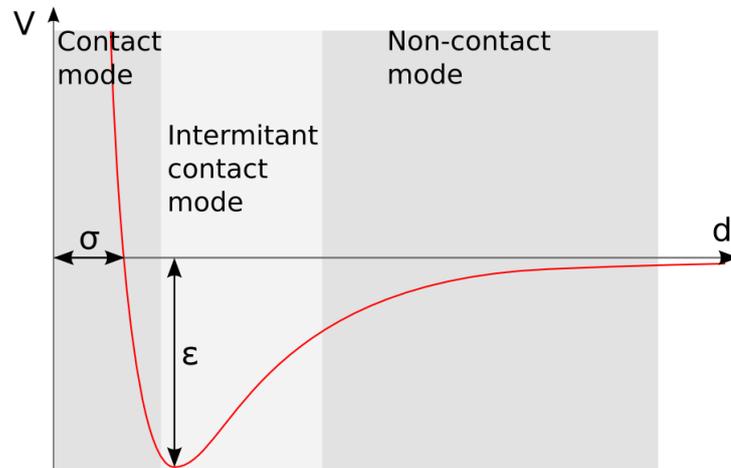


Abbildung 4.6: Theoretischer Verlauf des Lennard-Jones Potenzials und die entsprechenden AFM-Betriebsmodi: Non-Contact-, Intermittant-Contact- und Contact-Mode

wird. Die Spitze wird in diesem Fall allerdings näher bis auf einige Å an die Probe angenähert und die Dämpfung der Schwingungsamplitude gemessen, die durch die repulsive Kraft beeinflusst wird. Der Non-Contact-Mode und der Tapping-Mode gehören zu einer Gruppe von AFM-Modi, bei denen die Probe von der Spitze nicht berührt wird.

In der Regel wird das AFM im Kontakt-Mode betrieben, was bedeutet, dass die Spitze in direktem Kontakt mit der Probe steht. Sie wird elastisch an die Probenoberfläche gepresst, d.h. es liegt eine mechanische Wechselwirkung vor, und der Cantilever wird je nach Topographie in vertikaler Richtung ausgelenkt. Durch Reibung entstehen auch zusätzliche Lateralkräfte. Über diese Auslenkung Δx und die Federkonstante k des Cantilevers lässt sich über das Hook'sche Gesetz die Kraft F bestimmen, die zwischen Spitze und Probe wirkt.

$$F = -k\Delta x$$

Die Kräfte liegen hierbei im Bereich von 10^{-7} - 10^{-11} N und sind deswegen im Vergleich zum Non-Contact-Mode einfacher zu detektieren. Die Federkonstantenwerte k normaler Cantilever liegt typischerweise im Bereich von 0.01 und 1N/m .

Der Contact-Mode lässt sich weiter in zwei Modi unterteilen - dem Constant-Height- (Abb. 4.7) und dem Constant-Force-Mode (Abb. 4.8).

Bei dem Constant-Height-Mode wird die Spitze über die Probe geführt ohne Rückkopplung zum Z-Regler. Dieses führt dazu, dass die Spitze immer

auf gleicher absoluter Höhe gehalten wird und seine unterschiedlich starke Verbiegung detektiert wird. Dieser Modus führt bei größeren Unebenheiten dazu, dass die Spitze und die Probe leicht zerstört werden können, und er dementsprechend kaum Anwendung findet.

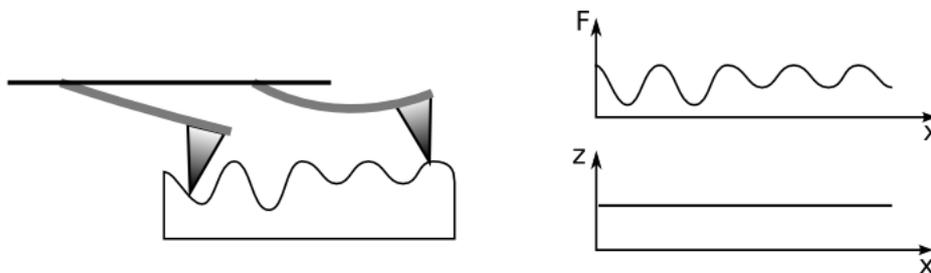


Abbildung 4.7: Schematische Abbildung des Constant-Height-Modus beim AFM

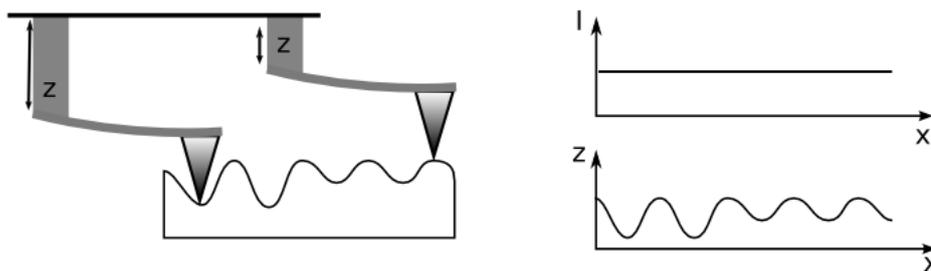


Abbildung 4.8: Schematische Abbildung des Constant-Force-Modus beim AFM

Der meist verwendete Modus ist der Constant-Force-Mode. Hier wird mit Hilfe einer Regelungstechnik des Cantileverpiezoelements die Kraft F , die auf den Cantilever wirkt, nachgeregelt und die entsprechenden Änderungen detektiert. Eine Zerstörung der Spitze ist somit kaum möglich, allerdings beeinträchtigt die ständige Regelung die Scangeschwindigkeit.

4.3.2 Das Rastertunnelmikroskop - STM

Bei einem Rastertunnelmikroskop wird eine Spitze in geringem Abstand über eine leitende Probenoberfläche geführt. Im Idealfall sollte die Spitze einatomig sein. Im Realfall hingegen tragen aber oft mehrere Atome zum Tunnelstrom bei. Bei einer angelegten Spannung fließt für kleine Abstände $\approx 1\text{nm}$

ein Tunnelstrom zwischen Spitze und Oberfläche, der exponentiell vom Abstand abhängt. Je feiner die verwendete Messsonde und je lokaler die Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe ist, desto höher ist auch die erreichbare Ortsauflösung. Im Falle des STMs lassen sich selbst einzelne atomare Positionen auf der Probenoberfläche noch auflösen.

Das Rastertunnelmikroskop (STM) wurde 1982 von Binnig und Rohrer entwickelt. Diese Entwicklung ermöglichte erstmals die zu untersuchende Probenoberfläche auf atomarer Skala abzubilden und somit Atome und Moleküle sichtbar zu machen [35]. Im Jahre 1986 bekamen Binnig und Rohrer für ihre Erfindung den Nobelpreis der Physik verliehen. Schematisch ist die Aufbau eines STMs in Abb. 4.9 vorgestellt.

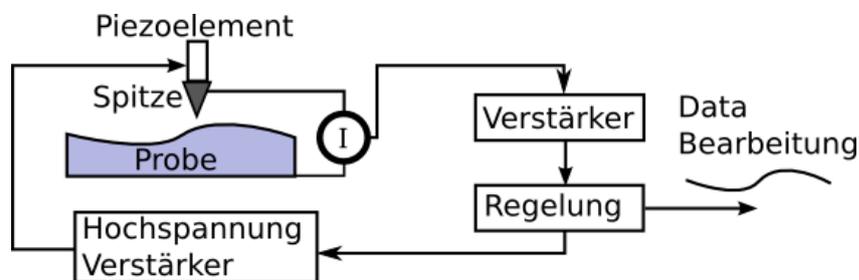


Abbildung 4.9: Schematischer Aufbau eines STMs

Aufgrund der Abhängigkeit vom Tunnelstrom, müssen leitende oder halbleitende Proben verwendet werden. Dieses hat den Nachteil, dass ein Großteil von Materialien nur unter Vakuumbedingungen betrachtet werden kann, um eine Oxidation zu vermeiden.

Theorie

Klassisch ist ein Stromfluss zwischen Spitze und Probe, aufgrund der zwischen ihnen bestehenden Potentialbarriere, verboten. In der klassischen Physik wird eine Energiezufuhr benötigt, um dieses Potential zu Überspringen. In der Quantenmechanik hingegen wird den Elektronen eine Wellennatur zugeschrieben, wodurch sie auch eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit außerhalb des Festkörpers besitzen. In diesen Fall existiert eine von Null verschiedene Wahrscheinlichkeit, dass ein Elektron diese Potentialwand überwinden kann, ohne die klassischen Anforderung an die Energie zu erfüllen.

Dieser Effekt, der in Abb. 4.10 zu sehen ist, wird als Tunneleffekt bezeichnet. Die Lösungen der Schrödinger Gleichung für ein von links auf das

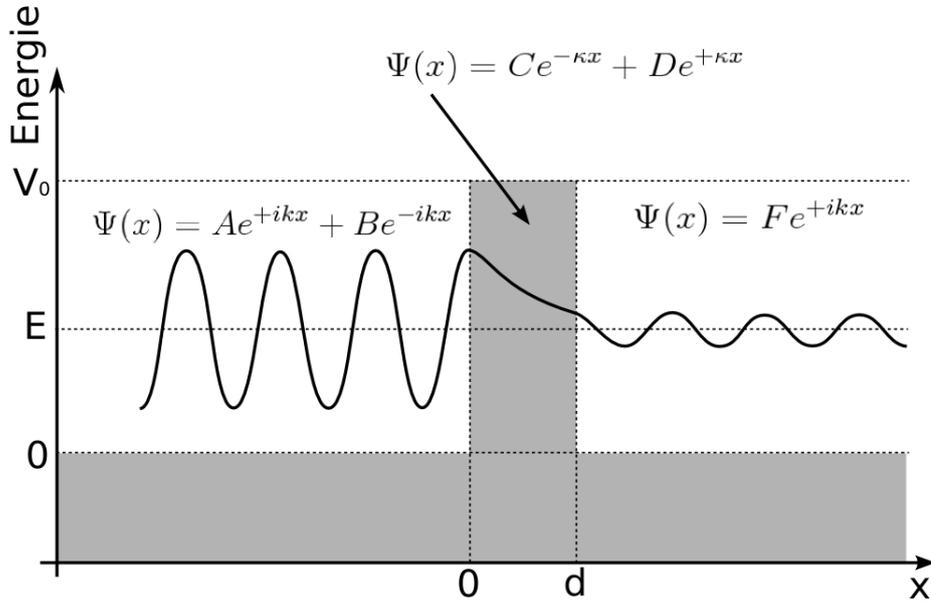


Abbildung 4.10: Tunneleffekt am eindimensionalen Potentialwall

Potential V_0 einfallendes Elektron, lautet:

$$\Psi(x) = Ae^{+ikx} + Be^{-ikx}, \quad \Psi(x) = Ce^{-\kappa x} + De^{+\kappa x}, \quad \Psi(x) = Fe^{+ikx}$$

Die Wellenzahlen k und κ sind wie folgt definiert:

$$k = \frac{\sqrt{2m_e E}}{\hbar}, \quad \kappa = \frac{\sqrt{2m_e (V_0 - E)}}{\hbar}$$

Aus diesen Formeln folgt ein Transmissionskoeffizient für ein von links einfallendes Elektron durch die Potenzialbarriere mit der Energie E und Breite d von:

$$T(E, d) = \left| \frac{F}{A} \right|^2 \propto e^{-\frac{2d\sqrt{2m_e(V_0-E)}}{\hbar}}$$

Der Transmissionskoeffizient steht in sehr gutem qualitativen Zusammenhang mit dem Tunnelstrom,

$$I_T \sim T(E, d)$$

es lassen sich aber wegen der starken Vereinfachung keine exakten Aussagen treffen.

Auf einem STM-Bild sind nicht die Positionen der Atome zu erkennen, sondern die Zustandsdichte der Elektronen, die direkt den gemessenen Strom

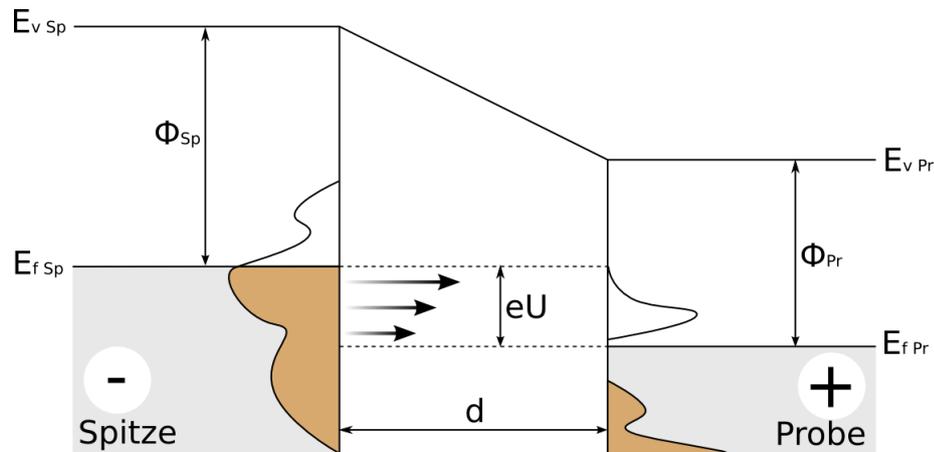


Abbildung 4.11: Potentialdiagramm beim Tunneln zwischen Spitze und Probe mit einem STM

beeinflusst. Das in Abb. 4.11 gezeigte Potentialdiagramm des Vakuumtunnelns vervollständigt das STM Funktionsprinzip.

Die Abb. 4.11 zeigt die materialspezifische elektronische Struktur der Spitze und der Probe. Hierbei liegt die Spitze auf einem höheren positiven Potential im Vergleich zu der Probe, und es können Elektronen von besetzten in unbesetzte Zustände tunneln. Dieses Verfahren erlaubt die Zustandsdichte des Leitungsbandes der Probe abzubilden und die entsprechende Abbildung wird als Empty-State Aufnahme bezeichnet. Das Anlegen einer negativen Spannung an die Spitze bewirkt eine Verschiebung der elektronischen Struktur nach unten, so dass ein Elektronenfluss von besetzten Zuständen der Probe in unbesetzte Zustände der Spitze stattfindet. Das hieraus resultierende Bild wird als Filled-State Aufnahme bezeichnet und beruht auf der Zustandsdichte des Valenzbandes.

Tunneltheorie

Die einfache Tunneltheorie liefert für das Verständnis des STMs keine guten quantitativen Werte. Bardeen [32] untersuchte den Tunneleffekt im Jahre 1961 und kam zu dem Ergebnis, den Tunneleffekt als zwei unabhängige gekoppelte Systeme (z.B. Spitze und Probe) zu behandeln. Als Lösung ergeben sich die Wellenfunktionen, deren Betragsquadrat der Überlagerung der Wahrscheinlichkeit des Elektronentransfers entsprechen. Die Bardeen'sche Tunneltheorie wurde von Tersoff und Hamann für ein STM weiterentwickelt. Dieses

fürte für eine Näherung für kleine Werte von $k_B T$ zu folgender Formel [33]:

$$I = \frac{4\pi e}{\hbar} \int_0^{-eU} d\varepsilon \rho_{probe} \left(E_{fermi}^{probe} + eU + \varepsilon \right) \rho_{spitze} \left(E_{fermi}^{spitze} + \varepsilon \right) |M|^2$$

Hierbei entspricht ρ_{spitze} und ρ_{probe} den Zustandsdichten der Spitze und der Probe, eU der angelegten Bias-Spannung und M der quantenmechanischen Übergangsmatrix.

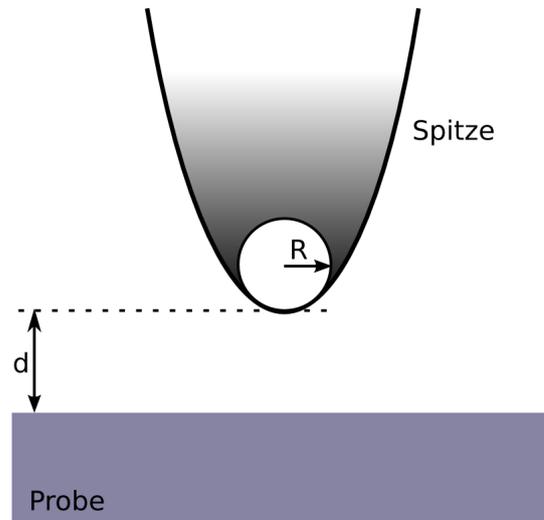


Abbildung 4.12: Näherung nach Tersoff-Hamann: Spitze wird als einatomig und punktförmig angenommen

Sehr wichtig für die Rechnung und Entwicklung der STM-Tunneltheorie ist die Tersoff-Hamann-Näherung [34]. Diese nimmt die Spitze als einatomar und punktförmig an. Mit dieser Annahme kann die Wellenfunktion ψ_ν der Spitze durch ein Kugelpotential angenähert werden und lässt sich durch folgende Formel ausdrücken:

$$|\psi_\nu(\vec{r}_0)|^2 \sim e^{-2\kappa(R+d)}$$

Das zugrundeliegende Modell ist in Abb. 4.12 dargestellt.

Messmodus

Das STM kann in zwei verschiedenen Messmodi betrieben werden. Der Erste und am häufigsten verwendete ist der *constant current mode* (Abb. 4.13). Hierbei wird der Strom während der Messung konstant gehalten. Dies hat zur

Folge, da der Tunnelstrom bei einer festen Spannung vom Abstand zwischen der Spitze und der Probe abhängt, dass während der Messung die Spitze nachgeregelt wird. Hierbei kann der Abstand zwischen Spitze und Probe zusammen mit der Messempfindlichkeit durch den Stromsollwert eingestellt werden. Die Abstandsregelung wird wie beim AFM mit einem Piezoelement durchgeführt. Diese Methode lässt sich auch bei rauen oder schiefen Oberflächen einsetzen, da auf diesen Wege eine Spitzenzerstörung (Tip-Crash) vermieden werden kann. Allerdings ist dieses Verfahren aufgrund der Regelung sehr langsam.

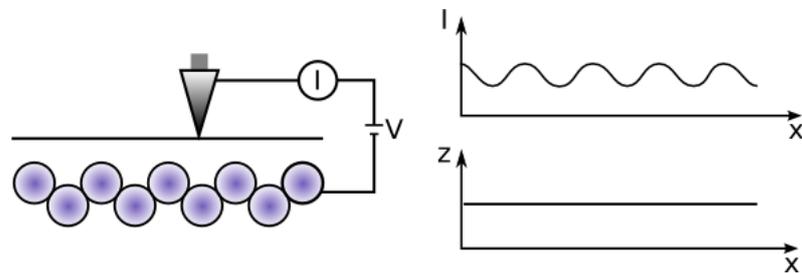


Abbildung 4.13: Darstellung des Constant-Current-Mode

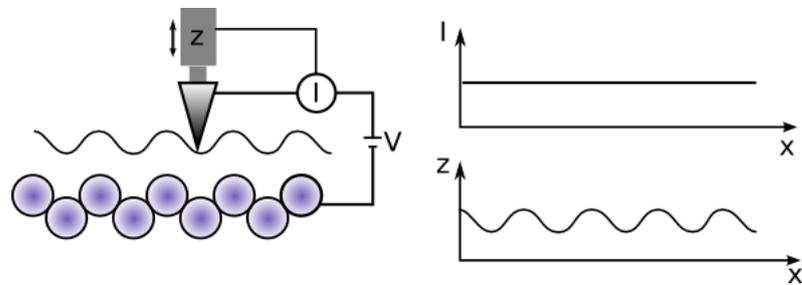


Abbildung 4.14: Darstellung des Constant-Height-Mode

Bei dem zweiten Verfahren, dem sogenannten *constant-height-mode* (Abb. 4.14), wird die Höhe konstant gehalten und die Stromänderungen über einen Computer registriert. Da in diesem Modi kein Wert geregelt werden muss, kann die Messung erheblich schneller durchgeführt werden. Allerdings können keine rauen Oberflächen abgebildet werden, da dieses unweigerlich zu einer Zerstörung der Spitze führen.

Kapitel 5

Drahtherstellung

Die Herstellung geeigneter Nanodrähte, die für Elektromigrationsexperimente verwendet werden, erfordern eine zuverlässige und reproduzierbare Methode, die im Idealfall einfach und schnell ist. In dieser Arbeit wurde hauptsächlich hierfür die Elektronenstrahlolithographie verwendet. Jedoch unterliegt der Draht vor dem Elektromigrationsschritt gewissen Anforderungen. Zum einen sollte der Draht an der potentiellen Durchbruchstelle möglichst dünn sein, um eine weitergehende Untersuchung mit dem STM/AFM in diesem Bereich zu ermöglichen. Des Weiteren sollte er möglichst schmal an der engsten Stelle sein, um einen genauen Durchbrennpunkt festzulegen. Zum Anderen erfordert die Wärmeentwicklung und die dadurch bedingte Thermomigration eine Optimierung der Geometrie des Kontaktbereichs. Dies bedeutet, dass die Geometrie sowohl in 2D als auch in 3D zur besseren Wärmeabfuhr angepasst werden muss, um diesen Effekt zu unterdrücken und eine bessere Kontrolle zu ermöglichen. Hierfür werden sowohl lithographische als auch wachstums-spezifische Schritte eingesetzt, auf die in diesem Abschnitt eingegangen wird. Die entsprechende Verfahren ist schematisch in Abb. 5.1 dargestellt.

5.1 Wafereigenschaften

In der vorliegenden Arbeit wurden Si(100)-Wafer mit niedriger Dotierung ($> 1000\Omega\text{cm}$) verwendet. Hierdurch kann der Einfluss des Substrates auf die Messung vermieden werden, so liegt z.B. der gemessene Widerstand eines entsprechenden Wafers im $\text{G}\Omega$ -Bereich bei ℓN_2 Temperatur. Si(100) Wafer finden normalerweise in der Industrie häufiger ihre Anwendung als beispielsweise Si(111)-Wafer. Wie in der Oberflächenphysik bekannt ist [43], [44], lässt sich Silber auf Si(100) bei 136 K epitaktisch wachsen, und es können somit wohldefinierte Schichtdicken eingestellt werden.

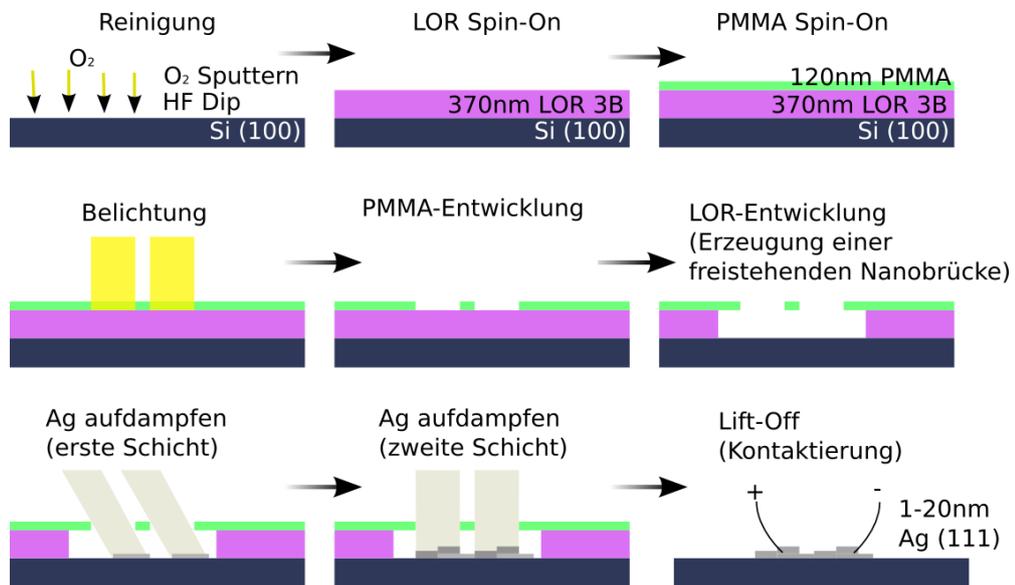


Abbildung 5.1: Schematische Bearbeitungsschritte zur Herstellung einer vertikal optimierten 3D-Struktur unter Verwendung eines Doppellacksystems

5.2 Aufspinnen der Lacke

Einzellack

Der bei dieser Lacktechnik in dieser Arbeit eingesetzte Photoresist ist das PMMA. Der entsprechende Wafer wurde im Vorfeld zuerst in HF 1% gedippt, um eine reine wasserstoffterminierte Oberfläche zu erzeugen und um das Oxid zu entfernen. Im Anschluss wurde, wie im vorherigen Kapitel beschrieben, eine PMMA-Lackschicht mit einem Molekulargewicht von 950K aufgebracht und mit 6000 Umdrehung pro Minute aufgesponnen. Zum Abschluss wurde der belackte Wafer mit einer Heizplatte für einige Minuten bei 140 °C gebacken.

Doppellack

Bei dieser Technik werden zwei verschiedene Photoresiste auf einen Wafer aufgebracht, hier PMMA und LOR 3B, aber auch andere Resistkombinationen wie z.B. PMMA/PMAA sind möglich. Hierzu wird der Si-Wafer zuerst in einem O_2 -Plasma-Ätzverfahren gereinigt und im Anschluss der LOR 3B-Lack mit einer Dicke von 370nm bei einer Drehzahl von 5000-6000 Umdrehung pro Minute aufgesponnen. Abschließend wird der Wafer dann bei 200 °C für 5min

auf einer Heizplatte oder für 30min in einem Konfektionsofen gebacken. Die zweite Photoresistschicht (PMMA) wird, wie bei der Einzellacktechnik beschrieben, aufgebracht. Die in dieser Arbeit verwendete Schichtdicke betrug 120nm.

Wie sich in verschiedensten Experimenten gezeigt hat, liefern Proben mit dem beschriebenen Doppellack-System, trotz längerer Vorbereitungszeit, bessere Ergebnisse als Einzellackproben. Deswegen, wie auch in Kapitel 6 zu sehen ist, lag der Fokus auf dem Zweischichtverfahren.

Ein wichtiger Punkt bei der Herstellung lithographischer Nanostrukturen ist die Tatsache, dass eine ständige Verkleinerung der Wellenlänge in der Lithographie und die dadurch bedingte Strukturskalierung, nicht nur problematisch für die Optiken entsprechender hochenergetischer Strahlung sind, sondern heutzutage eingesetzte Reiste, aufgrund ihrer chemischen Struktur, Strukturgrößen nicht unter 20nm erlauben [46].

5.3 Geometrieoptimierung

Wie in dem Kapitel 2 gezeigt wurde, ist die Wärmeabfuhr für die Durchführung eines kontrollierten Elektromigrationsprozesses elementar. Bestrebungen die Thermomigration gezielt auszunutzen, führten zu keinem nennenswerten Fortschritt, eine Vermeidung hingegen lieferte bessere Resultate. Um dementsprechend die Wärme optimal abzuführen, muss die Geometrie des Nanodrahtes sowohl lateral(2D) als auch vertikal(3D) angepasst werden. Diese Optimierungsschritte werden im folgenden vorgestellt und die verschiedenen Formen, sowie ihre Vor- und Nachteile beschrieben.

Einzellack

Die erste untersuchte Struktur besteht aus zwei Dreiecken, deren Spitzen sich berühren. Hierdurch gibt es eine engste Stelle die, aufgrund der höchsten Stromdichte, welche antiproportional zur Querschnittsfläche ist, primär durchbrennen sollte. Dieses führt theoretisch zur höchsten Erwärmung der Struktur im Berührungspunkt und zu einem lokalen Maximum der Nettokraft. Hingegen dieser Überlegungen zeigte dieser Bereich eine hohe Stabilität, so dass trotz der hohen Stromdichte, der Draht dort nicht durchbrannte, sondern sich Elektromigrationseffekte häufig schon $\approx 1\mu m$ vor der Mitte zeigten und einen Materialtransport zum Berührungspunkt stattfand und sich in dieser Region sogenannte 'hillocks' ausbildeten. Auf der nachfolgenden Abb. 5.2 ist zum einen die schematische Stromdichteverteilung sowie die Hillockbildung im Berührungspunkt dargestellt.

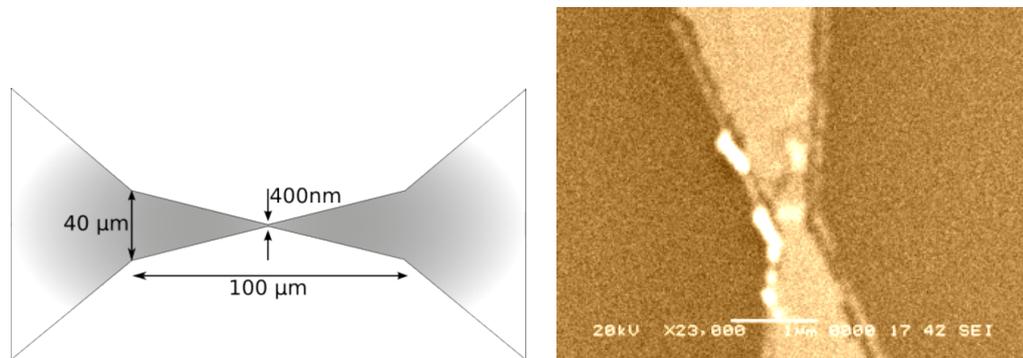


Abbildung 5.2: Links: Dreiecksgeometrie mit schematischer Stromdichteverteilung; Rechts: Hillockbildung im Berührungspunkt des Dreiecksstruktur (SEM-Aufnahme)

Eine weitere Erhöhung der Stromdichte durch eine Verengung des Kontaktbereiches führte zu keiner Verbesserung.

In einem nächsten Schritt wurden Strukturen erzeugt mit deren Hilfe Gaps an reproduzierbaren Orten erzeugt werden konnten. Dieses lässt sich aufgrund hoher Stromgradienten, wie in Abb. 5.3 und Abb. 5.4 zu sehen ist, realisieren. Im folgenden werden zwei entsprechende Geometrieformen vorgestellt, die sogenannte 'Langdraht-Struktur' und die 'Hochgradient-Struktur'.

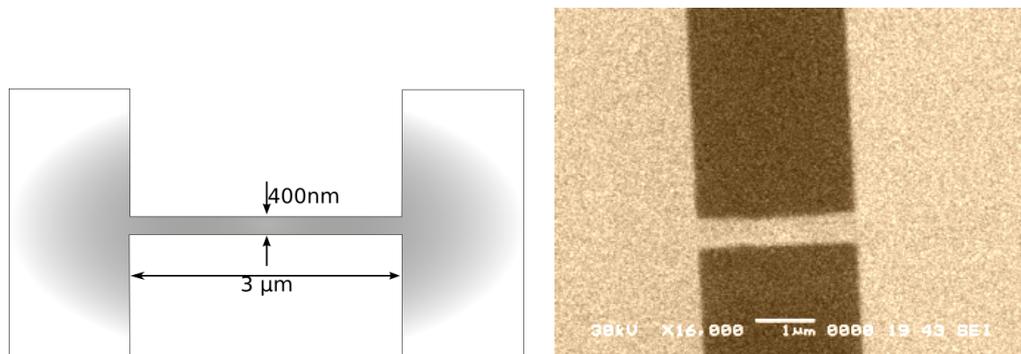


Abbildung 5.3: Links: 'Langdraht-Struktur' mit schematischer Stromdichteverteilung; Rechts: Elektronenmikroskopaufnahme der 'Langdraht-Struktur'

Das Ergebnis dieser Geometrieänderung ist die Entstehung der Gaps fast ausschließlich im Übergangsbereich zwischen dem Draht und dem Pad. Sehr selten konnten auch Gaps entlang des Drahtes erzeugt werden. Der Durchbrennpunkt bei der 'Langdraht-Struktur' (links oder rechts) lässt sich

über die Stromrichtung steuern. Dieses Resultat des Elektromigrationseffektes stimmt sehr gut mit einer Simulationen einer Stromdichteverteilung von Jens Lienig und Göran Jerke [28], die in Abb. 5.5 abgebildet ist, überein. Es zeigte sich allerdings, dass die erzeugten Gaps für molekulare Anwendungen ungeeignet sind ($>10\text{nm}$).

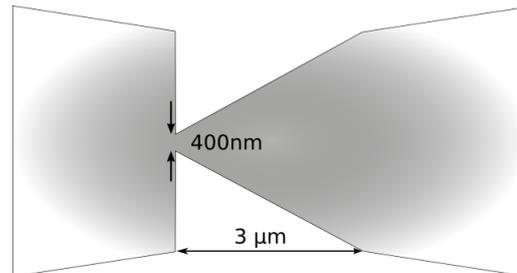


Abbildung 5.4: 'Hochgradient-Struktur' mit schematischer Stromdichteverteilung

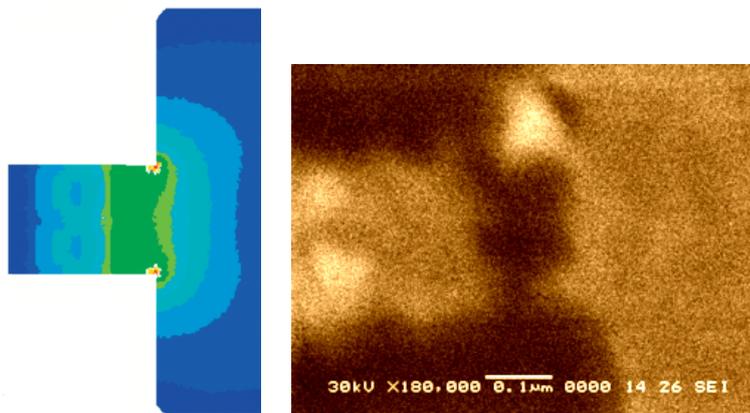


Abbildung 5.5: Links: Simulation der Stromdichteverteilung beim Übergang eines schmalen in einen breiten Draht; Rechts: Experimentelles Ergebnis dieser Geometrie

Um eine Stromrichtungsabhängigkeit zu vermeiden, wurde in einem weiteren Schritt eine Geometrie getestet, die einen hohen Stromgradienten besitzt und sehr genau durchbrennbar ist. Hierbei handelt es sich um die in Abb. 5.4 gezeigte 'Hochgradient-Struktur'. Diese Geometrie besitzt zwar den Vorteil, dass sie stets am Übergang zwischen Pad und Draht durchbrennt, allerdings ist bei einer Struktur mit einem hohem Gradienten eine sehr hohe lokale Erwärmung unvermeidbar, die zu Thermomigrationseffekten sowie

einem Schmelzen von Material und zur Entstehung von größeren Gaps führt (>10 nm).

In Abb. 5.6 ist eine Simulation einer lokalen Strombelastung entlang einer Leitungsbahnkurve zu sehen. Sie zeigt deutlich eine erhöhte Stromdichteverteilung an Ecken, die aber durch eine Vergrößerung der Winkel der anliegenden Seiten verringert werden kann.

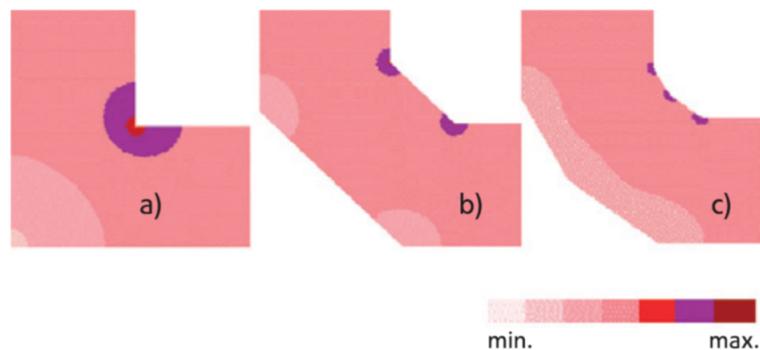


Abbildung 5.6: Veranschaulichung der Stromdichteerhöhung an 90° (a), 135° (b) und 150° -Ecken (c), wodurch die Notwendigkeit von runden Kontakten verdeutlicht wird

Unter der Berücksichtigung der Simulationen [28] und der erhaltenen Ergebnisse lässt sich resümieren, dass der Stromgradient und die entstehende lokale Wärme besser abgeführt werden muss. Dieses verlängert zwar die Durchbrennzeit, aber auch kleinere Gaps sollten auf diesem Wege realisierbar sein. Hierzu bietet sich eine abgerundete Geometrie an, die, wie in Abb. 5.7 zu sehen ist, auch getestet wurde.

Diese Geometrie lieferte im Vergleich zu den Bisherigen die besten Ergebnisse. So führte diese Strukturänderung zu einer besseren Kontrolle über den Durchbrennpunkt und auch zu einer Optimierung der Wärmeabfuhr in zwei Dimensionen. Hierdurch konnte die Gapgröße weiter reduziert werden und zuverlässig Gaps bis hin zu 5nm erstellt werden.

Es zeigte sich, dass Wärme der wahrscheinlich entscheidende Faktor zur Herstellung molekularer Kontakte unter Verwendung der Elektromigration ist. Um nach der Optimierung der lateralen Geometrie die Wärmeabfuhr weiter zu verbessern, bietet sich eine 3D-Wärmeabfuhr an. Hierzu wird ein Doppellack und eine Schattentechnik benötigt, die im folgenden vorgestellt werden.

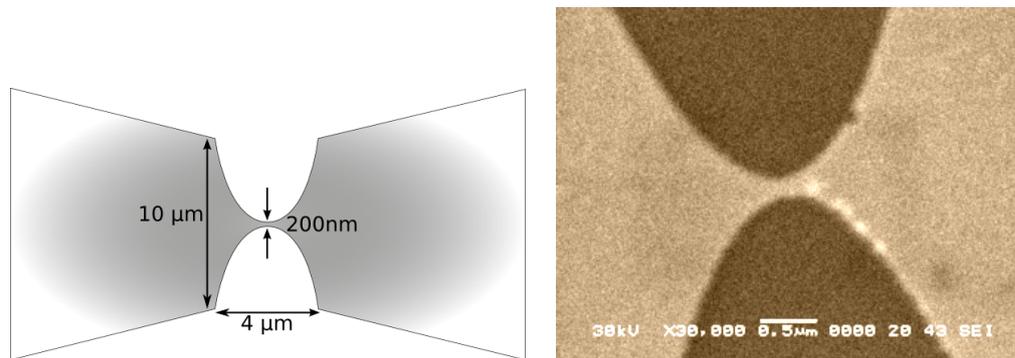


Abbildung 5.7: Links: 'Rund Struktur' mit schematischer Stromdichteverteilung; Rechts: Elektronenmikroskopaufnahme der 'Rund Struktur'

Doppellack

Wie der vorherige Abschnitt gezeigt hat, muss nach der lateralen Optimierung auch die vertikale Komponente angepasst werden, um eine optimale Wärmeabfuhr zu gewährleisten und um die Gapgröße weiter zu verringern. Die Anforderungen an unsere Kontakte führen hierbei allerdings zu einem Problem. Einerseits würden dickere Kontaktpads die entstehende Wärme besser abführen, andererseits muss der Gap Bereich dünn sein, um einen Zugang für STM/AFM zu ermöglichen. Ein weiterer Vorteil eines dünnen Kontaktpads wäre eine bessere Kontrolle über den Durchbrennpunkt und die Verkürzung der Durchbrennzeit. Um diese 'Dick/Dünn-Problematik' zu lösen, wird ein spezielles Verfahren benötigt, das auf der Erzeugung einer Schattenmaske mit Hilfe einer Doppellacktechnik beruht. Hierzu wird mit Standardlithographiemethoden, wie in Kapitel 3 erwähnt, eine freistehende Nanobrücke erzeugt, die im folgenden als sogenannte Schattenmaske ausgenutzt werden kann.

In Abb. 5.9 ist eine mit Hilfe des Doppellacksystems hergestellte Probe dargestellt. Auf diesem Wege kann eine 3D-Struktur erzeugt werden, in der der mittlere Bereich möglichst dünn hergestellt werden kann und diese von dieser Position aus in Richtung der äußeren Padregionen in einen dickeren Bereich übergeht. Hierdurch wird eine bessere Wärmeabfuhr und eine höhere Unempfindlichkeit der Pads gewährleistet.

Die Herstellung einer stufenartigen Struktur mit Hilfe eines Doppellack-Systems, wird in dem folgenden Unterkapitel beschrieben.

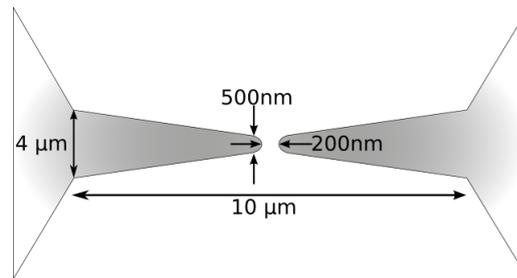


Abbildung 5.8: Schematische Stromdichteverteilung der 3D Geometrie

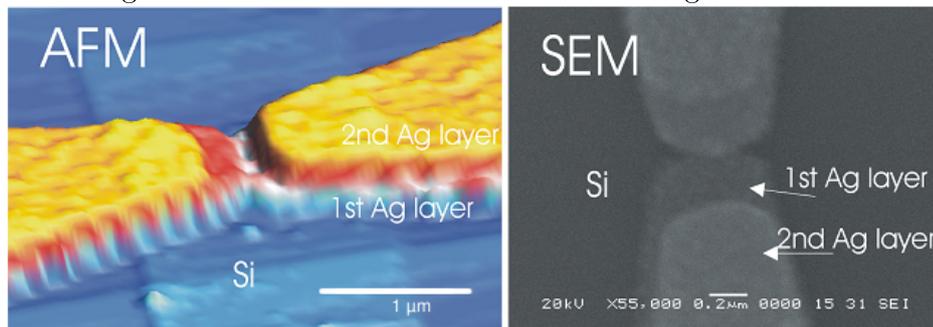


Abbildung 5.9: AFM und SEM Aufnahme eines 3D stufenartig gewachsenen Ag-Zweischichtsystems (1. Schicht: 10nm, 2. Schicht: 12nm)

5.3.1 Belichtung

Der Belichtungsschritt wird mit einem JEOL-5900 Elektronenmikroskop mit einem RAITH-Lithographiesystem durchgeführt. Die zugrundeliegende Methodik ist in Kapitel 3 erklärt worden. Im folgenden werden die während dieses Schrittes verwendeten SEM Einstellungen vorgestellt - der Spotsizes, die Working Distance und die Elektronendosis.

Der 'Spotsizes' entspricht bei der Elektronenmikroskopie und der Lithographie der Größe eines beleuchteten Punktes. Dies kann analog zu der Stiftstärke bei z.B. Filstiften verstanden werden. Die Qualität der Strukturanten hängt dementsprechend von der Größe des 'Spotsizes' ab. Ein Kleinerer hat zwar den Vorteil der höheren Genauigkeit, geht aber zu Kosten der Schreibgeschwindigkeit. In dieser Arbeit stellte sich ein Spotsizes von 43 als ein guter Kompromiss aus Qualität und Schreibzeit heraus.

Die 'Working Distance' (WD) ist der Abstand zwischen der letzten Linse der Elektronensäule und der Probe. Durch eine Verkleinerung der WD sinkt der Fehler, der durch die sphärische Aberration entsteht. Dies führt zu einer Verbesserung der Auflösung. Nachteilig wirkt sich allerdings bei der

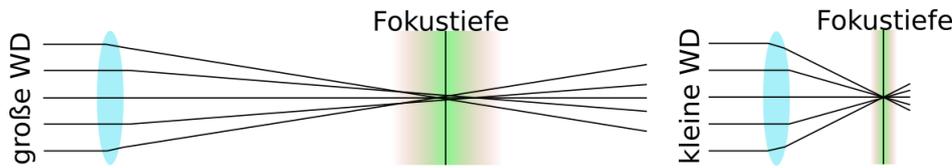


Abbildung 5.10: Einfluss der Working Distance auf die Fokustiefe und den damit zusammenhängenden Fehler durch die sphärische Aberration

Working Distance Verringerung die Verkürzung der dadurch bedingten Fokustiefe aus, welches bei dicken Resisten zu einer deutlichen Verschlechterung der lithographischen Auflösung führen kann. Bei den in dieser Diplomarbeit verwendeten Resistendicken stört dieser Effekt hingegen kaum, wodurch die WD auf seinen Minimalwert von 15mm gestellt wurde.

Die eingestellte Elektronendosis muss auf der einen Seite ausreichend für die De-Polymerisation des Lackes sein und auf der Anderen möglichst klein sein, um z.B. den Proximity-Effekt zu vermeiden. Verschiedene Dosistests haben für die eingesetzte Resistkombination einen Wert von $180 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ als sinnvoll ergeben.

5.3.2 Entwicklung

Chemische Schritte führen oft zu Verunreinigungen der Probe und hängen von vielen Parametern ab. Deshalb sind sie schwer zu wiederholen und erfordern viele Tests. Wie im Kapitel 3 erwähnt wurde, besteht der Entwicklungsschritt bei Doppellacksystemen aus zwei Entwicklungsphasen. Zwischen diesen Schritten ist es sinnvoll die Probe mit Propanol zu spülen und vorsichtig mit Druckluft das Propanol und den Dreck zu entfernen.

Die Entwicklung des PMMAs gestaltete sich als unproblematisch, da deren Entwicklungszeit gut untersucht und dementsprechend immer gute Ergebnisse lieferte. Hierzu wurde das EBL strukturierte PMMA für 2^{30} min in MIBK gelegt. Um den Entwicklungsprozess zu stoppen, muss die Probe im Anschluss sofort vorsichtig mit Propanol gespült werden.

Die zweite Entwicklungsphase, die LOR 3B Entwicklung, ist hingegen sehr unbeständig. Zuerst wird der Entwickler (AZ 726) 1:3 mit reinstem Wasser (z.B. 1,5ml Wasser + 0,5ml AZ 726) verdünnt und im Anschluss die Probe für 10-15 min in diese Lösung gelegt. Nach diesem Vorgang darf keine grünliche Verfärbungen im Strukturbereich mehr erkennbar sein, andererseits muss die Probe zurück ins Entwicklerbad transferiert werden. Die Entwicklungszeit ist hierbei maßgeblich für die Größe des Undercuts verantwortlich. Ein zu

großer Undercut kann bewirken, dass die freigelegten Strukturen einstürzen. Dementsprechend ist eine kurze Entwicklungszeit ratsam. Die anschließende Spülung mit Propanol muss wegen der hohen Empfindlichkeit, der auf diesem Wege erzeugten Nanobrücke, sehr achtsam durchgeführt werden.

In einem abschließenden Dip der Probe in 1% HF für 10 s, können Dreck- und Lackreste, sowie das Oxid von Oberfläche der freigelegten Struktur entfernt werden. Gleichzeitig wird hierdurch die Oberfläche mit Wasserstoff terminiert, welches ein wichtiger Punkt für das epitaktische Wachstum von Ag-Schichten auf Si ist.

In Abb. 5.11 sind verschieden lange Nanobrücken, die auf diesem Wege hergestellt wurden, zu sehen.

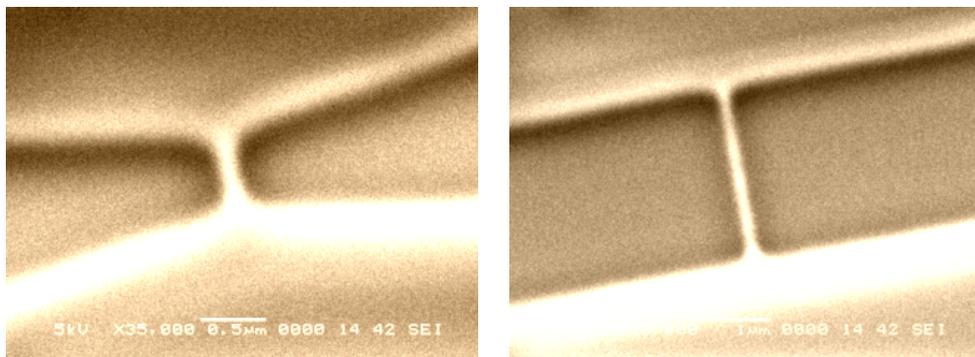


Abbildung 5.11: SEM Abbildungen verschiedener Geometrien mit $\approx 300\text{nm}$ Undercut, wodurch freistehende Nanobrücken entstanden sind.

5.3.3 Materialdeposition

In diesem Schritt wird das verwendete Material, hier Ag, auf die H-terminierte Oberfläche unter verschiedenen Winkeln aufgebracht. Viele andere Metalle, wie z.B. Gold, kommen für eine, wie oben beschrieben präparierte Probe, nicht in Frage, da sie ins Substrat diffundieren und ein Silizid bilden können. Im Falle von Au liefert das Aufbringen einer Titanschicht auf einem dünnen Oxid vor der Goldevaporation gute Resultate.

Wie in der Literatur bekannt, lässt sich Silber unseren Anforderungen entsprechend sehr dünn epitaktisch auf H-terminierten Si(100) Oberflächen bei einer Temperatur $\approx 130\text{K}$ wachsen [43], [44], [43].

Verschiedene Aufdampfrichtungen unter Verwendung der Nanobrücke als Schattenmaske ermöglichen ein treppenartiges drei Dimensionales Wachstum. Durch Wahl entsprechender Winkel zwischen der Probe und der Auf-

dampfachse lässt sich der Überlapp der einzelnen aufgedampften Schichten im Kontaktbereich einstellen. In dieser Arbeit wurde die Probe um $48^\circ - 50^\circ$ während der Evaporation der ersten Schicht gekippt und 1-10nm Ag bei einer Aufdampfrate von 0,1-1 Å/s aufgedampft.

Die zweite Schicht, 3-15nm Ag bei einer Rate von 0,1-1 Å/s, wurde im Anschluss senkrecht aufgebracht.

5.3.4 Lift-Off

Der letzte Schritt, der sogenannte 'Lift-Off', dient dazu den restlichen Lack von der Probe und mit ihm das auf ihm bedampfte Material von der Probe rückstandslos zu entfernen. Zu kurze Lift-Off-Zeiten führen dazu, dass der Lack nicht komplett abgelöst wird. Zu lange Zeiten hingegen bewirken nur eine materialabhängige, in unserem Fall, schwache Wechselwirkung der Lösung mit dem Material.

Zuerst wird der PMMA-Resist zusammen mit dem überschüssigen Material entfernt. Hierzu wurde die Probe in ein Becherglas mit Aceton für 30-60min hineingelegt. Nachdem sich die silbrige PMMA-Schicht gelöst hat, kann in einem zweiten Schritt die Probe in ein Becherglas mit reinem AZ 726 für 30s getaucht werden.

Hierbei ist wichtig dass beide Lacke vollständig entfernt werden, da die Lackreste die elektrische Messung stören, aufgrund ihres hohen Dampfdruckes die Vakuumkammer verunreinigen oder bei STM-Messungen eine hindernde zusätzliche Isolatorschicht bilden können.

5.4 Chip Carrier - CC

Der große Zeitaufwand, der von einem aufgesponnenen Wafer zu einer fertigen Probe führt, kann durch Miniaturisierung, also dem Herstellen von kleineren Strukturen (kürzere Belichtungszeit), die gleichzeitig vorbehandelt und vermessen werden können, deutlich verkleinert werden. Hierzu wird ein Verfahren benötigt, bei dem alle Strukturen gleichzeitig kontaktiert und zusammen in die Vakuumtemperatur eingebracht werden können. Hierfür bietet sich die Verwendung eines 'Chip Carriers' kurz CC sowie das Bonden der Kontakte an. Eine in dieser Arbeit verwendete CC ist in Abb. 5.12 gezeigt.

Unter Bonden wird eine Reibschweisstechnik verstanden, die darauf beruht, dass ein dünner Draht in Kontakt mit dem Pad gebracht und mit Hilfe von Ultraschall in Schwingung versetzt wird. Die durch die Reibung entstehende Wärme reicht aus, um den Draht mit dem Pad zu verschmelzen. Dieses wird für beide Kontaktstellen (Pad/Chip Carrier) analog durchgeführt. Ein

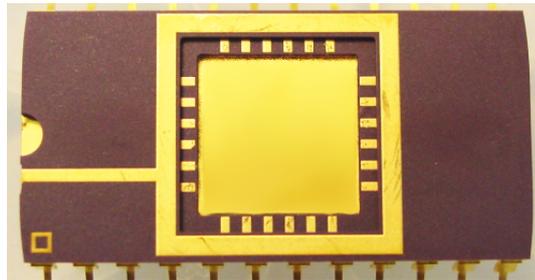


Abbildung 5.12: Chip Carrier

kritischer Parameter dieser Technik ist die Haftung des Materials des Pads, welches nach den oben beschriebenen Schritten über eine Maske aufgebracht wird, zum Substrat. Um diese zu erhöhen kann vor dem Aufdampfen des Padmaterials eine dünne Titanschicht aufgebracht werden, die die Substratrauhigkeit und das Haftvermögen erhöht. Der Vorteil dieser Methode liegt darin, dass auf einen Bereich von 4×4 mm bis zu 10 Nanodrähte gleichzeitig kontaktiert werden können.

Der Bondingdraht besteht bei den meisten Anwendungen aus Au, so dass dieses Material auch zuerst in dieser Arbeit getestet wurde. Der Vorteil von Gold sind seine sehr guten Hafteigenschaften, wodurch es einfach zu bonden ist. Es zeigte sich aber, dass dieses Edelmetall eine sehr hohe Diffusion ins Substrat aufweist, was zu Verbindungen der Nanodrähte untereinander führte. In Abb. 5.13 auf der rechten Hälfte ist ein fertig gebondeter Chip Carrier mit Goldpads zu sehen. Der Widerstand zwischen benachbarten Proben lag im Bereich von 10Ω , was einen weiteren Gebrauch dieser Strukturen verhinderte.

Um dieses Problem zu umgehen, wurde in dieser Arbeit daraufhin Ag für die Bonding-Pads verwendet. Die Haftung von Silber zum Substrat ist wesentlich schwächer, so dass für den Gebrauch beim Bonden eine Haftungsschicht aufgebracht werden musste. Im kommerziellen Gebrauch werden Chromschichten verwendet, die hier aber nicht eingesetzt wurden. Statt Chrom wurde eine dünne 1-5nm dicke Titanschicht aufgedampft, was das Bonden der Golddrähte an die Pads sowie Messungen ermöglichte.

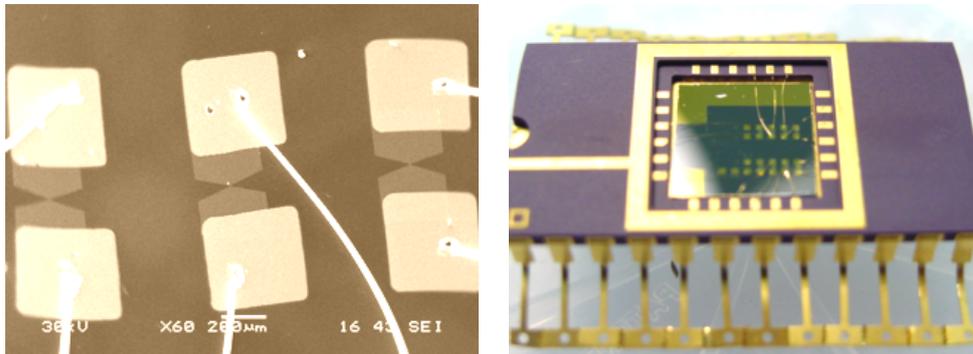


Abbildung 5.13: Links: SEM-Aufnahme gebondeter Proben auf einem CC; Rechts: Aufnahme von zehn gebondeten Strukturen auf einem CC

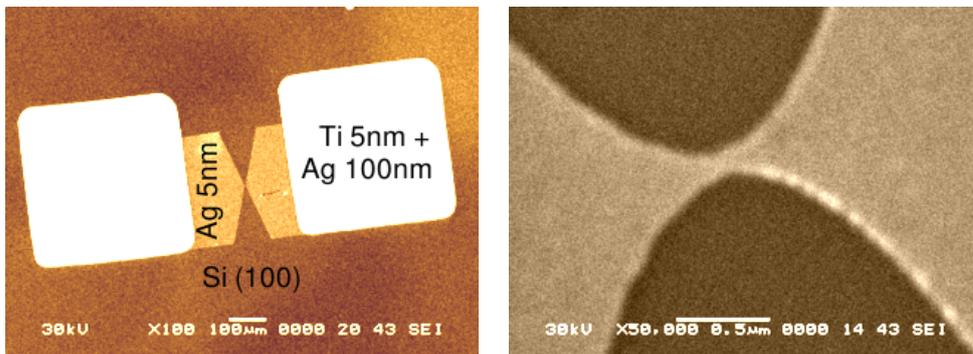


Abbildung 5.14: SEM-Aufnahmen der auf dem Chip Carrier hauptsächlich verwendeten 2D Geometrie

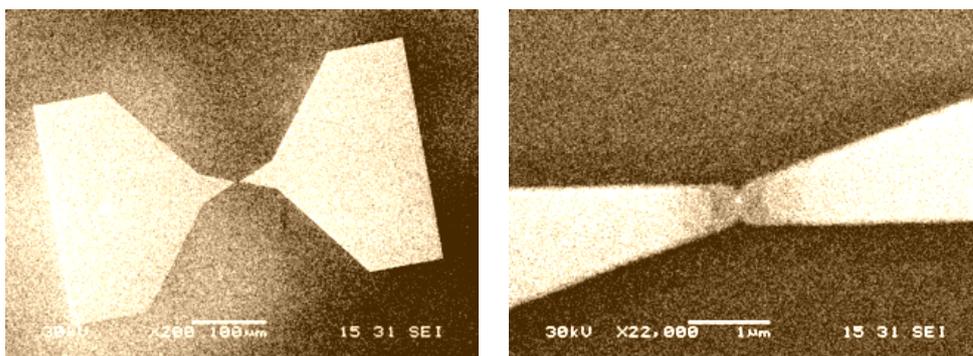


Abbildung 5.15: SEM-Aufnahmen der auf dem Chip Carrier hauptsächlich verwendeten 3D Geometrie

Kapitel 6

Molekulare Kontakte

In den vorherigen Kapiteln sind im wesentlichen die Methodik sowie die Techniken zur Herstellung metallischer Nanostrukturen dargestellt worden. In diesem Kapitel sollen nun die Resultate zur Molekularen Gap-Herstellung vorgestellt und diskutiert werden. Sämtliche Strukturen sind nach der in Kapitel 5 beschriebenen Methode hergestellt worden, wobei die Form der initialen Drahtstrukturen ständig optimiert worden sind.

Dieses Kapitel wird mit der strukturellen und elektrischen Charakterisierung der hergestellten Drähte beginnen. In einem zweiten Schritt wird dann der Durchbrennschritt selbst und die Gap Charakterisierung mittels STM und Leitfähigkeitsmessungen beschrieben. Danach soll ein interessanter Heilungseffekt (Healing Effekt) vorgestellt und die molekularen Gapabstände durch Adsorption von Molekülen demonstriert werden.

6.1 Nano–Drähte: Herstellung und Charakterisierung

Wie bereits erwähnt, basiert unser Ansatz zur Herstellung molekularer Kontakte auf den Effekt der Elektromigration. Als Voraussetzung dafür, dass sich überhaupt mit dieser Methode ein Nanometer–Gap herstellen lässt, muss mittels EBL ein geeigneter Nano–Draht hergestellt werden. Wesentlich dabei ist, dass die intensive Herstellung solcher Nanoobjekte kontrolliert und mit hoher Ausbeute passiert. Nur unter diesen Voraussetzungen können letztendlich funktionierende Elektromigrations–Parameter bestimmt werden. Die Drahtcharakterisierung ist dabei anfänglich mit dem SEM erfolgt. Unter dem Gesichtspunkt einer einfachen Bedienung ließen sich mit der Elektronenmikroskopie schnell die Strukturen und nötige Ag–Bedeckung optimieren. Insbesondere erlaubt das SEM nach dem Durchbrennprozess die Struktur auf

mikroskopischer als auch auf mesoskopischer (10nm) Skala zu charakterisieren. In Abb. 6.1 ist dies für eine Teststruktur gezeigt. Während sich der

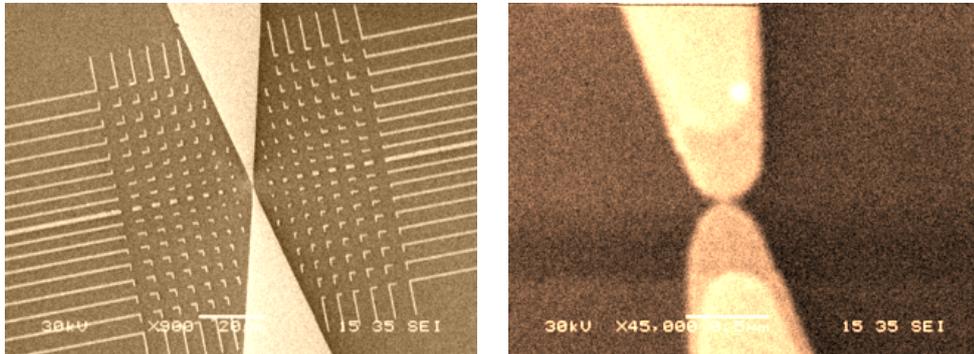


Abbildung 6.1: SEM Abbildung. Links: Enger werdende Drahtstruktur mit Markern. Das Gap entsteht später im engsten Bereich, der rechts nochmals vergrößert dargestellt ist.

Überlapp mittels SEM relativ gut kontrollieren lässt, müssen insbesondere für sehr kleine Überlappstrukturen zusätzlich elektrische Messungen herangezogen werden.

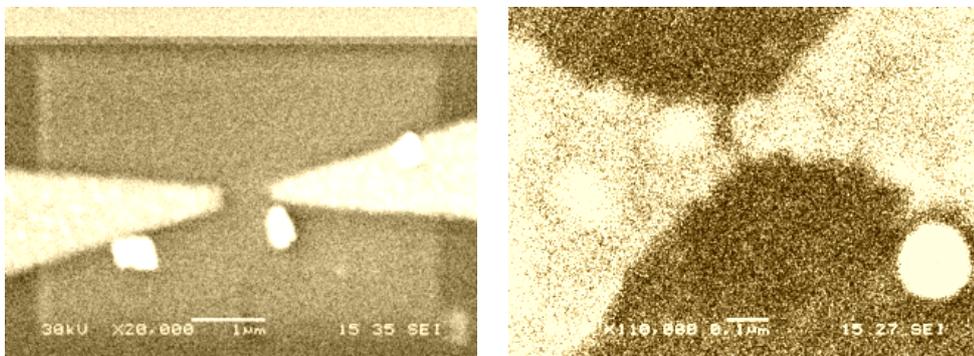


Abbildung 6.2: SEM Abbildungen: Defekte Nano-Struktur bedingt durch Fehler bei der Herstellung (links) oder durch elektrische Entladungseffekte (rechts)

Die Empfindlichkeit der lithographisch hergestellten Nanostrukturen soll nochmals in Abb. 6.2 demonstriert werden. Entweder führen unvollständige Entwicklungsschritte bei der Herstellung, wie im linken Bild gezeigt, oder elektrische Entladungseffekte (rechtes Teilbild) an der Probe, beispielsweise

durch Handschuhe, Pinzetten, oder Anschließen an nicht ausreichend geerdeten Anlagen, dazu, dass der zentrale Bereich Öffnungen aufweist, mit denen sich keine molekularen Kontakte mehr herstellen lassen. Gerade das zweite Beispiel zeigt die zunehmende Empfindlichkeit der Struktur bei Verkleinerung der Draht Dimensionen.

Wie im letzten Kapitel erwähnt, wird die Drahtstruktur mit Hilfe einer freistehenden Nano-Brücke auch vertikal strukturiert. Da sich die Abstände dieser Strukturen auf der nm-Skala gut einstellen lassen, kann insbesondere auch der Überlappbereich im zentralen Bereich der Drahtstruktur kontinuierlich variiert werden. Zwei Extrem-Beispiele sind in Abb. 6.3 dargestellt. Links ist ein großer, durch einen flachen Aufdampfwinkel bedingter Überlapp zu sehen, während sich rechts gerade ein Zusammenstoßen der beiden (späteren) Kontakte erahnen lässt. Erst Leitfähigkeitsmessungen (siehe nächsten Abschnitt) an der rechten Struktur zeigten, dass die Struktur in der Tat verbunden war. Der Kontrast innerhalb eines Pads zeigt deutlich die beiden Ag-Schichten, wie sie durch den zweimaligen Bedampfungsschritt entstehen sollten (siehe Kapitel 5, Schemazeichnung).

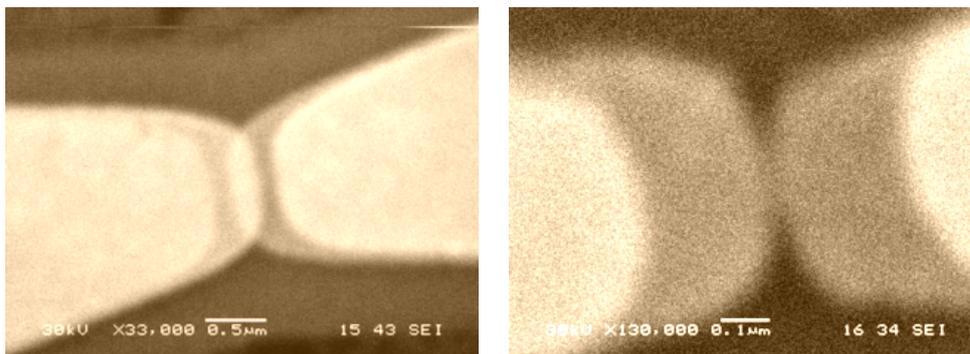


Abbildung 6.3: SEM Abbildungen zu Variation des Überlapps. Links: starker Überlapp; rechts: kritische Struktur. Obwohl im SEM kein Überlappbereich zu erkennen ist, zeigten Leitfähigkeitsmessungen, dass beide Kontaktenden elektrisch verbunden sind.

Obwohl mit der Herstellung dieser Strukturen viele Bearbeitungsschritte einhergehen, konnten im Laufe dieser Diplomarbeit die Parameter für die Generierung intakter Drahtstrukturen für die anstehenden Elektromigrationsversuche stetig optimiert werden, so dass die Ausbeute bei ca. 40 % liegt.

Wie bereits erwähnt ist neben der Morphologie das elektrische Leitfähigkeitsverhalten der erzeugten Drahtstruktur entscheidend. Dieser Schritt erlaubt eine Aussage darüber, ob sich molekulare Kontakte mittels EM her-

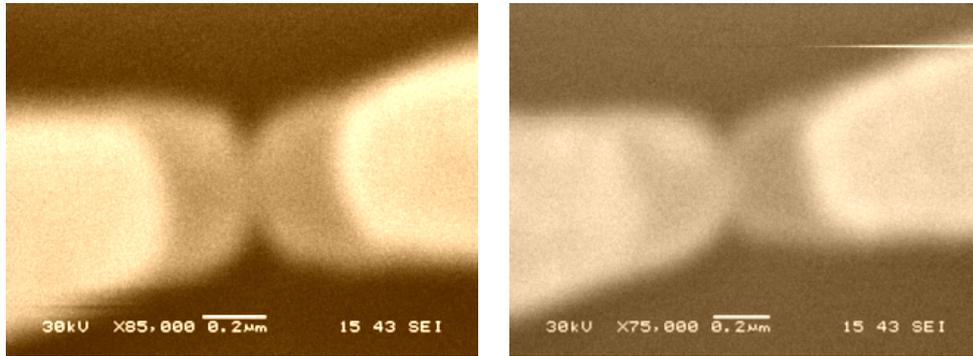


Abbildung 6.4: SEM Abbildungen zeigen optimierte Strukturen, die für Elektromigrationsexperimente geeignet sind

stellen lassen. Vor dem eigentlichen Durchbrennen der Struktur ist vorab der Widerstand der metallischen Nanostruktur bestimmt worden. Um dabei Schädigungen an der Struktur durch diese Nullmessung zu vermeiden, ist die Probe in eine Hochvakuum Kammer eingebracht worden und war während der elektrischen Charakterisierung auf ca. 80 K eingekühlt.

In Abhängigkeit von der Ag Schichtdicke, der Kontaktbreite und der Temperatur, konnten für die intakten Strukturen Widerstände im Bereich zwischen 30 und 300 Ω gemessen werden. Die thermische Abhängigkeit ist dabei, wie beim metallischen Leitern erwartet, sehr schwach.

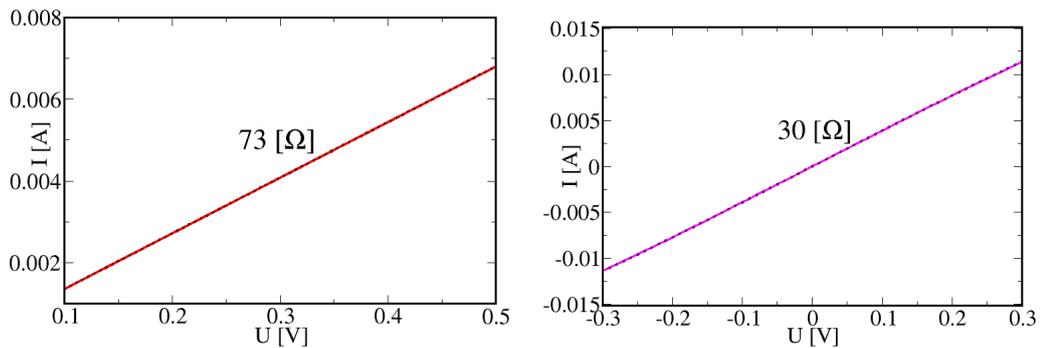


Abbildung 6.5: IV Kurven intakter Ag-Drahtstrukturen vor dem Durchbrennen. Links: 73 Ω ; rechts: 30 Ω

Anhand des Ohmsches Gesetz

$$U = RI$$

erwartet man für metallische Nanostrukturen einen linearen Zusammenhang zwischen Strom und Spannung, so wie es auch in Abb. 6.5 anhand der oben dargestellten Strukturen deutlich zu sehen ist. Bei Drähten, deren Leitwert höher als das sogenannte Leitwertquantum

$$G_0 = \frac{2e^2}{h} = (12,9k\Omega)^{-1}$$

ist und ein linearer Zusammenhang zwischen Strom und Spannung aufweist, kann der engste Bereich in der Drahtstruktur klassisch als *metallischer Flächenkontakt* beschrieben werden. Das Leitwert-Quantum ist der kleinste Leitfähigkeitswert, wie er bei einem perfekten atomaren Punktkontakt gemessen wird. Für Widerstände höher als $12,9k\Omega$ ist der Kontakt damit offen und quantenmechanisches Tunneln bestimmt das Transportverhalten. Auch wenn das Substrat im hier untersuchten Temperaturbereich quasi isolierend ist, so sind die Substratbeiträge nun vergleichbar mit den Tunnelströmen und müssen berücksichtigt werden.

Bei einigen Proben zeigte sich in den Widerstandskurven ein leichtes Diodenverhalten, wie exemplarisch in Abb. 6.6 für zwei Proben gezeigt. Dies lies sich allerdings durch leichtes Anwärmen der Struktur beheben, so dass die Asymmetrie durch asymmetrische Kontaktwiderstände bedingt (Defekte, Verunreinigungen, etc.) sein könnte.

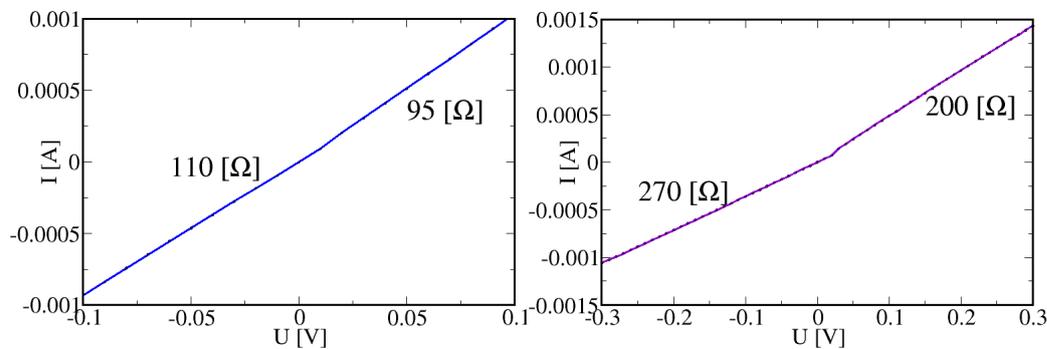


Abbildung 6.6: IV Kurve mit Diodenverhalten. Links: 110-95Ω; rechts: 270-200Ω

6.2 Durchbrennen

Für den Fall, dass eine Probe, wie oben beschrieben, ein metallischer Leiter ist mit einem Widerstand, der mit den geometrischen Abmessungen der Nanostruktur korreliert, kommt nun der Durchbrennschritt zur Anwendung. Eine

auf LabView Basis entwickelte Software für ein kontrolliertes Durchbrennen erlaubt dabei zwei unterschiedliche Betriebsmodi: Die angelegte Spannung kann entweder konstant gehalten werden (6.7 links), wobei Strom/Widerstands Änderungen registriert werden oder die Spannung wird sukzessive mittels eines Rampenverfahrens erhöht (6.7 rechts). Beim Konstantspannungsmodus

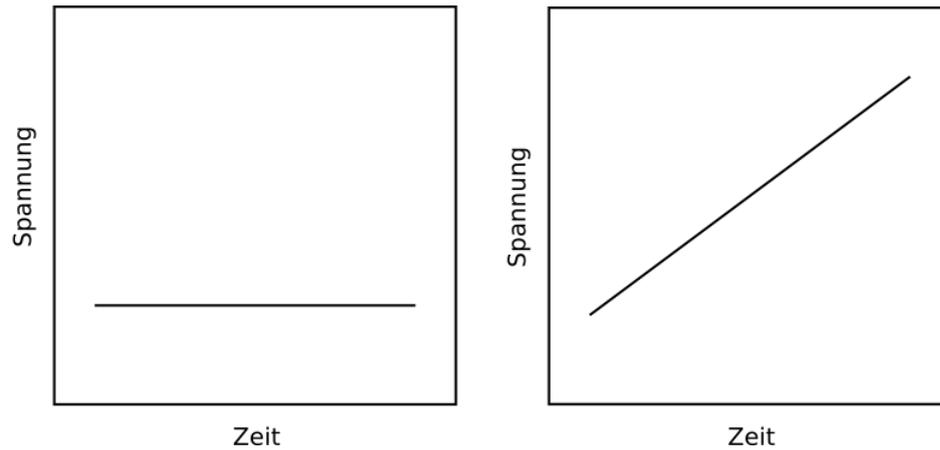


Abbildung 6.7: 2 unterschiedliche Messmodi zum Durchbrennen der metallischen Nanostruktur. Links: konstante Spannung; rechts: Rampenverfahren

wird der Elektromigrationsprozess nur durch das Current Crowding beschleunigt, wohingegen bei dem Rampenverfahren zusätzlich die sich erhöhende Spannung den Elektromigrationsprozess beschleunigt. Innerhalb dieser Arbeit ist normalerweise das Rampenverfahren zum Einsatz gekommen, damit konnte experimentell sichergestellt werden, dass man sich innerhalb einer endlichen Zeit dem Punkt nähert, wo der Migrationsprozess effektiv wird.

Ein typisches Elektromigrationsexperiment wurde wie folgt durchgeführt: Zuerst wurde am Draht eine Konstantspannung angelegt, die jedoch eine so kleine Stromdichte erzeugt, dass der Elektromigrationsprozess unterdrückt wird. Typische Werte lagen im Bereich zwischen $0,1 - 0,4V$ für einige Minuten. Auch für die kleinen Ag-Strukturen (300Ω) stellte sich heraus, dass diese Werte nicht kritisch waren. Dieser Vorelektromigrationschritt führte generell zu einer Verbesserung der Kontakte, d.h. infolge struktureller Ausheil-effekte, durch Joulesches Heizen, ließ sich der Widerstandswert der Struktur verkleinern und insbesondere stabilisieren $40 - 110\Omega$. Das oben erwähnte Di-odenverhalten einiger Proben konnte nach diesem Ausheilschritt nicht mehr beobachtet werden (Abb 6.8).

Für den eigentlichen Elektromigrationsschritt, wurde die Spannung sukzessive um $0,1V$ erhöht und für einige Minuten die Stabilität des Wider-

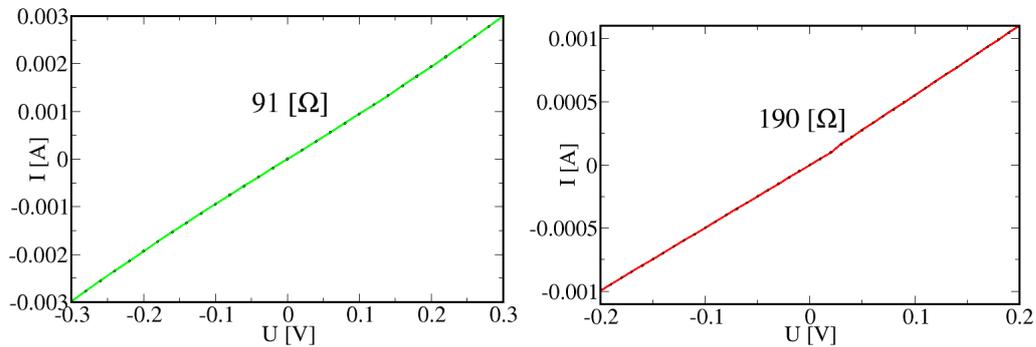


Abbildung 6.8: IV Kurven nach Ausheilen der Defekte. Das ursprünglich Di-odenverhalten der Probe (siehe Abbildung 6.6) kann nicht mehr beobachtet werden. Links: $91 \text{ } \Omega$ Rechts: $190 \text{ } \Omega$

standwertes geprüft. Mit einer mittleren Stromflussfläche von 10^3 nm^2 , wie sie leicht aus SEM und AFM Messungen abgeschätzt werden kann, lassen für typische Widerstände von $75 \text{ } \Omega$ bei $0,75 \text{ V}$ Stromdichten von 10^9 A/cm^2 an der engsten Stelle realisieren. Die Ströme liegen dementsprechend bei $0,01 \text{ A}$.

Abbildung 6.9 zeigt eine langsam durchgeführte Rampe die zum Durchbrennen der Struktur geführt hatte. In diesem Fall Betrag der Widerstand der Struktur nur $40 \text{ } \Omega$, so dass bereits bei ca. $0,4 \text{ V}$, d.h. $0,01 \text{ A}$, Elektromigration einsetzt.

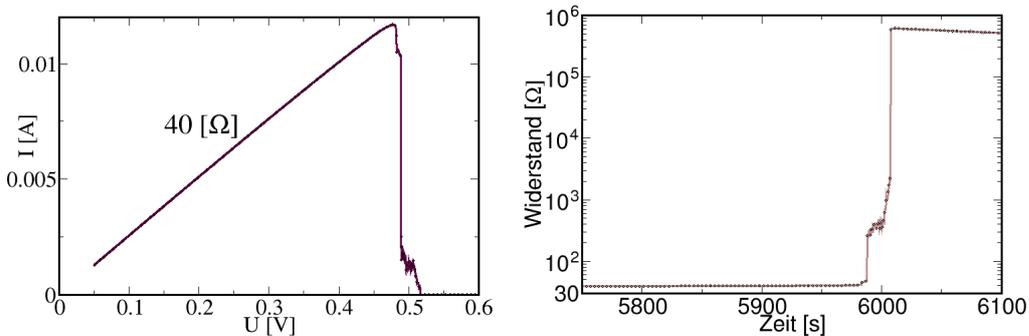


Abbildung 6.9: Elektromigrationsexperiment. UI Kennlinie (links) und die sich daraus ergebene Widerstandsänderungen (rechts)

Entsprechend

$$P_{\text{verlust}} = dQ_{+\text{Joule}}/dt = I^2 R$$

sollten die Migrationsexperimente möglichst langsam durchgeführt werden, damit pro Zeiteinheit die entstehende Wärme durch Wärmeleitung über die

elektrischen Zuleitungen und zur Si-Unterlage sowie über Wärmestrahlung effektiv abgeführt wird. Für die experimentellen Parameter bedeutet dieser Sachverhalt, dass mit den kleinsten, zur EM nötigen Spannungen gearbeitet werden sollte bei eingekühlter Probe (siehe unten). Die Zeiten zur Bildung geeigneter Kontakte betragen typischerweise zwischen 30 Minuten und einigen Stunden.

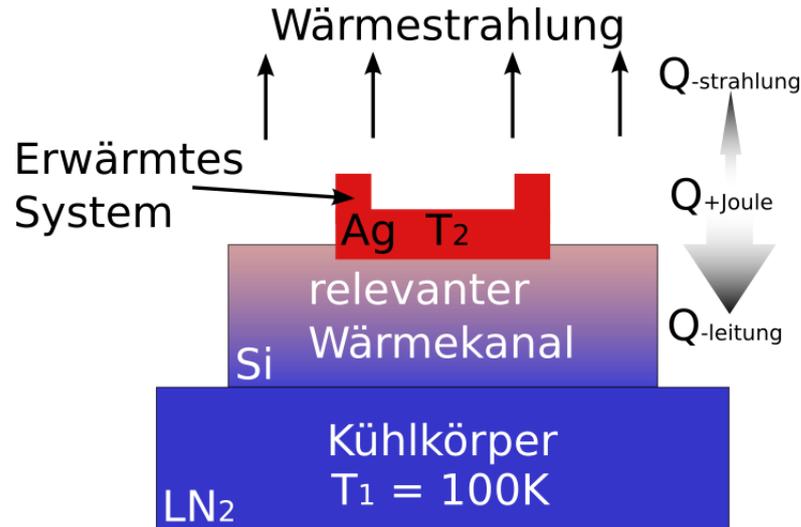


Abbildung 6.10: Schematisches Modell der Temperatursimulation

In dieser Simulation wurde als Wärmequelle nur die Joulesche Wärme verwendet und kann dementsprechend folgendermaßen ausgedrückt werden.

$$\Delta Q_{+Joule} = I^2 R \Delta t$$

Im Folgendem wurde der Strom I zwischen 0 A und 0,02 A variiert und ein Widerstand R des Kontaktes von 100Ω festgelegt.

Die Wärme, die über Wärmeleitung zum Wärmebad (Kühlkörper) abgeführt wird, lässt sich folgendermaßen beschreiben:

$$\Delta Q_{-leitung} = \frac{\lambda A \Delta T}{s} \Delta t = \frac{\lambda A (T_2 - T_1)}{s} \Delta t$$

dabei entspricht λ der Wärmeleitfähigkeit ($\lambda_{Si} = 149\text{W/m}\cdot\text{K}$), A der Wärmekanalquerschnittsfläche, s der Wärmekanalänge, T_2 der momentanen Systemtemperatur und T_1 der Temperatur des Kühlkörpers (100K). Die Wärmekanalquerschnittsfläche wird in diesem Modell mit einer Größe von $1\text{mm} \times 0,25\text{mm}$ angesetzt ($A = 2,5 \times 10^{-7}\text{m}^2$). Diese Fläche ist größer als der

erweiterte Kontaktbereich gewählt worden, der sich aus dem Kontaktbereich, Teilen der Pads in der Nähe des Kontaktbereiches und einer dünnen Siliziumschicht $10\mu\text{m}$ zusammensetzt. Somit kann das Ergebnis als eine untere Abschätzung für die Temperatur angenommen werden. Die Wärmekapazität entspricht der Substratdicke. Für die Rechnungen wurde ein Wert von $500\mu\text{m}$ verwendet.

Die Wärmestrahlung kann nach der Definition der Schwarzkörperstrahlung durch die folgenden Formel beschrieben werden:

$$\Delta Q_{\text{-strahlung}} = e\sigma AT_2^4 \Delta t$$

Hier e ist die Emissivität ($e_{\text{Ag}} = 0,03$), $\sigma = 5,67 \times 10^{-8} \text{W}/\text{m}^2 \cdot \text{K}^4$ ist die Stefan-Boltzmann Konstante und A in diesem Fall die Abstrahlfläche der Struktur ($A = 2,5 \times 10^{-7} \text{m}^2$).

Die Änderung der Gesamtsystemtemperatur ΔT_2 hängt nur von der Variablen ΔQ und der Konstanten C_{System} ab und ergibt sich zu:

$$\Delta T_2 = \frac{\Delta Q}{C_{\text{system}}}$$

ΔQ beschreibt die resultierende Wärmeänderung und lässt sich folgendermaßen beschreiben:

$$\Delta Q = \Delta Q_{+\text{Joule}} - \Delta Q_{\text{-strahlung}} - \Delta Q_{\text{-leitung}}$$

C_{system} entspricht hierbei der Wärmekapazität des gesamten Systems und setzt sich aus folgenden Komponenten zusammen:

$$C_{\text{system}} = m_{\text{Agkontakt}} C_{\text{Agkontakt}} + m_{\text{Agpads}} C_{\text{Agpads}} + m_{\text{Si}} C_{\text{Si}}$$

$C_{\text{Agkontakt}}$, C_{Agpads} , C_{Si} entsprechen hierbei den spezifischen Wärmekapazitäten ($C_{\text{Ag}} = 0,232 \text{W} \cdot \text{s}/\text{g} \cdot \text{K}$, $C_{\text{Si}} = 0,703 \text{W} \cdot \text{s}/\text{g} \cdot \text{K}$). Der Kontaktbereich der Silberstruktur wurde als $300\text{nm} \times 200\text{nm} \times 10\text{nm}$ groß angenommen, wodurch sich ein Volumen von $V_{\text{Agkontakt}} = 6 \times 10^{-22} \text{m}^3$ und eine Masse von $m_{\text{Agkontakt}} = 6,3 \times 10^{-18} \text{kg}$ berechnen lässt. Das Volumen eines Pads wurde auf $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m} \times 10\text{nm}$ abgeschätzt. Damit ergibt sich für das Gesamtvolumen der beiden Pads ein Wert von $V_{\text{Agpads}} = 2 \times 10^{-20} \text{m}^3$. Die entsprechende Gesamtmasse liegt hiernach bei $m_{\text{Agkontakt}} = 2,1 \times 10^{-16} \text{kg}$. Diesem System wurde eine $500\mu\text{m} \times 100\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ große, unter dem Kontakt liegende Siliziumschicht hinzugefügt. Ihr Volumen lässt sich zu $V_{\text{Si}} = 1 \times 10^{-12} \text{m}^3$ und zu einer Masse von $2,35 \times 10^{-9} \text{kg}$ bestimmen.

Durch das Einsetzen der vorher erwähnten Wärmeaustauschterme ergibt sich folgende Differentialgleichung:

$$\Delta T_2 = \frac{I^2 R - e\sigma AT_2^4 - \lambda A(T_2 - T_1)}{C_{\text{system}}} \Delta t$$

Hiermit kann die Temperaturänderung T_2 in Abhängigkeit von t berechnet werden.

Es ist wichtig zu erwähnen, dass der Wärmefluss pro Zeiteinheit ausgedrückt ist. Des Weiteren sind die Terme $Q_{\text{-ausstrahlung}}$ und $Q_{\text{-leitung}}$ stark temperaturabhängig (sukzessive Änderung des Temperaturgradienten). Daher ist die obige Formel iterativ mittels eines kleinen Computerprogrammes ausgewertet worden. Die Resultate der Temperatur T_2 als Funktion der Iterationsschritte bzw. sich ändernder Stromwerte ist in Abb. 6.11 gezeigt. Die Iterationsschritte repräsentieren letztendlich die zeitliche Entwicklung. Eine "Echtzeitkalibrierung" ist nicht durchgeführt worden.

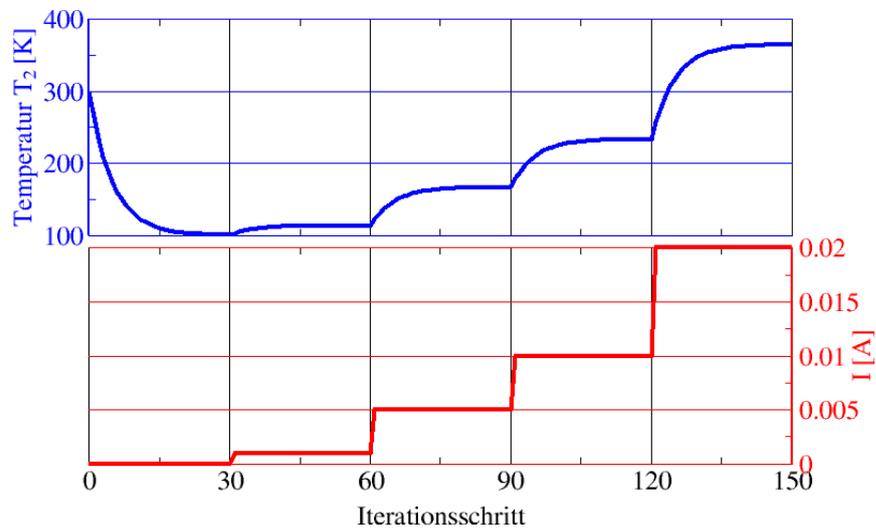


Abbildung 6.11: Simulation der Temperatur T_2 als Funktion der "Zeit" und anliegenden Strom. Für Details siehe Text.

Beginnend mit einer Nanostrukturtemperatur von 300K, zeigt die Abbildung das anfängliche Einkühlverhalten. Nach Einschalten des Stromes erkennt man, dass jede Stromerhöhung zu einer charakteristischen Temperaturerhöhung führt. Bei den für den EM-Prozess kritischen Werten von ca. 0,01A (siehe unten) sind Temperaturen von $\approx 230\text{K}$ an den engsten Stellen der Struktur zu erwarten. Wie eine Abschätzung der Ag Diffusion weiter unten zeigt, findet ist Ag de-facto erst im Temperaturbereich von 200K hinreichend mobil, denn nur dann kann EM den Atomen effektiv eine Vorzugsrichtung in der Diffusion geben. Bei der obigen Abschätzung wurden vereinfachend die Wärmeleitfähigkeitskoeffizienten temperaturunabhängig angenommen (hier sind die 300K Werte benutzt worden). Für Ag liegt die Debye Temperatur bei ca. 225K, so dass in diesem Fall die Annahme in Grenzen gerechtfertigt ist.

Der größte Fehler wird bei der Abschätzung der Masse von $m \approx 2 \times 10^{-10}$ g für die Nanometerstruktur gemacht, so dass das obige Verfahren nur grob qualitativ eine Vorstellung von den Temperaturen gibt.

Als dritter Schritt innerhalb des EM Prozesses ist wichtig, dass der Migrationsprozess unmittelbar nach Gapherstellung gestoppt wird. Entsprechend dem Leitwertsquantum für einen idealen Punktkontakt, wurde die Migration bei Erreichen eines Widerstandes von 12900Ω gestoppt. Nur so ließ sich eine Zerstörung der Nano-Gaps vermeiden. Die nachfolgenden Abbildungen zeigen Beispiele eines erfolgreichen Durchbrennens, die für eine weitere Charakterisierung (siehe unten) herangezogen werden können.

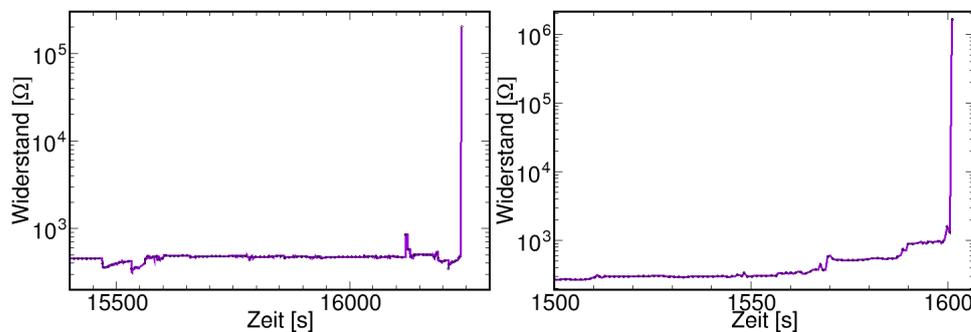


Abbildung 6.12: Widerstandsänderungen an zwei Proben infolge der Elektromigration.

Die Elektromigration wurde anfangs in einer separaten Kammer durchgeführt. Neben der elektrischen Kontaktierung mehrerer Nanostrukturen auf einen Chipcarrier ließen sich die Experimente bei tiefen Temperaturen (80K, ℓN_2) durchführen. Gerade die Möglichkeit, mehrere Teststrukturen durchzubrennen war extrem wichtig, um die EM-Parameter zu optimieren. Wie wichtig die Kühlung ist soll nachstehende Abbildung verdeutlichen. Hier wurde der EM-Prozess in-situ im SEM beobachtet. Allerdings lässt sich die Stage nicht kühlen, so dass die erhöhte Diffusion eine kontrollierte Gap-Herstellung ohne Kühlung nicht zulässt.

6.3 Gap Charakterisierung

Die Charakterisierung der Nano-Gaps wurde mittels elektrischer Transportmessungen und des Rastertunnelmikroskops durchgeführt. Die Leitfähigkeitsmessungen erlauben unter Kenntnis der Kontaktstruktur und der energetischen Verhältnisse (Austrittsarbeit, etc.) eine Bestimmung der Gap-Größe

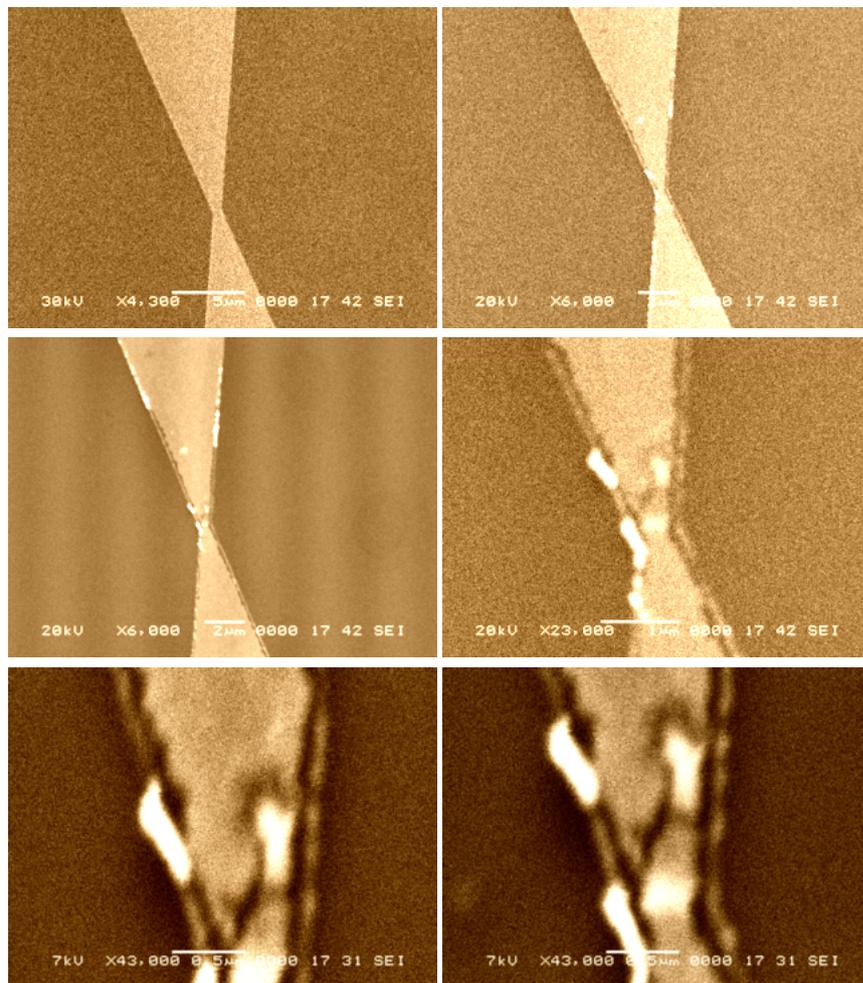


Abbildung 6.13: In-situ SEM Elektromigration Beobachtung. Deutlich zu erkennen sind die strukturellen Änderungen infolge der EM. Eine kontrollierte Kontaktherstellung, geeignet für die Molekulare Elektronik, ist allerdings ohne Probenkühlung nicht möglich.

durch Messen des Tunnelwiderstandes. Da sich diese Methode in einfacher Form anwenden lässt, zählen Widerstandsmessungen zur Gap-Charakterisierung zur Standardmethode. Neu in dieser Arbeit ist, dass die von mir hergestellten Strukturen UHV kompatibel sind in Bezug auf die verwendeten Materialkombinationen und insbesondere auch in Bezug auf das Herstellungsverfahren der molekularen Kontakte (siehe oben). Daher konnte auch eine erste strukturelle Charakterisierung der Kontakte vorgenommen werden und diese mit den Ergebnissen der Leitwertmessungen verglichen werden.

6.3.1 Elektrische Charakterisierung

Um zunächst nach dem Elektromigrationsexperiment den entstandenen Kontakt zu charakterisieren, wurden IV-Kurven aufgenommen. Um den Kontaktabstand während dieser Messung konstant zu halten, war die Probe zur Unterdrückung der Ag-Diffusion während der Messungen eingekühlt (80K). Die Gap Größen liegen im Bereich einiger Å Größe und sind daher auch auf elektrische Felder sehr empfindlich. Die IV-Kurven sind daher im Spannungsbereich zwischen $-0,3\text{V}$ und $0,3\text{V}$ gemessen worden. Für Spannungen innerhalb dieses Intervalls konnten die IV-Kurven reproduzierbar gemessen werden.

In der Abbildung 6.14 sind die IV-Kurven zweier Kontakten dargestellt. Um die Stabilität zu überprüfen, wurde jede Messung nach einiger Zeit ein zweites Mal durchgeführt worden bei permanent eingekühlter Probe.

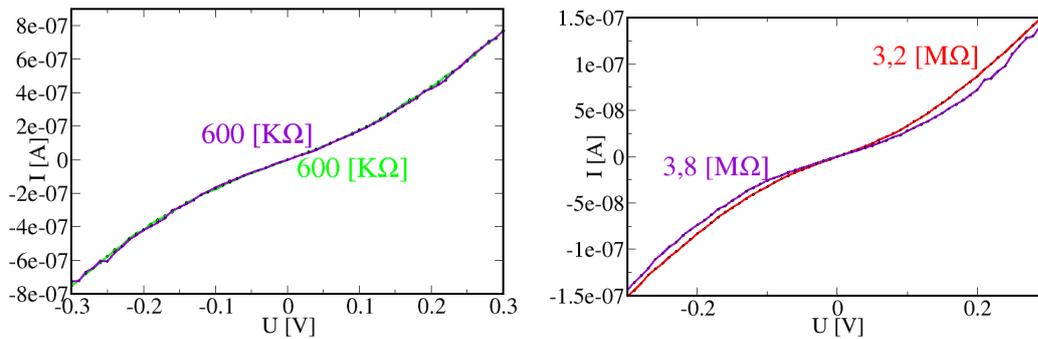


Abbildung 6.14: IV-Kurven gemessen an zwei durch EM hergestellten Kontakten. In beiden Graphen sind jeweils zwei Kennlinien dargestellt, um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu demonstrieren.

Während sich der Widerstandswert des Kontaktes, dargestellt im linken Teil der Grafik, innerhalb der Messgenauigkeit exakt reproduzieren ließ, zeigte der rechte Kontakt leichte Schwankungen. Der Grund könnten auch hier Ausheileffekte sein, bedingt durch die Widerstandsmessung selbst.

Es ist wichtig zu bemerken, dass der Kontaktwiderstand aus dem linearen Anteil bestimmt worden ist (sog. Zero Bias Widerstand). Der Tunnelstrom I_t lässt sich nach Kapitel 2 (Theorie von Bardeen [32], Tersoff und Hamann [34]) wie folgt als Funktion der (Tunnel) Spannung ausdrücken:

$$I_t = (C e^{-2\kappa d} R^2) U_t$$

Hierbei ist κ eine reziproke Abschirmlänge, d der Abstand zwischen den beiden Elektroden, R der Radius des Kontaktes und C eine Proportionalitäts-

konstante. Die Formel zeigt insbesondere die im Experiment beobachtete lineare Abhängigkeit von Strom und Spannung um den Ursprung herum. Für die Messungen wurde dabei in allen Fällen innerhalb von $-0,1\text{V}$ bis $+0,1\text{V}$ ein linearer Zusammenhang gefunden und hieraus die Tunnelwiderstände berechnet. Bei höheren Spannungen sind Nichtlinearitäten zu beobachten, sehr wahrscheinlich bedingt durch das Si-Substrat selbst. Nichts desto trotz, ist innerhalb des Intervalls, in dem die Tunnelwiderstände bestimmt worden sind, der Substrateinfluss um eine Größenordnung kleiner.

Zu diesem Zweck wurde eine IV-Kennlinie am reinen Si(100) Substrat durchgeführt (ebenfalls bei ℓN_2 Temperaturen). Die Probe wurde vorher einem HF-Dip unterzogen, um das Oxid zu entfernen. Die Kontakte wurden mit Leitsilber auf der Probe befestigt. Die Messung hierzu ist in Abbildung 6.15 gezeigt. Deutlich zu sehen ist hier das Diodenverhalten. Die Knickpunkte korrespondieren mit der Bandlücke des Substrates.

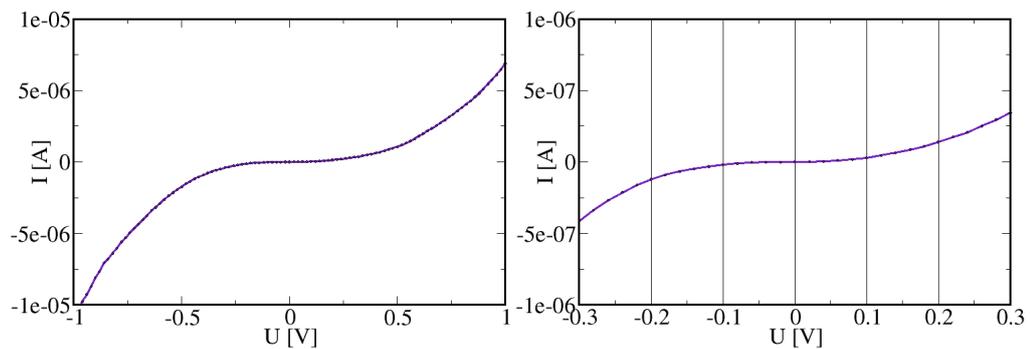


Abbildung 6.15: Links: IV Kurve von Si(100) im Bereich -1V bis $+1\text{V}$ bei 80K ; rechts: vergrößerte Darstellung im Bereich $-0,3\text{V}$ bis $+0,3\text{V}$.

Insbesondere ist der Beitrag im Bereich $-0,1\text{V}$ bis $+0,1\text{V}$ deutlich kleiner. Die gemessenen Widerstände betragen teilweise einige $10\text{M}\Omega$ und mehr.

Wie anhand der obigen Formel zu erkennen ist, hängt der Tunnelstrom exponentiell vom Abstand der Kontakte an.

Um eine Aussage über die Größe des Gaps zu bekommen, habe ich mich auf die Arbeit von C. Kergueris, J.P. Bourgoin, S. Palacin [47] berufen und deren Ergebnisse zusätzlich mit einer Abschätzung innerhalb (Simmons Rechnung) der WKB Näherung [36] angewendet.

Die Tunnelstromdichte J ist dabei wie folgt mit der Simmons Formel ausgedrückt. Die entsprechenden Konstanten wurde dabei bereits eingesetzt (m, q, h, π):

$$J = (2m\varphi_0)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{q}{h}\right)^2 \left(\frac{U}{s}\right) e^{-\left(\frac{4\pi s}{h}\right)(2m\varphi_0)^{\frac{1}{2}}}$$

$$= 3.16 \times 10^{10} \sqrt{\varphi_0} U e^{-1.025 \sqrt{\varphi_0} s} / s$$

Hierbei entspricht φ_0 die Austrittsarbeit, die für Silber bei $\varphi_0 = 4,73 eV$ liegt. Durch einfache Umrechnung:

$$U = RI \quad \text{ins} \quad S = \frac{1}{R} = \frac{I}{U} \quad \text{und} \quad J = \frac{I}{A}$$

bekommt man eine Formel, die die Abhängigkeit der Leitfähigkeit S vom Abstand s (in Å) beschreibt:

$$S = 3.16 \times 10^{10} \sqrt{\varphi_0} A e^{-1.025 s \sqrt{\varphi_0}} / s$$

Hierbei ist A der Stromflussquerschnitt in cm^2 , die entsprechend der STM-Untersuchungen (siehe nächsten Abschnitt) auf $10 nm^2$ abgeschätzt werden kann.

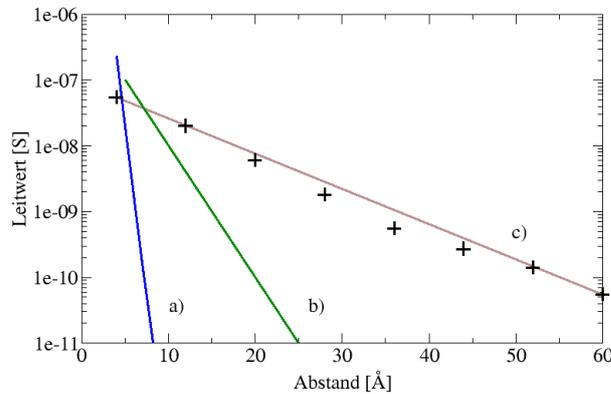


Abbildung 6.16: **a)** Ag-Ag Tunnel-Leitwert nach Simmons-WKB Näherung; **b)** Leitwert a), wobei zusätzlich das Si-Substrat mitberücksichtigt worden ist; **c)** Au-Au Kontakte an Luft. Die Punkte entsprechen gemessenen Werte; die Linie stellt das Ergebnis einer WKB Rechnung dar.

Nach dieser Formel wurde die Kurve in Abb. 6.16 a) berechnet. Kurve c) beinhaltet sowohl experimentelle Messpunkte als auch der Ergebnis einer WKB Rechnung, ausgetragen an Au-Au Kontakten unter atmosphärischen Bedingungen. Wie zu erwarten, sollte für die Ag-Ag Kontakte unter Vakuumbedingungen ein steilerer Abfall der Kurve erwartet werden, der allerdings etwas abflacht, wenn das (leicht) leitfähige Substrat als parallelgeschalteter Widerstand zum Tunnelwiderstand mit berücksichtigt wird (Kurve b).

Anhand dieser elektrischen Betrachtung kann davon ausgegangen werden, dass sich durch EM kontrolliert Gap Abstände von einigen Å herstellen lassen. Um diese Messungen jedoch weiter zu untermauern, werden nun im nächsten Abschnitt STM Untersuchungen an diesen Strukturen vorgestellt.

6.3.2 In-situ Charakterisierung

Die in-situ Charakterisierung ist hauptsächlich mit SEM und STM durchgeführt worden. Wie bereits erwähnt, reicht die Auflösung des SEMs nicht aus, um Molekulare Kontakte zu studieren. Daher ist an dieser Stelle das Rastertunnelmikroskop zum Einsatz gekommen.

Abbildung 6.17 zeigt eine STM Aufnahme vom Gap und der Umgebung nach Durchbrennen der Struktur.

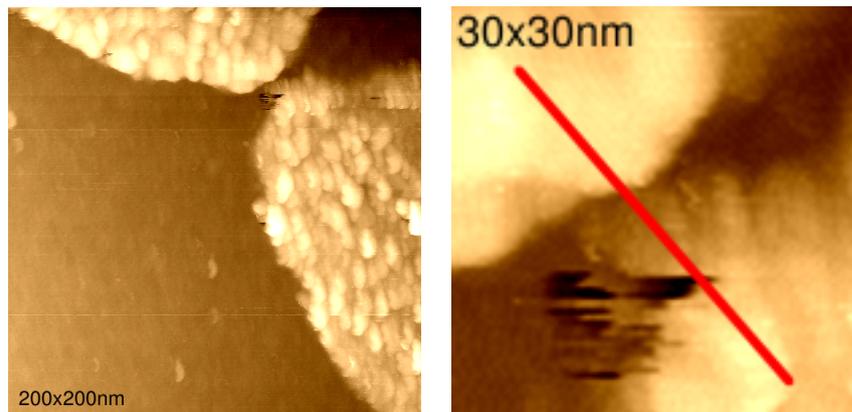


Abbildung 6.17: STM Abbildung vom Nano-Gap

Detailliertere Informationen lassen sich vom Höhenprofil entnehmen. Abbildung 6.18 zeigt einen Linescan entlang der in Abb. 6.17 eingezeichneten Linie. Neben den Höhen der Ag-Kontakte kann man deutlich erkennen, dass man mit der STM Spitze bis auf das Substrat vordringt. Die gestrichelte Linie stellt eine Worst-Case Näherung der Spitzenform dar, wie sie sich beispielsweise an kleinen, freistehenden Ag-Clustern bestimmen lässt. In Übereinstimmung mit dem Tunnelwiderstand konnte für diesen Fall ein Gap unterhalb von 50\AA bestimmt werden. Dieses Beispiel zeigt aber auch, dass man für kleinere Gaps, Ultra-spitz zulaufende Tunnelspitzen braucht. Für weitere Details möchte auf anhängendes Manuskript hinweisen, dass bei Appl. Phys. Lett. eingereicht worden ist.

6.4 Healing Effekt

Ein entscheidender Grund für die Wahl des Ag/Si(100) Systems war, dass erstens keine Legierungsbildung stattfindet, d.h. die elektronischen Eigenschaften des Interfaces sind temperaturstabil. Zweitens, das System ist epitaktisch

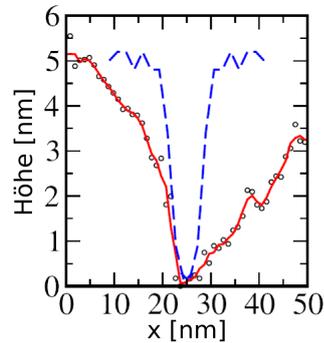


Abbildung 6.18: STM Line-Scan von Nano-Gap entlang der Linie in Abb. 6.17 (rechts)

und erlaubt die Herstellung extrem dünner aber zusammenhängender Metallfilme (siehe SEM und STM Messungen). Eine dritte Eigenschaft dieses Systems, auf die im folgenden näher eingegangen werden soll, betrifft das sogenannte Healing und erlaubt eine in-situ Regeneration eines Molekularen Kontaktes.

Die in Abb. 6.19 a) gezeigte IV Kurve zeigt eines metallischen Nano Drahtes mit einem Widerstandswert von $106\Omega - 70\Omega$ vor dem Durchbrennen. Danach, mit dem oben vorgestellten Elektromigrationsverfahren, konnte der Draht entsprechend geöffnet werden (b) mit einem Widerstand von $\approx 150k\Omega$. Lässt man nun die Probe warm werden, d.h. für 12h bei 300K stehen unter Vakuumbedingungen, erhält man Kurve c) mit einem Widerstand von 100Ω . Der Draht ist geschlossen und lässt sich, nach erneutem Einkühlen, abermals durchbrennen (Kurve d), $\approx 130k\Omega$). Weitere Untersuchungen haben letztendlich die Probe zerstört, so dass in erneutes Healing-Experiment nicht durchgeführt werden konnte.

Abbildung 6.20 zeigt das gerade beschriebene Verhalten in der gleichen Weise für eine andere Probe. Auch hier lässt sich reversibel das Gap öffnen und schließen und gibt dem Experimentator die Möglichkeit Gap-Abstände anzupassen. Vor dem Durchbrennen betrug der Widerstand $280\Omega - 200\Omega$. In diesen Fall waren die Widerstandsanzangswerte höher. Nach dem Durchbrennen wurde ein Widerstand von $\approx 690k\Omega$ erzielt. Ähnlich wie bei der ersten Probe 6.19 hat sich auch hier nach ≈ 12 Stunden, in den die Probe auf 300K gebracht worden ist, das Gap erneut geschlossen.

Um diesen Effekt zu erklären werden zwei nun möglich Modelle vorgestellt, die denkbar wären. Für den Fall, dass Ag auf Si(100) ein wetting layer ausbildet, ist der einfachste Ansatz der der Ag Diffusion, der zur Schließung

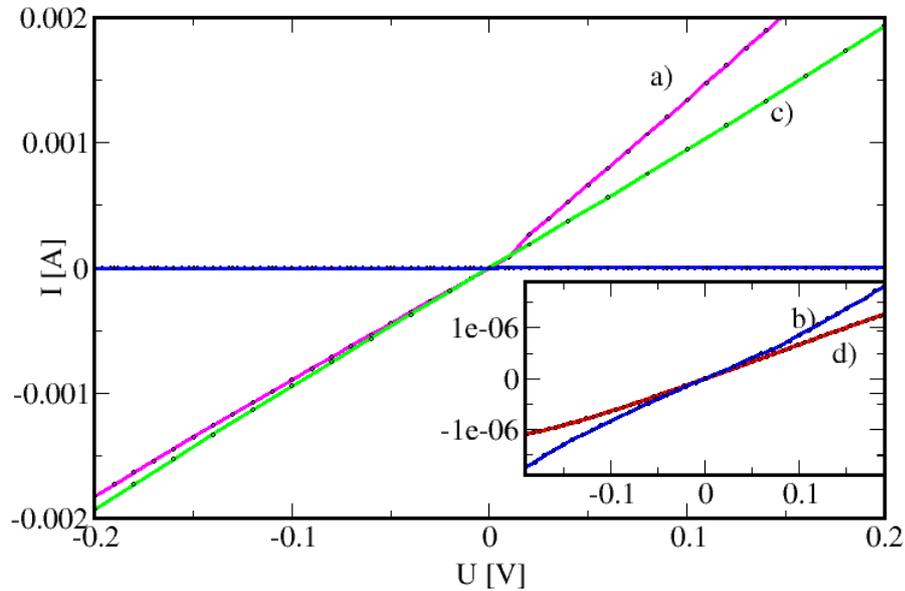


Abbildung 6.19: Healing Effekt. IV Kennlinie vor und nach jeweiligem Öffnen und Schließen. Für die Widerstände gilt: a) $106\Omega - 70\Omega$, b) $\approx 150k\Omega$, c) 100Ω , d) $\approx 130k\Omega$; der Vergrößerung zeigt die IV-Kennlinie der offenen Kontakte, die sonst nur als horizontale Gerade erkennbar ist.

des Gaps führt. Die Idee ist schematisch in Abbildung 6.21 dargestellt.

Um die experimentelle Beobachtung zu stützen wurden die Diffusionslängen für Ag abgeschätzt unter Benutzung der allgemeinen Diffusionsformel

$$D_S = D_{S_0} e^{\frac{\Delta H_m}{kT}}$$

Hierbei ist ΔH_m die Aktivierungsenergie für die Oberflächendiffusion (für Ag/Ag(111) $\Delta H_{m_{Ag}} = 0,66eV$), k die Boltzmannkonstante (in eV/K , ($k = 8,62 \times 10^{-5} eV/K$)) und T die Diffusionstemperatur. Der D_{S_0} Koeffizient lässt sich wie folgend ausdrücken

$$D_{S_0} = \lambda^2 \nu_0$$

wobei λ atomaren Abständen entspricht ($\lambda \approx 10^{-10}m$) und ν_0 die Debye Frequenz ($\nu_0 = 10^{13}Hz$ darstellt). Auf diese Weise ergibt sich für $D_{S_0} = 10^{-7}m^2/s$.

Für eine Isotropie Diffusion kann die Diffusionslänge l innerhalb einer Zeit τ via

$$l = \sqrt{D_s \tau}$$

abgeschätzt werden. Die sich dabei ergebenden Weglängen sind für vier ver-

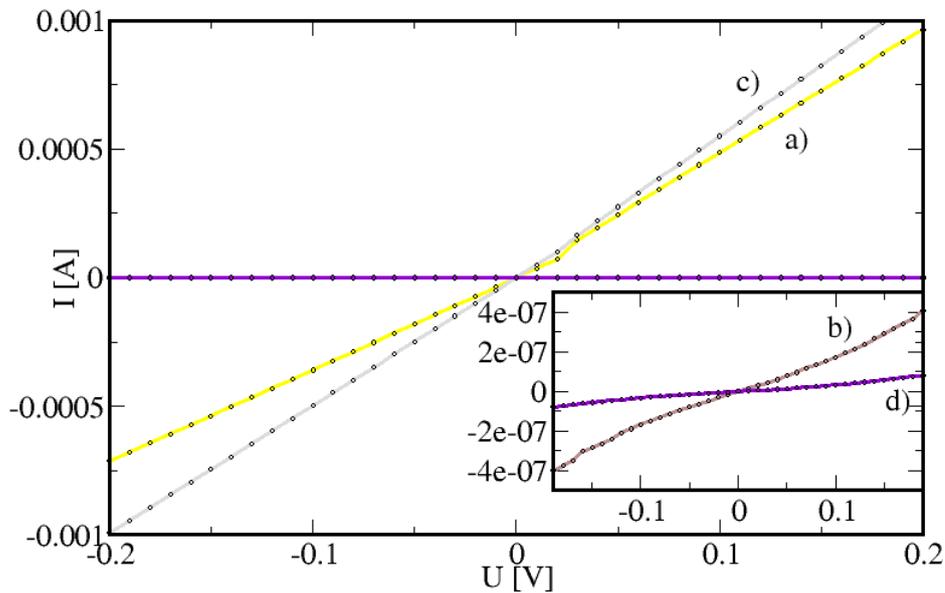


Abbildung 6.20: Healing Effekt bei einer weiteren Probe. Widerstände a) Geschlossen 280Ω - 200Ω , b) offener Kontakt $\approx 690k\Omega$, c) geschlossen 200Ω , d) offen $\approx 3M\Omega$

schiedene Ausheilzeiten in Abbildung 6.22 als Funktion der Substrattemperatur dargestellt.

In Übereinstimmung mit dem Experiment ist eine Ag-Diffusion bei 100K de-facto nicht vorhanden, d.h. die molekularen Kontakte sind innerhalb der Messzeit stabil. Erst bei 200K wird die Diffusion für molekulare Kontakte kritisch. Bei Temperaturen um 300K (Raumtemperatur) kann dieses ein Schließen des Gaps innerhalb kürzester Zeit bewirken.

Für den Fall, dass keine Benetzung zwischen Adsorbat und Substrat stattfindet, scheidet das Diffusionsmodell aus. Daher soll ein zweites Modell hier



Abbildung 6.21: Healing Effekt durch Diffusion der Ag Atome ins Gap für den Fall, dass eine Benetzung zwischen Ag und Si stattfindet (z.B. durch ein bestehenden wetting layer)

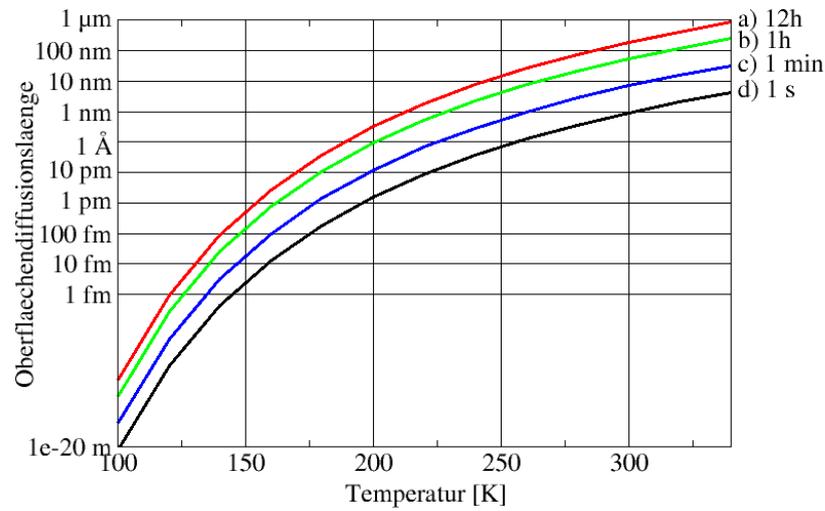


Abbildung 6.22: Diffusionslänge von Ag als Funktion der Substrattemperatur für Ausheilzeiten, die zwischen 1 Sekunde und 12 Stunden liegen.

vorgeschlagen werden, dass auf die thermische Ausdehnung der Ag Kontakte setzt.

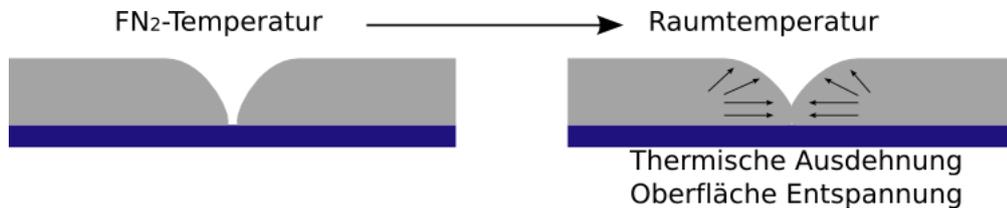


Abbildung 6.23: Healing Effekt aufgrund thermischer Ausdehnung

Es wird davon ausgegangen, dass der Ag-Film fest auf dem Si Substrat sitzt und nur die in erster Näherung kreisförmigen Enden der Kontakte mit Radius R sich zum Gap hin thermisch ausdehnen. Die Längenänderung lässt berechnen über

$$\Delta L = \alpha L \Delta T$$

Hierbei entspricht ΔL die Ausdehnungslänge, α ist der thermische Ausdehnungskoeffizient, L die Anfangslänge (der Radius) und ΔT die Temperaturänderung.

Der Ausdehnungskoeffizient von Silber beträgt $\alpha_{\text{silber}} \approx 18,9 \times 10^{-6} \text{ m/m} \cdot \text{K}$. $K = 18,9 \mu\text{m/m} \cdot \text{K}$ beträgt. Die Anfangslänge wurde aus den SEM Bildern zu $L = 2 \times 10^{-7} \text{ m} = 200 \text{ nm}$ abgeschätzt. Die Probe war während des EM

Prozesses mit ℓN_2 ($T_{\ell N_2} = 77K$) gekühlt. Bei einer Temperaturänderung von ca. 200K zwischen dem eingekühlten und aufgetauten Zustand ergibt sich eine Längenänderung von

$$(18,9 \times 10^{-6}) (2 \times 10^{-7}m) (200) = 7,56 \times 10^{-10}m = 7,56\text{\AA}$$

pro Kontakt. Für beide Kontakte würde sich eine Längenänderung von ca. 1,5 nm ergeben und könnte zum Schließen des Kontaktes führen. Die Abschätzung effektiven Radius ist bei dieser Abschätzung sehr kritisch. Desweiteren ist auch nicht das Silizium in dieser Betrachtung berücksichtigt, dass sich ebenfalls ausdehnt. Der Ausdehnungskoeffizient beträgt allerdings nur $\alpha_{\text{Silizium}} \approx 2,6 \times 10^{-6}m/m \cdot K$.

Als ein zukünftiges Experiment ist geplant, den Tunnelwiderstand als Funktion der Temperatur zu vermessen. Wenn dabei ein Zusammenschmelzen der beiden Kontaktenden vermieden werden kann (Temperaturen zwischen 80K und 200K), sollte sich für den Fall des thermischen Ausdehnung der Widerstand reversibel ändern, während im Falle der Diffusion der Tunnelwiderstand sich beim Aufwärmen verkleinern und bei erneuter Abkühlung dann konstant bleiben sollte.

6.5 Leitfähigkeit am einzelnen Molekül

Das Ziel dieser Arbeit war die Herstellung geeigneter Kontakte für die Molekulare Elektronik. Wie die elektrischen und strukturellen Messungen hierzu gezeigt haben, können solche Kontakte für Ag/Si(100) unter Ausnutzung der EM definiert präpariert werden. In einem letzten Schritt soll nun die Funktionalität dieser metallischen Kontakte getestet werden. Als Testmolekül wurde hierzu das Ferrocendithiol (im folgenden mit FDT abgekürzt) verwendet, dass in der AG Butenschön, Institut für Organische Chemie an der Universität Hannover, innerhalb einer Kooperation synthetisiert worden ist.

Das Ergebnis der Aufdampfmessung von FDT ist in Abbildung 6.24 gezeigt: Nach Präparation eines stabilen Kontaktes mit einem Widerstand von $1,8M\Omega$, wurde thermisch, aus einem keramisches Tiegel, FDT unter Hochvakuum Bedingungen bei einer Substrattemperatur von 80K verdampft. Die Temperatur des Tiegels wurde mit einem Thermoelement kontrolliert, um eine Defragmentierung des Ferrocens (stabil bis 700K) auszuschließen. Auch die Probertemperatur wurde explizit kontrolliert, um eine Widerstandsänderung durch Healing-Effekte, wie im letzten Abschnitt beschrieben, infolge einer Temperaturerhöhung durch Strahlung auszuschließen. Die Moleküle sind für ≈ 2 min aufgedampft worden. Während dieser Zeit war die Widerstandsmessung ausgeschaltet. Nach Einschalten ist der Widerstand von $1,8M\Omega$ noch

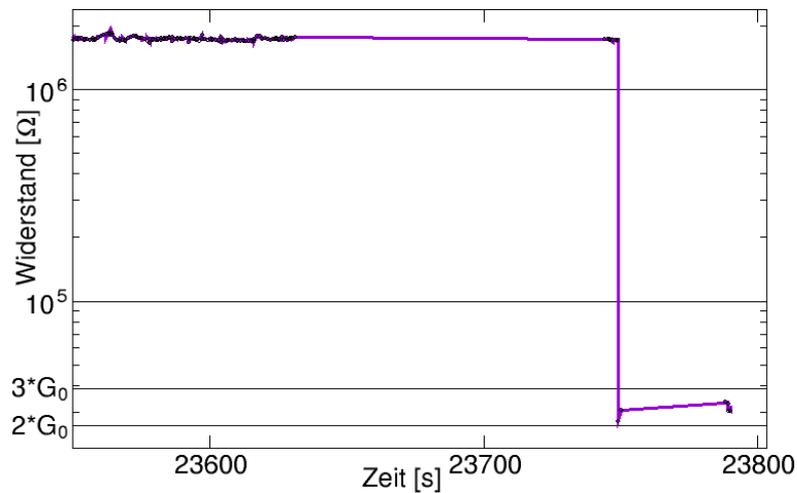


Abbildung 6.24: Widerstandsverlauf während des Aufdampfens der FDT-Moleküle in das Ag–Ag Gap.

für ca. 5 Sekunden gemessen worden, bevor ein plötzlicher Sprung im Widerstandswert auf $\approx 30\text{k}\Omega$ passiert ist und sich dann bei $\approx 38\text{k}\Omega$ stabilisiert hat. Es ist interessant zu sehen, dass der Endwiderstand von $38,7\text{k}\Omega$ exakt $3 \times G_0$ entspricht. Die Tatsache, dass infolge der Widerstandsmessung ein charakteristischer Sprung gesehen worden ist, könnte bedeuten dass FDT Molekül(e) feldinduziert in das Gap eingelagert worden sind.

Um eine bessere Aussage über das Molekül zu treffen (in Bezug auf Identifizierung und Anzahl der Moleküle im Gap), wurde eine IV Kurve aufgenommen, die in Abb. 6.25 gezeigt ist. Die Kurve wurde dabei zwei mal gemessen um die Stabilität der Metall–Molekül–Metall Anordnung zu überprüfen.

Zusätzlich zu einem deutlichen Sprung im Widerstand aufweisen die Kurven eine Substruktur, die sich in einer dI/dV Kurve wesentlich deutlicher zeigt (siehe Abbildung 6.26).

Hierbei sind deutlich Peaks bei $\pm 50\mu\text{V}$ und $\pm 150\mu\text{V}$ zu sehen. Bei $\pm 300\mu\text{V}$ werden auch molekulare Beiträge erwartet, allerdings ist hier die Reproduzierbarkeit der Messwerte wesentlich schlechter da die hohen elektrischen Felder strukturelle Instabilitäten hervorrufen können. Da eigene spektroskopische Untersuchungen (noch) nicht hierzu vorliegen, lässt sich die Frage ob und welche molekularen Zustände (HOMO–LUMO) zum elektronischen Transport beitragen nur durch Rechnungen beantworten. Die Tatsache, dass der Widerstand nach Adsorption in einem Bereich liegt, der untypisch für eine geschlossene oder offene Ag–Ag Kontaktgeometrie ist, legt den Schluss nahe, dass FDT in der Tat zur Leitfähigkeit beiträgt. Ein beobachteter Leitwert

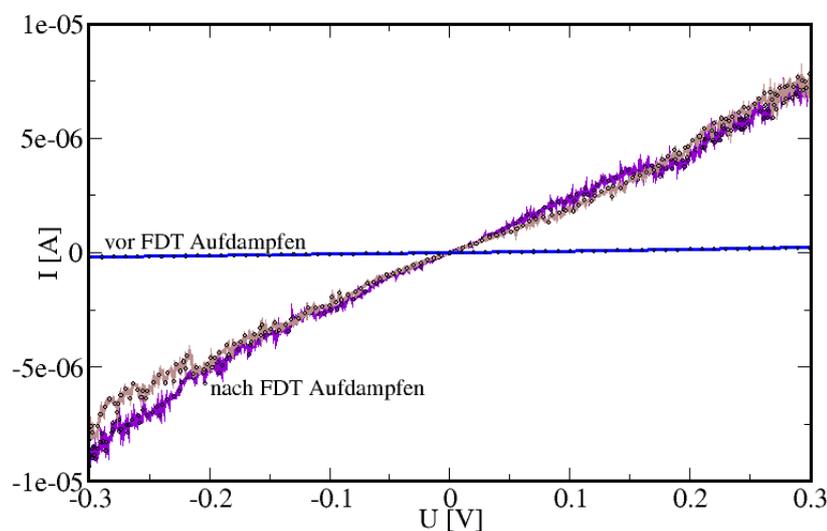


Abbildung 6.25: IV Kurven vor und nach dem Aufdampfen von FDT

von 0,025 mS ist für Moleküle relativ hoch, wird aber gerade für Ferrocene bzw Ferrocen-Derivate erwartet (siehe z.B. Ferrocene-Oligo-Phenylethynyl-Dithiol zwischen Au Elektroden [48]).

Die Theoretische Abbildung des von mir experimentell untersuchten Systems zeigt Abb. 6.27. Die Berechnungen zu diesem Themenkomplex sind von J. Meyer [49] durchgeführt worden. Mit Hilfe der ab-initio basierten Programmpakete **GAUSSIAN** und **VASP** ist das Adsorptionsverhalten und die sich daraus ergebenden Zustandsdichten innerhalb einer Dichtefunktionaltheorie berechnet worden. Grundlegend unterstützen dabei die Ergebnisse den experimentellen Befund. Infolge der Adsorption entstehen nahe der Fermikante Zustände, die im wesentlichen an Fe-Atom lokalisiert sind und für die hohe Leitfähigkeit verantwortlich gemacht werden können (siehe Abb.6.28). Die genaue Form der Zustandsdichte hängt dabei sehr stark von der Adsorptionsgeometrie ab. Unter der Annahme, dass im Experiment sehr wahrscheinlich mehr als ein Ferrocen Molekül anwesend waren, ließe sich somit die energetisch relativ breiten Resonanzstrukturen erklären, wie sie bisher experimentell gefunden worden sind.

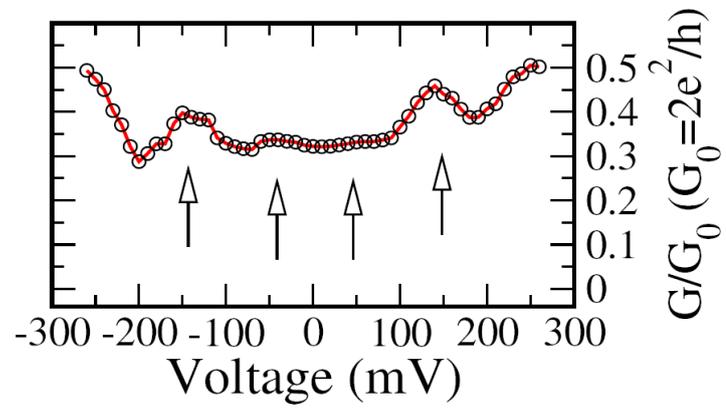


Abbildung 6.26: In der dI/dV Kurve des FDT zeigen sich charakteristische Peaks

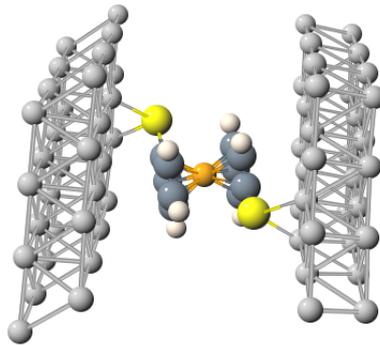


Abbildung 6.27: Ausrelaxiertes FDT Molekül zwischen Ag Elektroden [49]

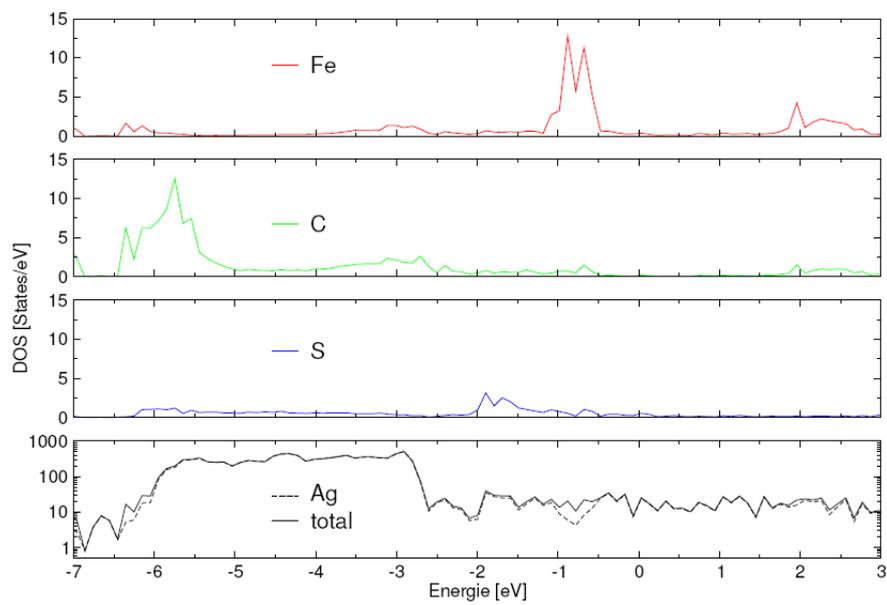


Abbildung 6.28: Projezierte Zustandsdichte, berechnet für die in Abbildung 6.27 gezeigt Struktur. Entnommen aus [49]

Kapitel 7

Ausblick

In dieser Arbeit wurde verdeutlicht, dass es unerlässlich ist, um über Moleküle oder Nanoobjekte etwas zu erfahren, entsprechende Kontakte hierfür zu entwickeln. Es zeigte sich, dass durch Elektromigration entsprechende Kontaktabstände realisierbar sind, aber der Faktor Wärme großen Einfluss auf die Gapgröße besitzt. Durch die Optimierung der Geometrie in 2D und 3D, sowie dem beschriebenen Verfahren der Schattentechnik, lassen sich reproduzierbar molekulare Kontakte herstellen, die sogar zugänglich für STM/AFM sind. Es ist somit gelungen eine Brücke von der Makroskopischen zur Molekularen Welt zu schlagen. Dem Fernziel einer Elektronik basierend auf Molekülen ist man damit vielleicht einen großen Schritt näher gekommen.

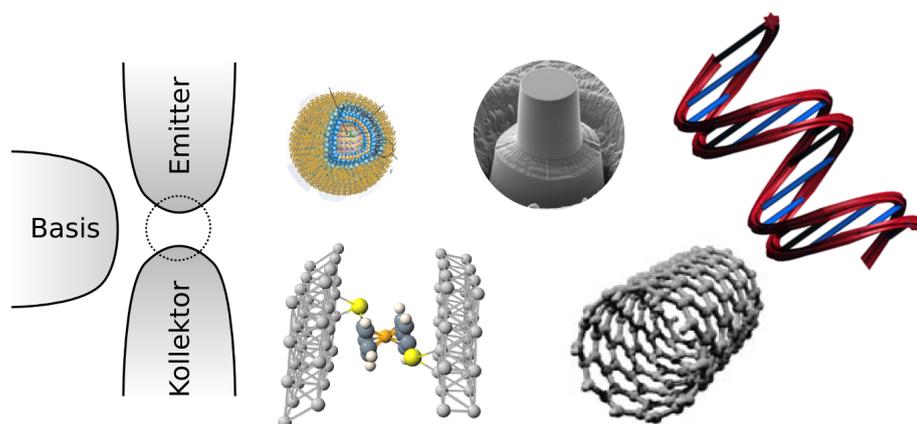


Abbildung 7.1: Zukünftig mögliche Transistoren, basierend auf Molekülen bzw. verschiedenen Nanoobjekten

Es wurde gezeigt, dass für die Herstellung eines geeigneten Nanogaps mit

Hilfe der Elektromigration dieser Effekt ausreichend verstanden und damit kontrollierbar gemacht werden muss. Die Thermomigration hingegen wirkt sich negativ auf die Kontaktherstellung aus. Um sie zu minimieren, wurde die entstandene Hitze durch das Kühlen auf ℓN_2 -Temperatur und durch die angesprochene Geometrieoptimierung abgeführt. Die so hergestellten Nanogaps wiesen ein Kontaktabstand von $\approx 5\text{\AA}$ bis 5nm auf, der sowohl elektrisch als auch durch STM-Experimente verifiziert werden konnte. Um die thermische Einflüsse weiter zu minimieren und um die Ausbeute weiter zu erhöhen, könnte z.B. ℓHe zur Kühlung verwendet werden.

Größere hergestellte Gaps ($> 2\text{nm}$) sind hochtemperaturstabil, kleinere hingegen schließen sich bei der Erwärmung von ℓN_2 -Temperatur zur RT. Dies ist ein weiterer Beweis dafür, dass es sich um molekulare Kontakte handelt. Um die Stabilität dieser Gaps bei Raumtemperatur zu erhöhen, müssen weitere Untersuchungen durchgeführt werden. Ein erster Schritt dahin ist die Überprüfung der in Kapitel 6 vorgestellten Erklärungen.

Die erzeugten Kontakte sind zugänglich für STM/AFM, was ein größeres Feld an physikalischen Möglichkeiten eröffnet. So können diese Sondenmikroskope nicht nur zur Abbildungen der Kontakte und Moleküle eingesetzt werden, sondern auch zur gezielten Manipulation von Molekülen und Nanoobjekten verwendet werden. Des Weiteren kann z.B. die STM-Spitze als Gateelektrode bei einem molekularen Transistor fungieren oder auch Auskunft über die LDOS bei Tunnelspektroskopieexperimenten (STS) geben. Erste Experimente hierfür sind bereits in Planung. Die Untersuchung der Vorgänge während eines Elektromigrationsexperimentes auf atomarer Skala könnten ebenfalls mit dem Rastertunnelmikroskop durchgeführt werden und würden zum besseren Verständnis dieses Effektes beitragen.

Wie gezeigt wurde haben erste Messungen mit aufgedampften Molekülen (Ferrocenedithiol-FDT) gute Ergebnisse geliefert. Es sind signifikante Molekülsignaturen in den gemessenen dI/dV -Kurve zu erkennen. Ein nächster Schritt muss es sein die experimentell erhaltenen Daten mit theoretischen Berechnungen aus z.B. DFT-Kalkulationen in Einklang zu bringen und auszuwerten.

Die Nanowelt ist nach diesen Arbeit greifbarer geworden und der große Aufwand, den ich in diese Diplomarbeit investiert habe, hat viele neue physikalische Möglichkeiten aufgedeckt, die es nun gilt zu erforschen und zu begreifen.

Literaturverzeichnis

- [1] C. Kittel, Einführung in die Festkörperphysik, Oldenbourg Verlag.
- [2] G. Gardinowski, Diplomarbeit, Universität Hannover, Institut für Festkörperphysik (2004).
- [3] H. Ishimaru, Ultimate Pressure of the Order of 10^{-13} Torr in an Aluminum Alloy Vacuum Chamber, J. Vac. Sci. Technol. 7 (3-II) 2439-2442 (1989).
- [4] Leybold-Heraeus: Grundlagen der Vakuumtechnik, Berechnungen und Tabellen.
- [5] M. Henzler and W. Gopel, Oberflächenphysik des Festkörpers, Teubner Stuttgart (1994).
- [6] Gordon E. Moore, Electronics Magazine, s. 116, 19 Apr (1965).
- [7] R. Haug, Vorlesungsskript, Universität Hannover (2001).
- [8] Internet: www.zeiss.com, Fortschritte bei EUVL
- [9] Internet: www.pms-optik.de, DUV-Optik
- [10] Paul W. K. Rothmund, Folding DNA to create nanoscale shapes and patterns, Nature 440 297-302 (2006).
- [11] Internet: www.physics.leidenuniv.nl/sections/cm/amc/goldchains, Mechanically Controllable Break Junction
- [12] Roland Winkler, Michael Oestreich, Das Potenzial des Elektronenspins in der Halbleiterelektronik, Physik Journal, s 39-44 (3) Nov (2004).
- [13] Zhian He, M. Stevens, David J. Smith, P. A. Bennett, Dysprosium silicide nanowires on Si(110), Applied Physics Letters, vol. 83 (25) (2003).

- [14] Jałochowski M., Strózak M., Zdyb R., Reflectance Anisotropy during growth of Pb nanowires on well Ordered Si(335) Surface, Applied Surface Science (2003).
- [15] C. Tegenkamp, Z. Kallassy, H. Pfnür, H.-L. Günter, V. Zielasek, and M. Henzler, Switching Between One and Two Dimensions: Conductivity of Pb-induced Chain Structures on Si(557), PRL vol. 95 s. 176804-1/-4 (2005).
- [16] Internet: en.wikipedia.org/wiki/Moore's_law
- [17] Internet: cryoem.berkeley.edu/nieder/
- [18] Mark Rossi, Ladungsträger-Relaxations- und Rekombinationsmechanismen in Halbleiterquantenpunkten, 4. Physikalisches Institut Universität Stuttgart, Kapitel 2 (2002).
- [19] Frank Adler. Physikalische Eigenschaften von selbstorganisierten InAs/GaAs-Quantenpunkten. Doktorarbeit, 4. Physikalisches Institut der Universität Stuttgart (1997).
- [20] Dr Prof A L Greer, Vorlesungsskript: Course C7 - Kinetics, University of Cambridge, Department of Materials Science and Metallurgy.
- [21] Huntington H B and Grone A R, Current-induced marker motion in gold wires, J. Phys. Chem. Solids 20 76 (1961).
- [22] Internet: de.wikipedia.org/wiki/Blacksche_Gleichung
- [23] Internet: www.tecchannel.de/news/themen/business/411480/
- [24] Fiks V B Sov. Phys.-Solid State 1 14 (1959).
- [25] A. Lodder, Electromigration theory unified, Europhys. Lett., 72 (5), pp. 774-780 (2005).
- [26] Paul S Ho, Thomas Kwok, Electromigration in metals, Rep. Prog. Phys 52 301-348 (1989).
- [27] Internet: de.wikipedia.org/wiki/Elektromigration
- [28] Elektromigration, Jens Lienig, Dresden; Göran Jerke, Reutlingen, Carl Hanser Verlag, München Jahrg. 111 3 (2003).
- [29] Internet: en.wikipedia.org/wiki/Electromagnetic_radiation

- [30] D. Sarid, Scanning Force Microscopy, Oxford University Press (1994).
- [31] Zbigniew Postawa, Wyklad: Fizyka powierzchni i nanostruktury, Vorlesung: Oberfläche und Nanostrukturen Physik.
- [32] Bardeen J., Tunneling from a many-particle point of view, Phys. Rev. Lett. 6 (2) 57 (1961).
- [33] M. Bierkand, Dissertation, Universität Hannover (2003).
- [34] J. Tersoff and D.R. Hamann, Theory of the scanning tunneling microscope, Phys. Rev. B31, 805 (1985)
- [35] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy, Phys. Rev. Lett. 49, 57-61 (1982).
- [36] J.A. Kubby, J.J. Boland, Surface Science Reports 26 61-204 (1996).
- [37] Internet: mse.iastate.edu/microscopy/
- [38] Internet: 131.229.114.77/microscopy/semvar.html
- [39] I. A. Blech and E. Kinsbron, Electromigration in thin gold films on molybdenum surfaces, Thin Solid Films Volume 25, Issue 2 327-334 Feb (1975)
- [40] I. A. Blech, Electromigration in thin aluminum films on titanium nitride, J. Appl. Phys. 47, 1203 (1976)
I. A. Blech, Erratum: Electromigration in thin aluminum films on titanium nitride, J. Appl. Phys. 48, 2648 (1977)
- [41] Andreas G. Andreou, Photolithography, Johns Hopkins University, Maryland.
- [42] Internet: en.wikipedia.org/wiki/Polymethyl_methacrylate
- [43] M. Horn-von Hoegen, T. Schmidt, G. Meyer, D. Winau and K.H. Rieder, Epitaxial layer growth of Ag(111)-films on Si(100), Surf. Sci. 331-333, 571-579 (1995).
- [44] T. Schmidt, Epitaxie von Silber(111) auf Silizium(001), Diplomarbeit, Universität Hannover, Institut für Festkörperphysik (1995).
- [45] Internet: www.microchem.com/products/lor.htm

- [46] J. Alexander Liddle, Gregg M. Gallatin, Leonidas E. Ocola, Resist Requirements and Limitations for Nanoscale Electron-Beam Patterning, Projekt Beschreibung.
- [47] C. Kergueris, J.P. Bourgoin, S. Palacin, Electron transport through a metal-molecule-metal junction, *Phys. Rev. B* 59, 19 (1999).
- [48] S.A. Getty, C. Engtrakul, L. Wang, R. Liu, S.-H. Ke, H.U. Baranger, W. Yang, M.S. Fuhrer, and L.R. Sita, *Phys. Rev. B* 71, 241401(R) (2005).
- [49] J. Meyer, Diplomarbeit, Universität Hannover, Institut für Festkörperphysik (2006).

Danksagung

Ich danke Herrn Prof. Dr. H. Pfnür, der mir diese Arbeit am Institut für Festkörperphysik ermöglicht hat, sowohl für seine vielen konstruktiven Hinweise als auch für seine Hilfe bei bürokratischen Problemen während meines Studiums in Deutschland.

Ein außerordentlicher Dank gilt Dr. Christoph Tegenkamp und Dipl. Phys. Gernot Gardinowski für die geduldige Unterstützung, vor allem in der Anfangsphase aber auch später, sowie für ihre fachliche Hilfe und ihre Ausdauer während der Korrektur dieser Arbeit.

Für die freundliche Aufnahme und die angenehme und produktive Atmosphäre im Institut sowie der sprachlichen Unterstützung, möchte ich allen Mitarbeitern danken.

Meinen Eltern und Geschwistern danke ich für die sowohl moralische als auch finanzielle Unterstützung und ihrer ständigen Hilfsbereitschaft.