

## **Abschlußbericht zum Teilprojekt**

**Analyse und Modifikation von Metall- und Metallchalkogenid-  
Clustern mittels Rastersondentechniken  
(03N1012F)**

## **Gliederung**

- 1. Aufgabenstellung**
- 2. Voraussetzung für die Durchführung des Vorhabens**
- 3. Planung und Ablauf**
- 4. Bisheriger wissenschaftlicher und technischer Stand**
- 5. Kooperationen im Rahmen des Projektes**
- 6. Wissenschaftlich-technische Ergebnisse**
  - 6.1 Elektronische Eigenschaften von Au<sub>55</sub>-Clustern bei Raumtemperatur - Vergleich mit Computereperimenten
  - 6.2 Mechanische Eigenschaften von Au<sub>55</sub>-Clustern
  - 6.3 Der Demonstrator
  - 6.4 Aufbau eines Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskopes
  - 6.5 Elektronische Eigenschaften von Au<sub>55</sub>-Clustern bei tiefen Temperaturen
  - 6.6 Analyse von Cu<sub>70</sub>Se<sub>35</sub>-Cluster*pellets* mittels Rastertunnelmikroskopie/-spektroskopie und Auger-Elektronen-Spektroskopie
- 7. Wissenschaftlich-technische Verwertbarkeit**
- 8. Generelle Fortschritte innerhalb des Arbeitsgebietes**
- 9. Literatur**
- 10. Publikationen, Tagungsbeiträge und Patente**
  - 10.1 Publikationen
  - 10.2 Konferenz- und Tagungsbeiträge
  - 10.3 Patente

**Verwendete Akronyme**

STM	Rastertunnelmikroskop
STS	Rastertunnelspektroskopie
AFM	Rasterkraftmikroskop
UHV	Ultrahochvakuum
SET	Einzelelektronentunneln
AES	Auger-Elektronen-Spektroskopie
HOPG	hochorientiertes pyrolitisches Graphit
NDR	negativer differentieller Widerstand
MBC	mechanischer Bruchkontakt
LT-STM	Tiefemperatur- Rastertunnelmikroskop LHe
LHe	flüssiges Helium
VT-STM	Rastertunnelmikroskop für variable Temperaturen
EBL	Elektronenstrahlolithographie
XL	Röntgenlithographie
LN <sub>2</sub>	flüssiger Stickstoff
S/N	Signal-zu-Rausch-Verhältnis
FIM	Feldionenmikroskopie
QSE	<i>Quantum-Size-Effekte</i>

## 1. Aufgabenstellung

Ziel des vorliegenden Teilprojektes war es, die Morphologie und die elektronische Struktur sowohl von  $\text{Au}_{55}$ -Clusterfestkörpern einerseits als auch von auf Substratmaterialien adsorbierten  $\text{Au}_{55}$ -Clustern andererseits, zu charakterisieren. Im Gegensatz zu makroskopischen Untersuchungsverfahren, wie z.B. Impedanzspektroskopie oder Röntgenstreuung, die über ein größeres Probenvolumen mittelnde Verfahren sind, wurden im vorliegenden Teilprojekt im wesentlichen Rastersondenverfahren, wie Rastertunnelmikroskopie/-spektroskopie (*scanning tunneling microscopy/spectroscopy*, STM/STS) und Rasterkraftmikroskopie (*atomic force microscopy*, AFM), eingesetzt. Ein wichtiger Vorteil dieser Verfahren liegt darin, sehr lokal zu sein und sowohl eine hohe Ortsauflösung bis in den atomaren Bereich ( $\text{\AA}$ -Bereich) als auch eine hohe Energieauflösung (meV-Bereich) zu besitzen. Die Untersuchungen können dabei unter verschiedenen Umgebungsbedingungen, wie z.B. unter Atmosphärendruck, im (Ultra-)Hochvakuum [(U)HV] oder unter Flüssigkeiten sowie bei tiefen und hohen Temperaturen, durchgeführt werden. Dadurch werden eine Vielzahl von experimentellen Untersuchungen möglich.

STM/STS-Untersuchungen sollten zunächst an Clusterfestkörpern bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt werden, wobei eine Klärung des Ladungsträgertransports in solchen komplexen Materialien im Vordergrund stand. Die dabei erhaltenen Resultate sollten Ergebnissen von auf Substraten adsorbierten Clustern gegenübergestellt werden, wobei auch Computerexperimente zu diesem Themenkomplex durchgeführt werden sollten. Insbesondere die elektronische Kopplung der Cluster untereinander sollte untersucht werden. Mittels STM-Messungen sollte geklärt werden, ob sich neben einzelnen Clustern auch Details der Ligandenhülle abbilden lassen. Die für die Untersuchungen notwendigen Rastersondenmikroskope sollten aufgebaut werden, wobei einerseits auf kommerzielle Geräte zurückgegriffen werden sollte und andererseits ein STM, welches bei 4 K arbeiten kann, aufgebaut werden sollte. Die in der Arbeitsgruppe schon vorhandenen Rastersondenmikroskope sollten für den Einsatz im Bereich von STS-Messungen und zur Untersuchung der mechanischen Eigenschaften von Clustern geeignet optimiert werden. Es sollte verifiziert werden, inwieweit es möglich ist, Cluster mittels STM- oder AFM-Sonden gezielt zu manipulieren, um eine wohldefinierte Anordnung der Cluster auf Substratoberflächen zu erreichen.

## 2. Voraussetzung für die Durchführung des Vorhabens

Innerhalb der Arbeitsgruppe bestehen seit 1987 Erfahrungen im Bau und Einsatz von Rastersondenmikroskopen für spezifische Fragestellungen aus den Bereichen Magnetismus, elektronische Struktur, mechanische Eigenschaften und Wachstum dünner Schichten [1-5]. Die Untersuchungen werden unter den unterschiedlichsten Umgebungsbedingungen durchgeführt. Einer der wichtigsten Forschungsschwerpunkte ist der Einsatz von STM und AFM bei tiefen Temperaturen und die ortsaufgelöste Analyse von elektronischen Zustandsdichten bis in den Sub-meV-Bereich.

Vor Beginn des Forschungsvorhabens beschäftigte sich die Arbeitsgruppe bereits mit STM-Untersuchungen an kompakten  $Au_{55}$ -Clusterpellets [6]. Die Oberflächentopographie konnte mit einer Auflösung im Å-Bereich charakterisiert werden, wobei auch in simultanen Messungen der differentiellen Leitfähigkeit örtliche Variationen der elektronischen Zustandsdichte nachgewiesen werden konnten. Darüber hinaus lieferten STS-Messungen an ausgewählten Stellen der Proben erste Hinweise auf Einzelelektronentunneln (*single electron tunneling*, SET).

### 3. Planung und Ablauf

Für die innerhalb des Teilprojektes vorgesehenen Arbeiten wurden zwei wissenschaftliche Mitarbeiter (Doktoranden) zum 01.06.1995 bzw. zum 01.03.1996 eingestellt. Bereits seit Anfang 1994 beschäftigten sich zwei Diplomanden mit den morphologischen und elektronischen Eigenschaften von kompakten  $Au_{55}$ -Clusterpellets bei tiefen Temperaturen [3] und bei Raumtemperatur [7]. In der zweiten Hälfte 1995 wurden zwei weitere Diplomarbeiten begonnen, die sich im wesentlichen mit dem Aufbau eines Rasterkraftmikroskopes zur Untersuchung mechanischer Eigenschaften kompakter Clusterproben sowie dünner, auf Substraten adsorbierter Clusterschichten [8] und der Untersuchung von Tief- und Hochtemperatureigenschaften von  $Au_{55}$ -Clustern sowie dem Ladungstransport durch Cluster, die zwischen mesoskopischen Kontakten adsorbiert wurden [9], beschäftigten.

Innerhalb der ersten Projektphase sollten die für die Experimente notwendigen Geräte installiert bzw. aufgebaut sowie die innerhalb der Arbeitsgruppe vorhandenen Rastersondenmikroskope geeignet modifiziert werden. Danach standen die folgenden Geräte zur Verfügung:

- (a) 1 kommerzielles Ultrahochvakuum-STM für variable Temperaturen (30 - 1100 K)
- (b) 1 STM/AFM zum Betrieb unter Umgebungsbedingungen
- (c) 1 STM für den Betrieb im He-Austauschgas ( $\geq 1,4$  K)
- (d) mehrere in der Arbeitsgruppe vorhandene Rastersondenmikroskope

Parallel zur Durchführung der apparativen Aufbauten sollten die im Arbeitsplan vorgesehenen Messungen, zunächst an kompakten Clusterproben, durchgeführt werden. Im weiteren Verlauf des Projektes sollte die Dimensionalität der Proben weiter reduziert werden, wobei zunächst 2-dimensionale und anschließend 1-dimensionale Clusteragglomerate spektroskopisch, insbesondere auch in Abhängigkeit von der Temperatur, untersucht werden sollten. Vergleichende Messungen an 3-dimensionalen Systemen und an kleineren Clusteragglomeraten oder individuellen Clustern sollten erheblich zu einem Verständnis der Kopplungsmechanismen zwischen einzelnen Clustern und nur wenigen nächsten Nachbarn beitragen.

AFM sollte einerseits dazu eingesetzt werden, mechanische Eigenschaften von kompakten Clusterpellets und Clusterschichten zu untersuchen [7,8]. Andererseits sollte AFM dazu verwendet werden, Clusterschichten sowie Clusteragglomerate gezielt zu manipulieren [10].

Simultan zu den an Au<sub>55</sub>-Clusterproben durchgeführten Experimenten sollten auch Computereperimente durchgeführt werden, was die Auswertung und Interpretation der erhaltenen Meßdaten erheblich vereinfachen sollte.

#### 4. Bisheriger wissenschaftlicher und technischer Stand

Die Rastersondenmikroskope, deren wichtigste Vertreter STM und AFM sind, haben sich in den vergangenen 15 Jahren zu außerordentlich wichtigen Analyseverfahren innerhalb der modernen Oberflächenanalytik entwickelt. Dies ist einerseits darauf zurückzuführen, daß diese Geräte äußerst oberflächensensitiv sind. Andererseits lassen sich mit Hilfe dieser Verfahren eine Vielzahl physikalischer Wechselwirkungen detektieren, wobei ein breites Spektrum physikalischer Eigenschaften, wie topographische, elektronische, magnetische und optische Eigenschaften, mit höchster Auflösung lokal untersucht werden können. Für die Experimente standen hinreichend weit entwickelte kommerzielle Geräte für den Betrieb unter Atmosphärenbedingungen sowie im UHV zur Verfügung, wobei jedoch für sehr spezielle Fragestellungen auf Eigenentwicklungen zurückgegriffen werden mußte. Dies war insbesondere bei Rastersondenmikroskopen, die bei tiefsten Temperaturen arbeiten sollen, zutreffend.

Zu Beginn dieses Teilprojektes waren Untersuchungen der elektronischen Eigenschaften von Clustern mittels STM/STS in der Literatur kaum bekannt [11-13]. Die meisten zu diesem Themenkomplex eingereichten Veröffentlichungen beschränkten sich auf topographische Untersuchungen von Clustern auf Substraten, wie z.B. HOPG, mittels STM [14-16]. Dabei handelte es sich häufig um "nackte" Cluster, d.h. Cluster ohne Ligandenhülle. Es wurden jedoch auch topographische Untersuchungen an ligandenstabilisierten Clustern, wie z.B. Pt<sub>309</sub> durchgeführt [17]. STS-Untersuchungen wurden in den wenigsten Veröffentlichungen publiziert [13], wobei diese dann nicht an ligandenstabilisierten Clustern vorgenommen wurden, sondern an einige nm-großen Metallpartikeln, die in isolierende Matrizen eingebettet waren. Eine der ersten STS-Untersuchungen an ligandenstabilisierten Clustern wurde von Houbertz et al. [6] an kompakten Au<sub>55</sub>-Cluster*pellets* publiziert. Systematische Untersuchungen zur gezielten Manipulation einzelner Cluster mittels Rastersondenmikroskopie fehlten zur Zeit des Projektbeginns vollständig.

#### 5. Kooperationen im Rahmen des Projektes

Im Rahmen dieses Teilprojektes gab es mehrere Kooperationen, die sich im wesentlichen auf die folgenden Bereiche erstreckten:

- STS-Charakterisierung von Clustermonolagen bei tiefen Temperaturen, hergestellt von den Arbeitsgruppen Prof. Schmid/Prof. Schön/Dr. Simon Universität/GH Essen) und Prof. Fuchs (Universität Münster)
- STS/STS- und Augerelektronenspektroskopie-Untersuchungen (*Auger Electron Spectroscopy*, AES) an Clusterfestkörpern, bestehend aus Cu<sub>70</sub>Se<sub>35</sub>, hergestellt von der Arbeitsgruppe Prof. Fenske/Dr. Eichhöfer (Universität Karlsruhe)

Die innerhalb dieser Kooperationen erhaltenen Resultate werden in den Kap. 6.5 und 6.6 zusammengefaßt, wobei dafür auch auf die Abschlußberichte der Teilprojekte (XXX und XXX) verwiesen sei.

## 6. Wissenschaftlich-technische Ergebnisse

Die Strukturgröße mechanischer und elektronischer Bauelemente kann in der heutigen Zeit als eine der Kenngrößen technologischen Entwicklungsstands gesehen werden. Der technologische Fortschritt in den Herstellungsverfahren spiegelt sich in einer immer weiter voranschreitenden Miniaturisierung mechanischer und elektronischer Bauelemente wider. Im Bereich der Mechanik liegen die Strukturgrößen der heute eingesetzten Bauelemente im  $\mu\text{m}$ -Bereich [18]. Die kleinsten Strukturgrößen der heutzutage einsetzbaren elektronischen Bauelemente liegen hingegen schon im Bereich weniger nm, was eine quantenmechanische Beschreibungsweise des elektronischen Transports notwendig macht [19]. Dies ermöglicht eine äußerst fruchtbare Zusammenarbeit zwischen Grundlagenforschung und Technologie, wobei einerseits bisher nur theoretisch abgeleitete Folgerungen aus der Quantenmechanik gezielt experimentell überprüft werden können und andererseits die elektronischen Transporteigenschaften dieser Systeme eine Vielzahl informationstechnologischer Produkte erwarten läßt.

Bei der Herstellung quantenmechanischer Bauelemente stellen ligandenstabilisierte Metallcluster eine interessante Alternative zu den mittels konventioneller Lithographie, wie z.B. Elektronenstrahlithographie (*Electron-Beam Lithography*, EBL) oder Röntgenlithographie (*X-Ray Lithography*, XL), herstellbaren Sub- $\mu\text{m}$ -Strukturen dar. Die am besten charakterisierten ligandenstabilisierten Metallcluster sind  $\text{Au}_{55}$ -Cluster sowie  $\text{Pt}_{309}$ -Cluster [z.B. 20]. Untersuchungen an solchen Metallclustern haben gezeigt, daß selbst bei Raumtemperatur SET-Effekte auftreten können [21,22]. Dies macht sie zu möglichen Kandidaten für die Verwendung als Komponenten von SET-Transistoren, die z.B. in digitalen Schaltkreisen und als hochempfindliche Elektrometer eingesetzt werden können [23].

Cluster können unter Verwendung verschiedener Verfahren hergestellt werden, wie z.B. durch Sputtern, Düsenstrahlexpansion, Laserverdampfen oder auch durch naßchemische Verfahren. Gegenüber den erstgenannten Verfahren, die eine breite Strukturgrößenverteilung "nackter" Cluster erzeugen, bietet das letztgenannte Verfahren die Möglichkeit, ligandenstabilisierte Cluster monodispers und in größeren Mengen herzustellen [24]. Es gibt jedoch auch kritische Anmerkungen hinsichtlich der Monodispersität solcher Cluster [25].

Im Rahmen des vorliegenden Teilprojektes wird schwerpunktmäßig der elektronische Transport mittels STM/STS experimentell und mit Hilfe von Computereperimenten theoretisch untersucht. Das Prinzip von SET [26] ist relativ einfach und läßt sich kurz an Hand einer einfachen Anordnung erklären. Ein nm-großes Teilchen befindet sich zwischen zwei Elektroden, von denen es durch isolierende Bereiche, die dünn genug sind, damit Elektronen sie bei anliegender Spannung durchtunneln können, getrennt ist. Bei einem solchen Tunnelprozeß, z.B. von einer Elektrode auf das Partikel, findet eine Aufladung des Partikels statt. Wird dem Partikel eine Kapazität zugeordnet, so erfordert dieser Prozeß

eine klassische Aufladungsenergie. Ist die Temperatur so niedrig, daß die Aufladungsenergie die thermische Energie deutlich übersteigt, so sind die Tunnelprozesse energetisch blockiert, solange die Spannung nicht groß genug ist, um die Aufladungsenergie aufzubringen. Der Strom ist innerhalb eines Spannungsbereiches unterdrückt, was als Coulomb-Blockade bezeichnet wird. Unterscheiden sich die beiden isolierenden Bereiche hinreichend stark in ihrer Dicke, steigt der Strom aufgrund einer inkrementellen Aufladung des Partikels stufenförmig an, was als Coulomb *staircase* bezeichnet wird.

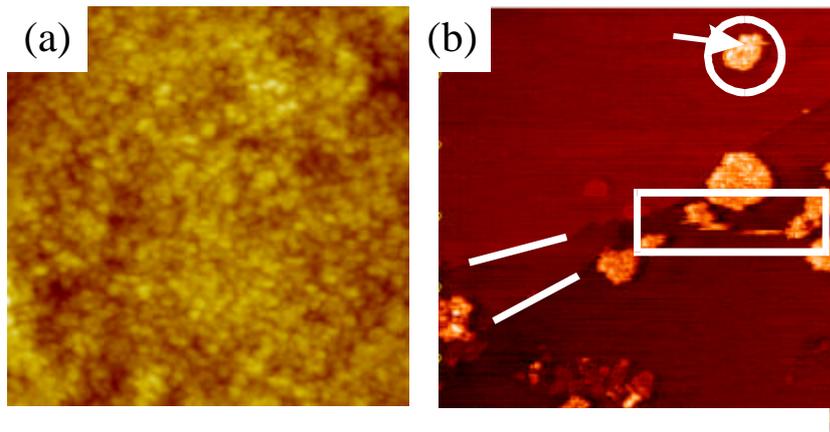
Dieses Kapitel ist wie folgt gegliedert. In Abschn. 6.1 werden Untersuchungen zum elektronischen Transport bei Raumtemperatur an Clusterschichten und Clustermonolagen-Inseln, die auf HOPG adsorbiert wurden, vorgestellt. Die erhaltenen experimentellen Ergebnisse werden im Zusammenhang mit Computerexperimenten diskutiert. Abschnitt 6.2 befaßt sich mit systematischen Untersuchungen zur gezielten Manipulation von Clusterschichten und nm-großen Clusteragglomeraten mittels AFM. In Abschn. 6.3 werden zwei Realisierungen eines Demonstrators präsentiert, einerseits basierend auf lithographisch hergestellten Brückenstrukturen und andererseits basierend auf mechanischen Bruchkontakten (*Mechanical Break Junction Contact*, MBC). Abschnitt 6.4 stellt das im Rahmen dieses Teilprojektes aufgebaute Tieftemperatur-STM (*Low-Temperature-STM*, LT-STM) vor, und Abschn. 6.5 beschreibt die mit Hilfe dieses Gerätes durchgeführten Experimente. In Abschn. 6.6 schließlich werden Untersuchungen an kompakten  $\text{Cu}_{70}\text{Se}_{35}$ -Clusterpellets mittels STM/STS und AES vorgestellt.

## 6.1 Elektronische Eigenschaften von $\text{Au}_{55}$ -Clustern bei Raumtemperatur - Vergleich mit Computerexperimenten

Im folgenden werden STM/STS-Untersuchungen an ligandenstabilisierten  $\text{Au}_{55}$ -Clustern bei Raumtemperatur vorgestellt. Die Topographie der Proben wurde neben STM auch mittels AFM charakterisiert. Die Probenpräparation erfolgte für alle hier vorgestellten Messungen derart, daß das  $\text{Au}_{55}$ -Clusterpulver in Dichlormethan gelöst und mittels einer Pipette auf die HOPG-Substrate deponiert wurde. Nach Verdampfen des Lösungsmittels erhält man, je nach Konzentration, Clusterschichten variabler Dicke und, für sehr geringe Konzentrationen, Verteilungen weniger nm-großer Clusterinseln oder auch Monolageninseln [22,27]. Die erhaltenen Strukturen werden in Abschn. 6.2 in Zusammenhang mit der gezielten Manipulation von Clusterschichten vorgestellt und diskutiert.

Abbildung 6.1 zeigt STM/AFM-Aufnahmen von HOPG-Substraten im UHV, auf die nach dem oben beschriebenen Präparationsverfahren  $\text{Au}_{55}$ -Cluster aufgebracht wurden. Abbildung 6.1 (a) zeigt eine ca. 30 nm-dicke Clusterschicht, die mittels *non-contact* AFM abgebildet wurde, wohingegen Abb. 6.1 (b) Clusterinseln zeigt, die sich aufgrund der geringen Konzentration der verwendeten Clusterlösung gebildet haben. Die dicke Schicht zeigt eine vollständige Bedeckung des HOPG-Substrates. Die typischen Strukturgrößen liegen im Bereich von 20 - 50 nm, die maximale Höhendynamik beträgt 8 nm. Die in Abb. 6.1 (b) dargestellte Oberflächentopographie zeigt Clusterinseln, die sich hauptsächlich an

Defekten, wie Stufenkanten, anlagern. In der STM-Aufnahme sind deutlich zwei monoatomare Stufen des HOPG zu erkennen, die durch zwei weiße Linien markiert sind. Diese beiden Stufen treffen in der Mitte des Bildes in der Nähe der großen Clusterinsel zusammen. Die Inseln sind eine Monolage hoch, wobei auf manchen der Inseln eine beginnende zweite Lage zu erkennen ist (eine repräsentativ durch einen Pfeil markiert). Die Größe der Clusterinseln auf der Oberfläche liegt zwischen 15 und 60 nm. In der Mitte des Bildes (durch ein Rechteck markiert) sind die Inseln nur verwischt zu erkennen, was auf eine hohe Mobilität der Cluster schließen lässt. Einerseits kann diese Mobilität in der thermischen Bewegung der Cluster begründet sein, und andererseits kann sie durch eine starke Wechselwirkung zwischen Tunnelspitze und Clustern zustande kommen.



*Abb. 6.1: Au<sub>55</sub>-Cluster auf HOPG. (a) AFM-Aufnahme einer 30 nm dicken Schicht. Die Höhendynamik ist 8 nm. Die Bildgröße beträgt 1  $\mu\text{m}$  x 1  $\mu\text{m}$ . (b) STM-Aufnahme von Au<sub>55</sub>-Monolageninseln. Die Höhendynamik ist 5 nm, die Bildgröße 375 nm x 375 nm. Hellgraue Inseln sind eine Monolage hoch, die weißen Agglomerate sind zwei Lagen hoch. Die Linien markieren zwei HOPG-Monostufen, der rechteckig eingerahmte Bereich zeigt verwischte Inseln. Die Kennlinien [vgl. Abb. 6.2 (b)] wurden auf der mit dem Kreis markierten Insel aufgenommen.*

Nach Charakterisierung der Oberflächentopographien wurden STS-Messungen an ausgewählten Orten auf der Probe durchgeführt. In Abb. 6.2 sind typische I(V)-Spektren dargestellt, wie sie an solchen Proben gefunden wurden. Für beide Probenotypen (vgl. Abb. 6.1) ist ein stark nichtlinearer Kennlinienverlauf zu beobachten, wobei sich die beiden Kennlinien drastisch unterscheiden. Die in Abb. 6.2 (a) gezeigte I(V)-Kennlinie, die an einer dicken Clusterschicht aufgenommen wurde, ist symmetrisch und zeigt einen Coulomb-Blockade-Bereich von  $V_g^0 = 4$  V. Die Kurve zeigt außerdem einen nahezu quadratischen Verlauf für kleine Spannungen, der für höhere Spannungen linear wird. Es ist jedoch schwierig, aus dieser Kennlinie einen Kapazitätswert abzuschätzen, da der lineare Verlauf für höhere Spannungen noch nicht vollständig entwickelt ist. Eine grobe Abschätzung der Kapazität liefert einen Wert in der Größenordnung von 0,04 aF, der auf eine Aufladungsenergie von ungefähr 2 eV führt.

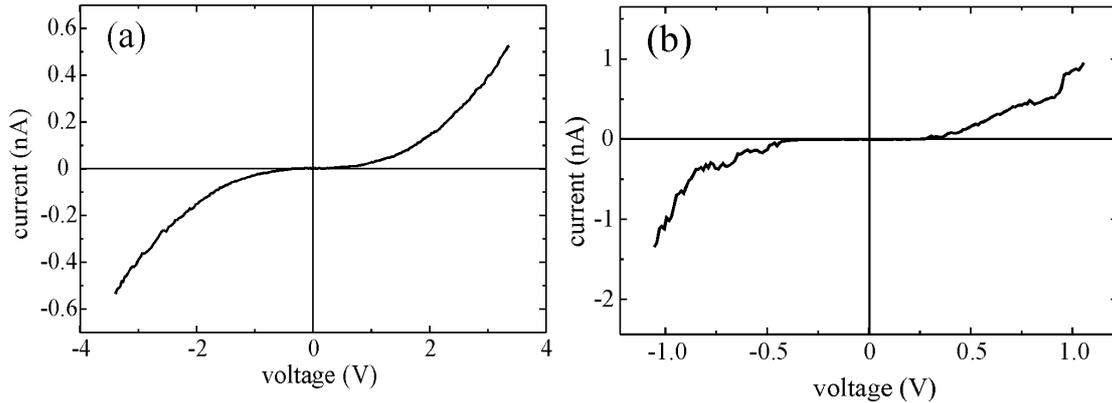


Abb. 6.2:  $I(V)$ -Kennlinie von  $Au_{55}$ -Clustern auf HOPG, die bei Raumtemperatur (a) auf einer die??ken Schicht und (b) auf der in Abb. 6.1 (b) mit einem Kreis markierten Cluster-Monolageninsel aufgenommen wurden. Aus [22].

In der Kennlinie sind keinerlei Anzeichen einer Coulomb *staircase* zu finden, auch wenn einer der Tunnelwiderstände drastisch durch Ändern des Spitze-Probe-Abstandes variiert wird (vgl. Ausführungen weiter unten). Die in Abb. 6.2 (a) gezeigte  $I(V)$ -Kennlinie erinnert vielmehr an die auf kompakten  $Au_{55}$ -Clusterpellets aufgenommenen Kennlinien [6]. Der an der 30 nm dicken Schicht erhaltene Kennlinienverlauf kann verstanden werden, wenn man berücksichtigt, daß in einer solchen dicken Schicht 15  $Au_{55}$ -Cluster in einer linearen Kette vorhanden sind, abgesehen von den zusätzlichen parallelen Clusterkontakten. Dies kann die Beobachtung einer Coulomb *staircase* in einem gegebenen Spannungsbereich verhindern.

Werden STS-Messungen an Cluster-Monolageninseln [vgl. Abb. 6.1 (b), mit Kreis markierte Insel] durchgeführt, ändert sich das generelle Erscheinungsbild der  $I(V)$ -Kennlinien vollständig, bis auf den stark nichtlinearen Verlauf und das Auftreten eines Coulomb-Blockade-Bereiches. Die Kurve wird stark asymmetrisch, d.h. im negativen Spannungsbereich sind deutlich mehrere Stufen zu beobachten, im positiven Bereich hingegen nicht. Der Coulomb-Blockade-Bereich beträgt 0,7 V, die zugehörige Gesamtkapazität ist 0,24 aF. Aus diesem Wert resultiert eine Aufladungsenergie von 330 meV. Aus der Stufenbreite von 180 mV ergibt sich hingegen eine Kapazität von 0,9 aF. Ein Vergleich vieler an diesem System aufgenommenen  $I(V)$ -Kennlinien liefert für den Coulomb-Blockade-Bereich Werte zwischen 0,7 und 0,89 V.

Die experimentellen  $I(V)$ -Kennlinien werden im weiteren mit  $I(V)$ -Kennlinien aus Computerexperimenten verglichen, wobei zunächst der Einfluß von verschiedenen Anzahlen von Tunnelkontakten in Serienanordnungen, die einer bestimmten Anzahl von Clustern in einer eindimensionalen Anordnung entspricht, auf die  $I(V)$ -Kennlinien untersucht wird.

Um die Charakteristika von  $I(V)$ -Kennlinien zu beschreiben, wird also zunächst eine Kette aus  $(N-1)$  Teilchen untersucht [Abb. 6.3 (a)], wobei die Elektroden an den Kettenenden auf Potentiale  $V_L$  bzw.  $V_R$  gebracht werden.

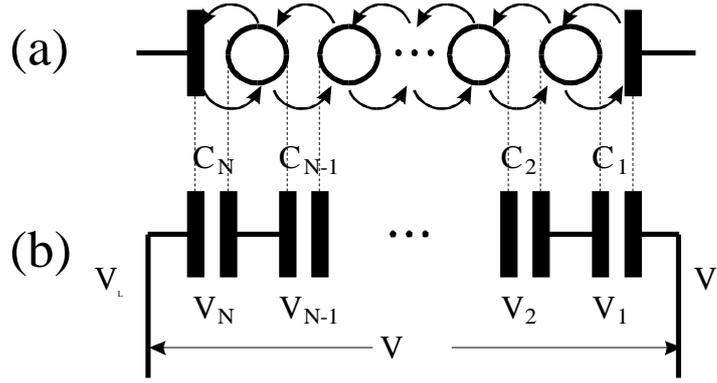


Abb. 6.3: Serienschaltung aus  $N$  Tunnelkontakten. (a) Anordnung aus  $(N-1)$  Clustern in einer Kette, deren äußerste Elektroden auf Potentiale  $V_L$  bzw.  $V_R$  gebracht werden. (b) Ersatzschaltbild der Anordnung aus (a) mit Kapazitäten  $C_i$  und Tunnelwiderständen  $R_i$ . Aus [28].

Dies entspricht im semiklassischen Ersatzschaltbild einem System aus  $N$  in Serie gekoppelten Tunnelkontakten [Abb. 6.3 (b)]. Die Kapazitäten  $C_i$  und die Tunnelwiderstände  $R_i$  der verschiedenen Kontakte sollen dabei keiner Einschränkung unterliegen. Das unterscheidet die im Rahmen dieses Projektes durchgeführten Computereperimente grundlegend von früheren, in der Literatur zitierten Arbeiten, in denen lediglich Serienschaltungen aus identischen Kontakten untersucht wurden [29,30]. In Analogie zu diesen Arbeiten werden jedoch nur Kapazitäten zwischen nächsten Nachbarn berücksichtigt, wobei der Einfluß von Selbstkapazitäten weiter unten diskutiert wird.

Die hier beschriebenen Systeme von Tunnelkontakten zeigen eine Unterdrückung des Stromes bei kleinen Spannungen (Coulomb-Blockade) und, falls sich die Durchlässigkeiten der verschiedenen Barrieren hinreichend genügend unterscheiden, ein stufenförmigen Ansteigen des Stroms zu höheren Spannungen durch eine inkrementelle Aufladung der Cluster (Coulomb *staircase*).  $I(V)$ -Kennlinien, die Coulomb-Effekte zeigen, sind einerseits durch die Lage der Stufen und andererseits durch die Steigung der Kennlinie im Stromanstieg in der Nähe dieser Stufen charakterisiert. Im folgenden wird ein analytisches Rezept zur Beschreibung der in den  $I(V)$ -Kennlinien auftretenden Charakteristika gegeben [28,31,32].

Im Rahmen der orthodoxen Theorie des SET ist der Zustand eines Systems durch die Anzahlen  $n_i$  an überschüssigen Elektronen gekennzeichnet, die sich auf den Clustern befinden. Der Zustand wird durch den Vektor  $\mathbf{n} = (n_1, n_2, \dots, n_{N-1})$  der Elektronenzahlen auf den Clustern 1 bis  $(N-1)$  beschrieben, wobei die Angabe der Spannungsabfälle über sämtlichen Kontakten den Zustand ebenfalls kennzeichnet. Auf das in Abb. 6.2 (b) dargestellte semiklassische Ersatzschaltbild lassen sich die Kirchhoff'schen Regeln anwenden, so daß sich der Spannungsabfall über dem  $k$ -ten Kontakt als

$$V_k = \frac{C_{ges}}{C_k} \cdot \left[ V - \sum_{m=2}^N \frac{Q_{\Sigma}(m)}{C_m} + \frac{Q_{\Sigma}(k)}{C_{ges}} \right] \quad (6.1)$$

schreiben läßt. Dabei ist

$$C_{ges}^{-1} = \sum C_i^{-1}$$

die Gesamtkapazität der Serienschaltung. Die Größe

$$Q_{\Sigma}(m) = e \cdot \sum_{i=1}^{m-1} n_i$$

bezeichnet die gesamte Ladung der ersten (m-1) Cluster und  $V = V_R - V_L$  die von außen angelegte Potentialdifferenz zwischen linker und rechter Elektrode.

Die Tunnelraten werden mit Hilfe von Fermi's Goldener Regel bestimmt, d.h. die Raten der Tunnelprozesse werden in niedrigster Ordnung zeitabhängiger Störungstheorie berechnet. Unter der Annahme, daß das Tunnelmatrixelement  $T$  und die Zustandsdichten  $\rho_k$  in der Nähe der Fermienergie energieunabhängig sind, d.h.  $\rho_k(E) = \rho_k^0$  und  $T(E) = T_0$ , ergeben sich die Tunnelraten zu

$$\left. \begin{array}{l} r_k(\mathbf{n}) \\ l_k(\mathbf{n}) \end{array} \right\} = \frac{1}{e^2 \cdot R_k} \frac{-\Delta E_k^{\pm}}{1 - \exp(\Delta E_k^{\pm} / k_B T)},$$

wobei der Tunnelwiderstand  $R_k$  durch

$$\frac{1}{R_k} = \left( \frac{2\mathbf{p} \cdot e^2}{\hbar} \right) \cdot \mathbf{r}_{k-1}^0 \cdot \mathbf{r}_k^0 \cdot |T_0|^2$$

gegeben ist. Zur Beschreibung der in den I(V)-Kennlinien auftretenden Strukturen werden diese zunächst für tiefe Temperaturen analysiert. Dies hat praktische Gründe, da eine Coulomb *staircase* dann am deutlichsten ausgeprägt und störende Einflüsse, wie z.B. thermische Bewegung der Cluster, nicht zu berücksichtigen sind (vgl. Abschn. 6.5). Im Grenzfall  $T \rightarrow 0$  reduzieren sich die Tunnelraten für Tunnelprozesse von rechts nach links bzw. von links nach rechts auf

$$\left. \begin{array}{l} r_k(\mathbf{n}) \\ l_k(\mathbf{n}) \end{array} \right\} = \begin{cases} 0 & \text{für } \Delta E_k^{\pm} \geq 0, \\ \frac{-\Delta E_k^{\pm}}{e^2 \cdot R_k} & \text{für } \Delta E_k^{\pm} \leq 0. \end{cases}$$

Ein Tunnelprozeß am k-ten Kontakt ist verboten, wenn dieser für das System energetisch ungünstig ist. Bei  $\Delta E_k = 0$  wird ein Tunnelprozeß gerade möglich, woraus sich der dafür mindestens benötigte Spannungsabfall  $V^{(k)}$  über diesem Kontakt als

$$V^{(k)}(\mathbf{n}) = \frac{e}{2} \sum_{m \neq k} \frac{1}{C_m} + \sum_{m=1}^N \frac{1}{C_m} [Q_{\Sigma}(m) - Q_{\Sigma}(k)]$$

ergibt. Liegt keine äußere Spannung am System an, sind alle Tunnelvorgänge energetisch ungünstig, d.h. es befinden sich keine zusätzlichen Elektronen im System. Eine Erhöhung der zwischen den äußeren Elektroden anliegenden Spannung ermöglicht nach und nach an immer mehr Tunnelkontakten Tunnelprozesse. Bei einer bestimmten Spannung ist dann auch am letzten Kontakt, der den "Flaschenhals" der Kette bildet, ein Tunnelprozeß möglich, d.h. es fließt dann ein resultierender Strom durch die Kette.

Im einfachsten Fall befindet sich beim Stromtransport nur ein zusätzliches Elektron bzw. Elektron-Loch-Paar in der Kette. Wie man an Gl. (6.1) erkennt, wird dann ein Tunnelprozeß am Tunnelkontakt mit der kleinsten Kapazität zuerst möglich. Durch das zusätzliche Elektron bzw. Elektron-Loch-Paar in der Kette werden die Spannungen, für die Tunnelprozesse durch die restlichen Kontakte möglich werden, reduziert. Diese Grenzspannungen sinken unter die Spannung, die notwendig war, um das erste Elektron in die Kette eintreten zu lassen. Ist diese erste kritische Spannung überschritten, sind sofort Tunnelprozesse an allen Kontakten der Kette möglich. Die Grenzspannung  $V_g^0$  legt den Bereich der Coulomb-Blockade fest:

$$V_g^0 = \frac{e}{2C_{ges}} - \frac{e}{\min_j C_j} . \quad (6.2)$$

Die weiteren Grenzspannungen  $V_g^1, V_g^2, \dots$  können in analoger Weise bestimmt werden. Dazu müssen von jedem Zustand, gekennzeichnet durch die Anzahlen  $n_i$  der zusätzlichen Elektronen im System, die Grenzspannungen für das Erreichen neuer Zustände berechnet werden. Um dies durchzuführen, wird vom Grundzustand, in dem sich keine zusätzlichen Elektronen im System befinden, aus gestartet. Ausgehend vom Grundzustand ist das Erreichen neuer zugänglicher Zustände durch Tunnelvorgänge an einer beliebigen Stelle der Kette möglich. Ein Zustand ist zugänglich, wenn er durch eine Folge von Prozessen mit einer Wahrscheinlichkeit ungleich Null erreichbar ist.

Nachdem das System schon hinsichtlich seiner auftretenden Grenzspannungen beschrieben wurde, wird nun der Anstieg des Stromes bei der ersten Grenzspannung bestimmt. Um diesen zu berechnen, sollen die Kapazitäten der Einfachheit halber der Größe nach nummeriert werden, d.h.  $C_1 \geq C_2 \geq \dots \geq C_N$ . Dadurch ist beim Einsetzen des Stromes der wahrscheinlichste Tunnelprozeß ein solcher, bei dem ein Elektron (Loch) die ganze Kette durchläuft, bevor das nächste Elektron (Loch) in die Kette eintritt. Die mittlere Zeit, die ein Elektron dabei auf einem Cluster verbringt, ist durch die inverse Tunnelrate aus dem jeweiligen Zustand heraus bestimmt. Die Gesamtzeit  $\tau$ , die ein Elektron benötigt, um die Kette vollständig zu durchqueren, erhält man als Summe der Lebensdauern der Zwischenzustände. Zwischenzustände sind alle Zustände, die bei der zum Stromtransport führenden Folge von Tunnelprozessen eingenommen werden. In dieser Anordnung liegt der "Flaschenhals" beim N-ten Kontakt. In der Nähe der Grenzspannung  $V^{(N)}$ , bei der an diesem Kontakt gerade ein Tunnelprozeß möglich wird, ist die zugehörige Tunnelrate  $I_N \approx 0$ . Der Strom ergibt sich damit als

$$I(V) = \frac{e}{t} = e \cdot I_N(0, \dots, 0) = \begin{cases} 0 & \text{für } V < V_g^0, \\ \frac{C_{ges}}{C_N R_N} \cdot (V - V_g^0) & \text{für } V \geq V_g^0. \end{cases} \quad (6.3)$$

Für die weiteren Grenzspannungen ist in Analogie zur ersten Grenzspannung zu erwarten, daß die deutlichsten Stufen dann auftreten, wenn ein neuer Zustand durch einen Tunnelprozeß an einem Kontakt zugänglich wird, für den das Produkt aus Kapazität und Widerstand,  $C_i R_i$ , klein ist. Wird durch einen Tunnelprozeß an einem Kontakt  $k_0$  ein neuer Zustand zugänglich, so ist die minimale Bedingung für das Erscheinen einer Stufe in der Kennlinie, daß der differentielle Widerstand in der Nähe der Grenzspannung klein gegen den Gesamtwiderstand ist:

$$\frac{C_k^0 R_k^0}{C_{ges}} \ll \sum_{i=1}^N R_i. \quad (6.4)$$

Das große Potential der analytischen Rechnungen, welche die wesentlichen Merkmale einer SET-Kennlinie, wie Größe des Coulomb-Blockade-Bereiches und Lage der Coulomb *staircase*, wiedergeben, wird auch sehr deutlich, wenn die Vorhersagen des analytischen Modells mit Monte-Carlo-Simulationen sowie mit experimentellen  $I(V)$ -Kennlinien verglichen werden. Dies soll in den folgenden Abschnitten geschehen.

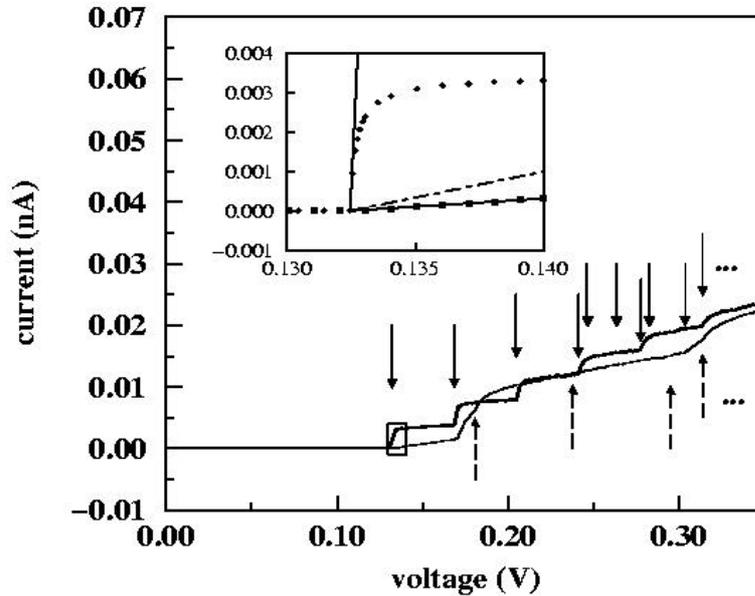


Abb. 6.4: Kette aus 6 Tunnelkontakten. Vergleich zwischen analytischen Ergebnissen (Pfeile) und Monte-Carlo-Simulationen (Linien). Die Kapazitäten sind  $C_1 = 1,2 \text{ aF}$ ,  $C_{2..5} = 2,8 \text{ aF}$ ,  $C_6 = 4,4 \text{ aF}$ . Die Widerstände sind  $R_1 = 24 \text{ MW}$ ,  $R_{2..5} = 0,56 \text{ GW}$ ,  $R_6 = 8 \text{ GW}$  (dicke Linie) und  $R_1 = 8 \text{ GW}$ ,  $R_{2..5} = 0,56 \text{ GW}$ ,  $R_6 = 24 \text{ MW}$  (dünne Linie). Im Inset ist die Steigung am Einsatzpunkt des Stromes mit den Monte-Carlo-Simulationen verglichen. Die mittlere Steigung der  $I(V)$ -Kennlinien ist zum Vergleich als strichpunktierte Linie angegeben. Aus: [28].

Als Modellsystem für den Vergleich zwischen analytischen Voraussagen und Monte-Carlo-Simulationen wurde ein System aus sechs Tunnelkontakten gewählt [28,31]. Es wurden zwei Simulationen mit gleichen Kapazitäten, aber unterschiedlichen Widerständen durchgeführt. Die Parameter sind in der Bildunterschrift zu Abb. 6.4 angegeben. Die Pfeile in Abb. 6.4 geben die Lage der Stufen an, die aus Gl. (6.1) berechnet wurden und die einschränkende Bedingung von Gl. (6.4) erfüllen. Es ist deutlich zu erkennen, daß bei kleinen Spannungen die Lage der Stufen perfekt durch den analytischen Ansatz wiedergegeben wird, während für größere Spannungen trotz der Einschränkung [vgl. Gl. (6.4)] zu viele Stufen vorausgesagt werden. Die Ursache dafür liegt darin, daß nicht jeder Zustand, der zusätzlich zugänglich wird, in gleichem Maße zu einem Stromanstieg führt. Das hier verwendete einfache Modell setzt implizit voraus, daß alle zugänglichen Zustände mit der Wahrscheinlichkeit eins besetzt sind. Dies ist natürlich nicht der Fall, sondern es stellt sich eine Wahrscheinlichkeitsverteilung gemäß der systembeschreibenden Mastergleichung

$$\mathcal{I}_t p_n(t) = \sum_{n'} [w_{n' \rightarrow n}(t) p_{n'}(t) - w_{n \rightarrow n'}(t) p_n(t)] \quad (6.5)$$

ein. Die Wahrscheinlichkeitsverteilung ist allerdings nur an einigen stark eingeschränkten Bereichen des Zustandsraumes ungleich Null. Die Trefferquote für die Voraussage von Stufen bei höheren Spannungen könnte wahrscheinlich verbessert werden, indem als weiteres Auswahlkriterium nur diese wenigen Zustände berücksichtigt werden. Dies erfordert aber zumindest eine approximative Bestimmung der Wahrscheinlichkeitsverteilung, wodurch die Vorteile des hier vorgestellten Verfahrens gegenüber der Lösung der vollständigen Mastergleichung weitgehend verloren gehen.

Der *Inset* von Abb. 6.4 vergleicht die Ströme aus den Monte-Carlo-Simulationen in der Nähe der ersten Grenzspannung mit den aus Gl. (6.3) berechneten Strömen. Sowohl was die Lage der Stufen, als auch was den Anstieg des Stromes nahe der ersten Grenzspannung betrifft, liefert das analytische Verfahren zufriedenstellende Ergebnisse.

Es wurde eine sehr gute Übereinstimmung der analytischen Rechnungen mit Monte-Carlo-Simulationen gefunden. Während die analytischen Rechnungen sich lediglich auf wenige charakteristische Merkmale in  $I(V)$ -Kennlinien, wie den Coulomb-Blochbereich und die auftretenden Grenzspannungen, beschränken, lassen Monte-Carlo-Simulationen eine vollständige Beschreibung der Kennlinien zu. Es soll jedoch hier bemerkt werden, daß eine erste Interpretation von experimentell erhaltenen  $I(V)$ -Kennlinien sehr schnell mittels des analytischen Verfahrens vorgenommen werden kann. Details in den Kennlinien lassen sich jedoch nur mit Monte-Carlo-Simulationen zufriedenstellend interpretieren.

Im folgenden werden die oben schon beschriebenen experimentell erhaltenen  $I(V)$ -Kennlinien mit den theoretischen Vorhersagen verglichen, wobei zunächst nur die grobe Struktur der  $I(V)$ -Kennlinien im Vordergrund der Betrachtungen steht. Die in den an Au<sub>55</sub>-Clustern aufgenommenen  $I(V)$ -Kennlinien zeigen darüber hinaus sehr häufig negativen

differentiellen Widerstand (*negative differential resistance*, NDR), was auf den Einfluß von Selbstkapazitäten zurückzuführen ist und weiter unten diskutiert wird.

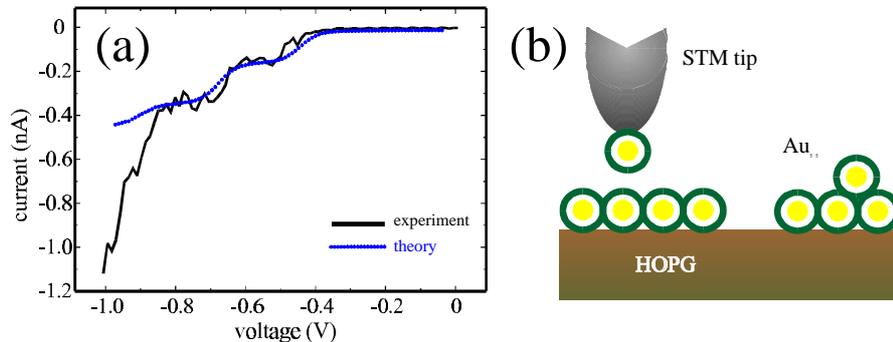


Abb. 6.5: (a) Teil einer experimentellen  $I(V)$ -Kennlinie, die auf einer Monolagen-Insel von  $Au_{55}$ -Clustern auf HOPG aufgenommen wurde im Vergleich mit einer Rechnung für drei Tunnelkontakte in einer Serienanordnung. Die Modellparameter sind  $C_1 = 0,22$  aF,  $C_2 = 0,7$  aF,  $C_3 = 0,01$  aF,  $R_1 = R_2 = 0,7$  GW,  $R_3 = 5$  MW und  $T = 300$  K. (b) Schematische Darstellung dreier Tunnelkontakte in Serie, gebildet durch die Tunnelspitze mit einem adsorbierten  $Au_{55}$ -Cluster, die sich über einer Cluster-Monolage befindet. Alternativ befindet sich die Spitze ohne adsorbierten Cluster über einer Clusterschicht mit beginnender zweiter Lage. Aus: [32].

Die in Abb. 6.5 (a) im Vergleich zu Monte-Carlo-Simulationen dargestellte, für dieses System typische  $I(V)$ -Kennlinie wurde auf der in Abb. 6.1 (b) durch einen Kreis markierten Insel aufgenommen. Positives Potential bedeutet sowohl im Experiment als auch in den Simulationen, daß sich die Probe auf positivem Potential gegenüber der Tunnelspitze befindet. Bei der experimentellen Kennlinie handelt es sich um Rohdaten, die nicht gefiltert bzw. geglättet wurden, um die in den Kennlinien auftretenden Charakteristika nicht durch Ausmitteln zu verlieren. Wie weiter unten gezeigt wird, enthalten diese zusätzlichen Strukturen in den Kennlinien wichtige Informationen über das Probensystem.

Die Kennlinie zeigt in ihrer Grobstruktur einen Coulomb-Blockade-Bereich und eine Coulomb *staircase*, die für den hier dargestellten Bereich negativer Spannungen ausgeprägter ist als für positive Spannungen. Die auf den Plateaus beobachtbaren Oszillationen stammen nicht, wie zuerst vermutet, von Fluktuationen des Tunnelstroms, was durch geeignete Simulationen gezeigt werden konnte [33]. Bei den verwendeten Integrationszeiten von 3 ms zur Strommessung liegen, wie weiter unten gezeigt wird, die Fluktuationen aufgrund der stochastischen Natur des Tunnelprozesses bei etwa 0,05 pA. Dies ist sehr viel kleiner als die Amplitude der Oszillationen auf den Plateaus, die etwa bei 100 pA liegt. Eine Erklärung des damit in den Kennlinien auftretenden NDR wird unten gegeben.

Zunächst soll für die Modellierung der  $I(V)$ -Kennlinie lediglich die grobskalige Struktur betrachtet werden. Diese besteht aus zwei deutlichen Stufen und einem starken Stromanstieg zu höheren Spannungen. Da die Messungen auf einer Monolagen-Insel durchgeführt wurden, sollte zu erwarten sein, daß sich die Kennlinie durch eine Serienschaltung von zwei Tunnelkontakten beschreiben läßt, wobei der eine durch den Spitze-Cluster-Kontakt und der andere durch den Cluster-Substrat-Kontakt gegeben ist. Detaillierte Auswertungen, die an diesem System vorgenommen wurden, zeigten jedoch, daß sich die Kennlinien häufig nicht durch eine Serienschaltung von zwei Tunnelkontakten, sondern durch ein Sy-

stem aus drei Tunnelkontakten beschreiben lassen [Abb. 6.5 (b)]. Dies kann folgende Ursachen haben. Einerseits können bei der Messung Cluster von der Spitze aufgepickt werden, was sehr häufig beobachtet wurde. Das ist nicht ungewöhnlich, da die Cluster bei Raumtemperatur relativ mobil sind, was, wie oben schon bemerkt, auch an den undefinierten Rändern der Clusterinseln in der Topographie zu erkennen ist. Andererseits besteht die Möglichkeit, daß man sich an einer Stelle der Insel befindet, an der eine zweite Lage oder zumindest einzelne Cluster auf der Monolage vorhanden sind, was auch in der in Abb. 6.1 (b) gezeigten topographischen Abbildung der Clusterinseln an Hand der auf den Monolagen-Inseln befindlichen weißen Erhebungen deutlich wird.

Für die Simulationen wurde daher eine Serienschaltung aus drei Tunnelkontakten verwendet, alle Parameter sind in der Bildunterschrift zu Abb. 6.5 angegeben. Die ersten drei analytischen Grenzspannungen aus Gl. (6.1) in Verbindung mit Gl. (6.4) sind in der Abbildung durch Pfeile markiert. Sowohl die Breite des Coulomb-Blockade-Bereiches als auch die Lage der Coulomb *staircase* werden durch die theoretische Kurve wie auch durch den analytischen Ansatz sehr gut beschrieben. Drastische Abweichungen von der theoretische Kurve fallen für große Spannungen auf. Das ist nicht weiter erstaunlich, da für diese Spannungswerte die Annahmen des Modells, wie z.B., daß die Tunnelbarrieren nicht signifikant durch das äußere Feld deformiert sind, nicht mehr erfüllt sind, und man in den Bereich der Feldemission wechselt [34].

Das zu Beginn dieses Kapitels vorgestellte Experiment zeigt schon, welche Schwierigkeiten bei solchen Experimenten, insbesondere bei Raumtemperatur, zu erwarten sind. Experimente werden häufig nicht an einzelnen Teilchen oder Monolagen durchgeführt, sondern an mehr oder weniger dicken Schichten aus Clustern. Es ist daher von größter Bedeutung zu wissen, wie sich  $I(V)$ -Kennlinien verändern, wenn sich die Anzahl der Cluster in einer eindimensionalen Anordnung ändert. Andererseits muß der Einfluß der in einer Clusterinsel vorliegenden Parallelkontakte untersucht werden, da die Experimente häufig an mehrere nm-großen Clusterinseln durchgeführt werden.

Zur Untersuchung des Einflusses der Anzahl der Cluster in einer Serienschaltung auf  $I(V)$ -Kennlinien werden lineare Ketten mit verschiedenen Clusterzahlen betrachtet. Dabei werden in der Kettenmitte immer mehr gleichartige Tunnelkontakte eingefügt, während die Parameter der Kontakte am Rand der Kette unverändert bleiben sollen. Eine solche Anordnung beschreibt die experimentelle Situation relativ gut, da sich bei einer Ansammlung von immer mehr Clustern innerhalb einer Clusterschicht die äußeren Kontakte (Cluster-Substrat und Cluster-Spitze) vergleichsweise wenig verändern, während in der Mitte der Ansammlung nur Cluster-Cluster-Kontakte zu finden sind, die bis auf Schwankungen durch eine Verteilung der Cluster-Cluster-Abstände und somit der zugehörigen Tunnelwiderstände und Kapazitäten alle gleichartig sind.

In Abb. 6.6 sind  $I(V)$ -Kennlinien für Ketten aus drei, fünf und zehn Tunnelkontakten verglichen, was Systemen aus zwei, vier und neun Clustern entspricht. Die Breite des Coulomb-Blockade-Bereiches nimmt mit wachsender Kettenlänge zu, während die Stufenbreite unverändert bleibt. Dies ist verständlich, da die Breite des Coulomb-Blockade-Bereiches nach Gl. (6.2) im wesentlichen von der Gesamtkapazität der Serienanordnung abhängt. Fügt man nun der Kette immer mehr gleichartige Kapazitäten hinzu, so sinkt die

Gesamtkapazität, und die Grenzspannung wächst. Die Stufenbreite ist durch die Aufladung einer der Kapazitäten bestimmt. Da am Verhältnis der in der Schaltung auftretenden Kapazitäten nichts verändert wird, bleibt die Stufenbreite gleich.

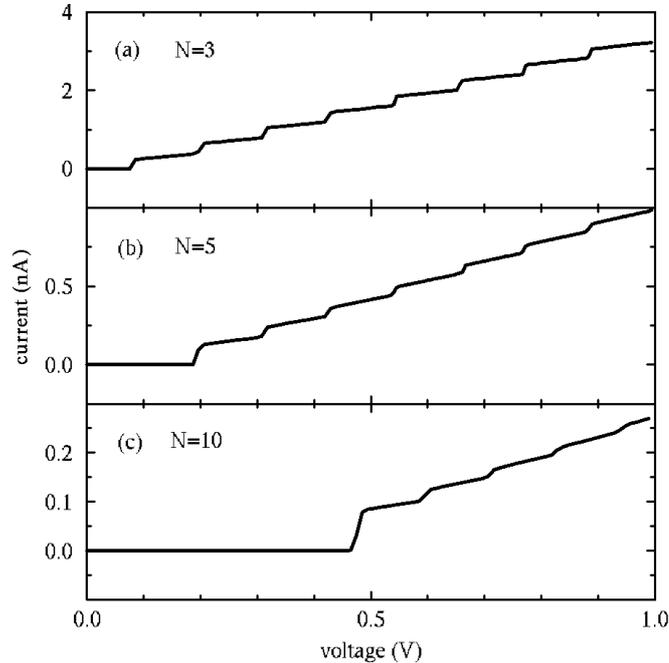


Abb. 6.6: Monte-Carlo-Simulationen für (a)  $N = 3$ , (b)  $N = 5$  und (c)  $N = 10$  Tunnelkontakte. Die Parameter an den Randkontakten ist in allen drei Fällen gleich, es wurden lediglich in der Mitte der Kette gleichartige Kontakte hinzugefügt. Die Parameter sind  $C_1 = 1,2 \text{ aF}$ ,  $C_{2\dots N-1} = 1,4 \text{ aF}$ ,  $C_N = 2,8 \text{ aF}$ ,  $R_1 = 0,01 \text{ MW}$ ,  $R_{2\dots N-1} = 280 \text{ MW}$ ,  $R_N = 2,8 \text{ MW}$  und  $T = 4,2 \text{ K}$ . Aus: [28].

Im weiteren soll der Einfluß der in einer Clusterinsel vorliegenden Parallelkontakte auf die  $I(V)$ -Kennlinien untersucht werden [35]. Als Modellsysteme für die Monolagen-Inseln werden die in Abb. 6.7 (a) - (e) dargestellten Schichten aus 1, 7, 19, 37 bzw. 61 dichtgepackten Clustern in einer hexagonalen Anordnung betrachtet. Bei einem Clusterdurchmesser von 2,1 nm sind die lateralen Abmessungen dieser Inseln 2,1 nm, 6,3 nm, 10,5 nm, 14,7 nm bzw. 18,9 nm. Mit den beiden größeren Inseln werden damit dem Experiment analoge laterale Ausdehnungen der Inseln erreicht (15-60 nm, etwa 7-30 Clustern entsprechend). Für die Tunnelkontakte zwischen Cluster und Substrat bzw. Cluster und Tunnelspitze werden die wechselseitigen Kapazitäten einer Kugel vor einer Ebene verwendet. Die Tunnelwiderstände werden aus der *low-voltage*-Näherung [36] berechnet, wobei für die mittlere Barrierenhöhe ein Wert von 0,5 eV, wie er häufig in Experimenten [37] gemessen wurde, verwendet wurde. Weiter wird angenommen, daß die Fläche, durch die der Strom fließt,  $10^{-20} \text{ m}^2$  beträgt. Das ist aufgrund der in STM-Experimenten verwendeten STM-Spitzen gerechtfertigt, da in solchen Experimenten der Strom lateral auf nur einige  $\text{\AA}^2$  konzentriert ist [38]. In einem ersten Modellierungsschritt wurde die Kontaktierung durch die Tunnelspitze jeweils an dem Cluster im Zentrum der Monolagen-Insel vorgenommen. Die Parameter, die sich aus diesen Annahmen ergeben, sind  $C_{\text{Cluster-Cluster}} = 30 \text{ zF}$ ,  $R_{\text{Cluster-Cluster}} = 1 \text{ G}\Omega$ ,  $C_{\text{Cluster-Substrat}} = 1,2 \text{ zF}$ ,  $R_{\text{Cluster-Substrat}} = 40$

$M\Omega$ ,  $C_{\text{Cluster-Spitze}} = 98 \text{ zF}$  und  $R_{\text{Cluster-Spitze}} = 12,5 \text{ G}\Omega$ . Die Simulationen wurden mit dem Monte-Carlo-Verfahren des Programms SIMON [39] durchgeführt.

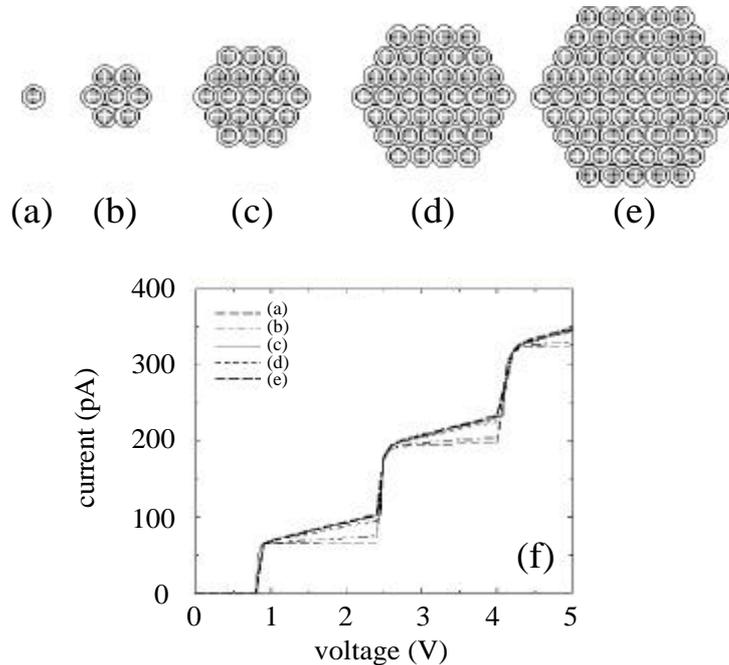


Abb. 6.7: (a) Modellsysteme für Inseln aus (a) 1, (b) 7, (c) 19, (d) 37 und (e) 61 Clustern. (f) Einfluß der lateralen Ausdehnung von Clusterinseln auf  $I(V)$ -Kennlinien. Die Lage der Stufen bleibt für die verschiedenen Systeme unverändert, während die Steigung an den Stufen mit steigender lateraler Ausdehnung der Insel leicht zunimmt.

In Abb. 6.7 (f) ist die Veränderung der Kennlinien bei lateraler Vergrößerung der Molekular-Clusterinsel dargestellt. Die Position der Stufen ändert sich dabei praktisch nicht. Die Steigung der Kennlinie auf den Plateaus wächst bei Vergrößerung der Insel. Die signifikanteste Änderung in den  $I(V)$ -Kennlinien ist beim Übergang vom 7-Cluster- zum 19-Cluster-System zu beobachten. Allgemein bleibt jedoch festzuhalten, daß nur eine schwache Abhängigkeit der  $I(V)$ -Kennlinien von der Inselgröße besteht.

Im folgenden Abschnitt wird die Beeinflussung von  $I(V)$ -Kennlinien durch langreichweitige Wechselwirkungen zwischen Elektronen auf verschiedenen Clustern untersucht. Solchen Wechselwirkungen wird dadurch Rechnung getragen, daß nicht nur Kapazitäten zwischen nächsten Nachbarn berücksichtigt werden [40,41], sondern auch zwischen allen anderen. Darüber hinaus sollen die Selbstkapazitäten, wie bisher auch betrachtet, vernachlässigbar klein gegenüber den anderen Komponenten der systembeschreibenden Kapazitätsmatrix sein.

Für die Berechnung der Kapazitäten wurden drei verschiedene Modelle verwendet [33]. Beim ersten Modell wird die Kapazitätsmatrix mit dem Finite-Elemente-Verfahren FASTCAP [42] berechnet und lediglich die Selbstkapazitäten vernachlässigt (Modell 1). Dieser Ansatz beinhaltet langreichweitige Wechselwirkungen zwischen Elektronen auf verschiedenen Clustern. Das zweite Modell verwendet die so erhaltene Kapazitätsmatrix und vernachlässigt die Kapazitäten, die nicht benachbarten Teilchen zuzuordnen sind

(Modell 2). Das einfachste Modell (Modell 3) schließlich nähert die Kapazitäten zwischen nächsten Nachbarn durch Leiterpaare und vernachlässigt, wie Modell 2, die langreichweitigen Wechselwirkungen.

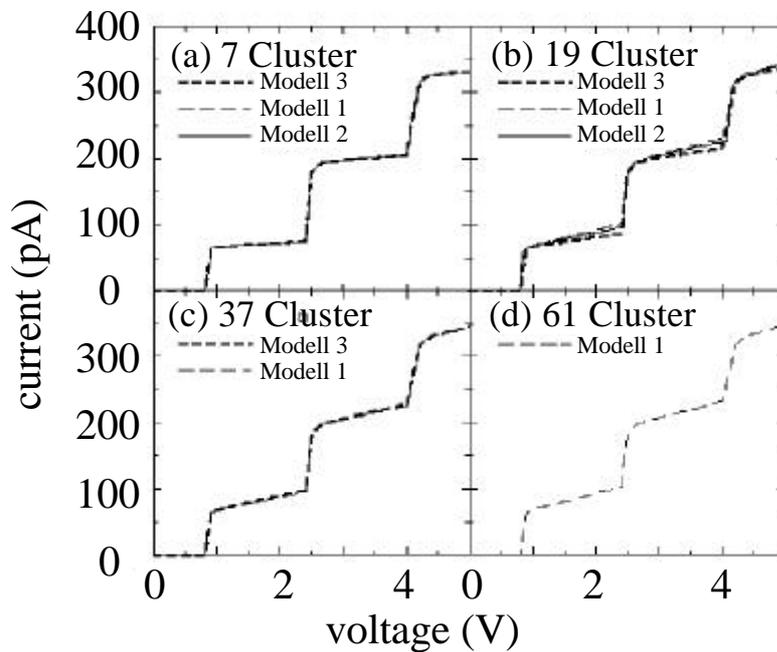


Abb. 6.8: Einfluß langreichweitiger Wechselwirkungen. Vergleich von  $I(V)$ -Kennlinien der im Text beschriebenen Modelle 1 - 3 für die verschiedenen Systeme aus Abb. 6.7 (a) - (e).

Die aus diesen Berechnungen erhaltenen Ergebnisse sind in Abb. 6.8 dargestellt. Die Lage der Stufen in den  $I(V)$ -Kennlinien bleibt für alle Modelle gleich. Bei den Systemen aus 19 und 61 Clustern nimmt die Steigung der Kennlinie vom schlechtesten Modell (Modell 3) über das bessere (Modell 2) zum besten Modell (Modell 1) leicht zu, während bei den Systemen aus 7 und 37 Clustern die Kennlinien der verschiedenen Modelle deckungsgleich sind. Die Berücksichtigung der vollständigen Kapazitätsmatrix bringt für die hier betrachteten Systeme also keine signifikante Änderung der  $I(V)$ -Kennlinien.

Zusammenfassend wurde eine Analyse von  $I(V)$ -Kennlinien eines Systems aus  $N$  in Serie gekoppelten Tunnelkontakten durchgeführt. Die wesentlichen Informationen über Coulomb-Blockade und Coulomb *staircase* werden durch die Grenzspannungen, bei denen die Stufen auftreten und den Anstieg des Stromes in diesen Punkten erfaßt. Im Grenzfall tiefer Temperaturen wurde ein analytischer Ausdruck für die Lage der Stufen und ein zusätzliches Auswahlkriterium angegeben. Die differentielle Leitfähigkeit am Einsatzpunkt des Stromes wurde berechnet. Diese analytischen Ergebnisse halten einem Vergleich zu Monte-Carlo-Simulationen und experimentellen Ergebnissen stand. In beiden Fällen wurde eine ausgezeichnete Übereinstimmung gefunden. Die Auswertung der analytischen Ausdrücke ist, besonders für große Systeme, besser zu handhaben als die Berechnung der vollständigen  $I(V)$ -Kennlinie durch ein Monte-Carlo-Verfahren. Damit erlaubt das einfache analytische Rezept, welches sich lediglich auf einige repräsentative Punkte in den  $I(V)$ -Kennlinien beschränkt, die schnelle Interpretation experimenteller Daten.

Mit zunehmender Anzahl von Clustern in einer Serienschaltung vergrößert sich der Coulomb-Blockade-Bereich, während die Stufenbreiten gleich bleiben. Die Kennlinien auf Modellinseln verschiedener lateraler Ausdehnung zeigen keine ausgeprägte Abhängigkeit von der Inselgröße. Eine Beschreibung durch ein Modell, das außer den Kapazitäten zwischen nächsten Nachbarn auch die langreichweitigen Wechselwirkungen berücksichtigt, ist für die hier untersuchten Systeme nicht notwendig.

Wie zu Beginn dieses Kapitels schon gezeigt [vgl. Abb. 6.2 (b)], zeigen  $I(V)$ -Kennlinien aus STS-Untersuchungen an  $\text{Au}_{55}$ -Clustern [22] fast alle eine auffällige Asymmetrie. Im negativen Spannungsbereich steigt der Strom stufenförmig an, während für positive Spannungen ein flacher Anstieg mit weniger ausgeprägten Stufen festzustellen ist. Es sei hier nochmals darauf hingewiesen, daß sowohl im Experiment als auch in den Simulationen eine positive Spannung bedeutet, daß sich die Probe auf positivem Potential gegenüber der Tunnelspitze befindet. Die Asymmetrie in den Kennlinien ist im Rahmen der orthodoxen Theorie des SET [26] zunächst nicht zu verstehen. Die im Rahmen dieser Theorie berechneten Kennlinien sind, sofern keine fraktionalen Ladungen berücksichtigt werden [43], symmetrisch zum Ursprung.

Im Rahmen der orthodoxen Theorie werden die Cluster als ideale Metallteilchen betrachtet, was impliziert, daß stets hinreichend viele Leitungselektronen zur Verfügung stehen. Diese Annahme ist mit abnehmender Größe der betrachteten Cluster zunehmend weniger gerechtfertigt. Die Cluster zeigen dann keine Festkörper-Energiebänder mehr, sondern weisen eine mehr oder weniger diskrete elektronische Struktur auf. Damit stehen zum Stromtransport bei nicht zu großen Spannungen neben den Elektronen, die durch SET auf den Cluster gelangt sind, höchstens die Elektronen aus den höchsten besetzten Energiezuständen zur Verfügung. Wird ein Cluster gar als *Quantendot* betrachtet, der mit Elektronen gefüllt werden kann, stehen für die Leitung ausschließlich diejenigen Elektronen zur Verfügung, die durch SET zusätzlich auf den *Dot* gelangt sind.

Abstrahiert man von den Details der Energieniveaus, so läßt sich folgende grobe Beschreibung festhalten. Von nm-großen Clustern kann höchstens eine Maximalanzahl von Elektronen entfernt werden, während das Aufbringen zusätzlicher Elektronen keiner Einschränkung unterliegt. Im Extremfall können nur diejenigen Elektronen den *Dot* verlassen, die zuvor durch SET auf den Cluster gelangt sind.

Im Rahmen dieses Modells [44] wird das System durch eine Mastergleichung [vgl. Gl. (6.5)] beschrieben, wobei der Zustandsraum durch die Randbedingung  $n_i \geq n_{\min}$  ( $\forall i$ ) beschränkt wird. Dabei ist der Zustand  $\mathbf{n}$  des Systems wieder durch die Anzahlen an überschüssigen Elektronen  $\mathbf{n} = (n_1, \dots, n_N)$  gekennzeichnet, die sich auf den verschiedenen Clustern befinden. Aus der Mastergleichung kann die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Zustände berechnet werden, was dann die Bestimmung der interessierenden Größen, wie den mittleren Strom oder die mittlere Verteilung der zusätzlichen Elektronen im System, gestattet [33].

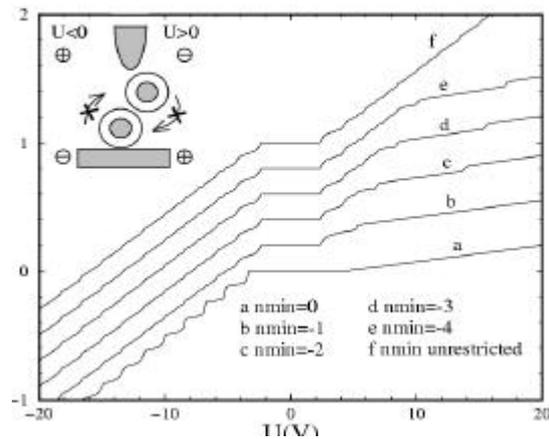


Abb. 6.9: Mastergleichung mit Randbedingung  $n_i \geq n_{\min}$  i.  $I(V)$ -Kennlinien des in der Abbildung skizzierten Systems für verschiedene Werte von  $n_{\min}$  zwischen [(a) - (e)] 0 und -4 Elektronen und (f) ohne Einschränkung. Die Modellkapazitäten wurden so gewählt, daß der Coulomb-Blockade-Bereich durch den Tunnelkontakt zwischen Cluster und Cluster bestimmt ist. Der markierte Tunnelprozeß, der in der Nähe des Coulomb-Blockade-Bereiches für den Stromfluß verantwortlich ist, wird bei positiven Spannungen durch die Randbedingung blockiert. Der Übersichtlichkeit halber sind die verschiedenen Kennlinien vertikal um jeweils 0,2 nA gegeneinander verschoben.

Als Modellsystem wurde eine Kette von zwei Clustern (vgl. Abb. 6.9) in einer STM-Anordnung gewählt. Abbildung 6.9 vergleicht  $I(V)$ -Kennlinien für verschieden starke Einschränkung der zulässigen Anzahlen an Elektronen auf den Clustern. Die Parameter sind  $C_{\text{Spitze-Cluster}} = 98 \text{ zF}$ ,  $R_{\text{Spitze-Cluster}} = 12,5 \text{ G}\Omega$ ,  $C_{\text{Cluster-Cluster}} = 30 \text{ zF}$ ,  $R_{\text{Cluster-Cluster}} = 1 \text{ G}\Omega$ ,  $C_{\text{Cluster-Substrat}} = 50 \text{ zF}$ ,  $R_{\text{Cluster-Substrat}} = 40 \text{ M}\Omega$ . Die zugehörigen Grenzspannungen nach Gl. (6.1) sind  $V^{\text{Spitze-Cluster}} = 4,3 \text{ V}$ ,  $V^{\text{Cluster-Cluster}} = 2,4 \text{ V}$  und  $V^{\text{Cluster-Substrat}} = 3,5 \text{ V}$ . Die Größe des Coulomb-Blockade-Bereiches ist also durch den Cluster-Cluster-Kontakt bestimmt. Wird die Anzahl entfernbare Elektronen immer mehr eingeschränkt, so verändern sich die Kennlinien im negativen Spannungsbereich bis zu  $n_{\min} = -1$  nicht. Im positiven Spannungsbereich findet man dagegen eine Unterdrückung von Stufen aufgrund des Verbotes gewisser stromtransportierender Prozesse, was auch in den experimentellen  $I(V)$ -Kennlinien [vgl. Abb. 6.2 (b)] beobachtet wird. Für  $n_{\min} = 0$  ist sowohl für positive als auch für negative Spannungen der Prozeß, der die Coulomb-Blockade bestimmt, verboten, da er als Prozeß zwischen zwei Clustern immer von einem Cluster ein Elektron entfernt. Der Ersatzprozeß bei negativen Spannungen ist ein Tunnelprozeß eines Elektrons vom Substrat auf den unteren Cluster, was bei einer Spannung von 3,5 V möglich wird. Beim entsprechenden Prozeß bei positiven Spannungen tunnelt ein Elektron von der Spitze auf den oberen Cluster, was bei einer Spannung von 4,3 V erlaubt ist. Der Coulomb-Blockade-Bereich verändert sich also sowohl für positive als auch für negative Spannungen in unterschiedlichem Maße, was zu ausgeprägten Asymmetrien in den  $I(V)$ -Kennlinien führt. Außerdem verschwinden die Stufen im positiven Spannungsbereich vollständig, während sie im negativen Spannungsbereich wesentlich deutlicher als ohne Randbedingung hervortreten.

Vergleicht man die  $I(V)$ -Kennlinien aus Abb. 6.9 mit den in Abb. 6.2 (b) dargestellten experimentellen Kurven, so zeigt die Grobstruktur der Kennlinien eine starke Ähnlichkeit. Der Coulomb-Blockade-Bereich erstreckt sich bei der oberen Kurve aus Abb. 6.2 (b) etwa von  $-0,35$  V bis  $+0,2$  V, bei der unteren etwa von  $-0,03$  V bis  $+0,15$  V. Der Coulomb-Blockade-Bereich ist also bei beiden Kurven asymmetrisch verändert. Die Kurven zeigen deutlich ausgeprägte Stufen im Bereich negativer Spannungen und einen glatteren Anstieg bei positiven Spannungen, wie es auch durch die Simulationen gefunden wurde.

Zusammenfassend läßt sich also folgendes feststellen. Das einfache Modell für die elektronischen Eigenschaften kleiner Cluster, das diese durch eine Randbedingung in der systembeschreibenden Mastergleichung modelliert, führt zu einer qualitativen Übereinstimmung der Theorie mit experimentellen Ergebnissen. Die grobskalige Struktur der  $I(V)$ -Kennlinien mit asymmetrischem Coulomb-Blockade-Bereich, deutlich ausgeprägten Stufen im negativen Spannungsbereich und einem relativ ruhigen Anstieg des Stromes bei positiven Spannungen werden durch das Modell gut wiedergegeben. Die ansonsten in den  $I(V)$ -Kennlinien auftretenden feineren Strukturen lassen sich, wie im folgenden gezeigt wird, durch nicht zu vernachlässigende Selbstkapazitäten des Systems erklären.

Im folgenden werden zunächst Serienanordnungen von Clustern untersucht, wobei jedoch im Unterschied zu den oben betrachteten Systeme hier solche Systeme betrachtet werden, deren Selbstkapazitäten nicht mehr vernachlässigbar sind [45]. Es wird insbesondere der in den experimentellen  $I(V)$ -Kennlinien auftretende NDR an Hand von schaltungstechnischen Argumenten erläutert, was durch entsprechende Simulationen unterstützt wird.

In Abb. 6.10 sind  $I(V)$ -Kennlinien von Ketten aus 2 bis 6 Clustern dargestellt. Die Kennlinien zeigen den schon bekannten Verlauf mit Coulomb-Blockade-Bereich und Coulomb *staircase*. Eine Untersuchung der Größe des Coulomb-Blockade-Bereiches zeigt deutliche Unterschiede zu den Simulationen mit vernachlässigbarer Selbstkapazität. Während sich der Blockade-Bereich bei vernachlässigbarer Selbstkapazität drastisch mit zunehmender Clusteranzahl vergrößerte (vgl. Abb. 6.6), liegt für nichtvernachlässigbare Selbstkapazitäten nur eine schwache Abhängigkeit der Grenzspannungen von der Anzahl der am Stromtransport beteiligten Cluster vor.

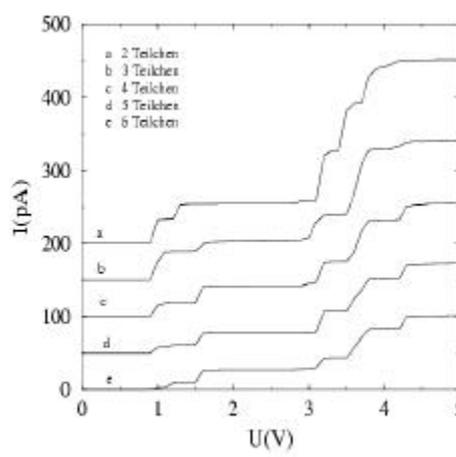


Abb. 6.10:  $I(V)$ -Kennlinien einer Serienanordnung zwei bis sechs Clustern mit nicht zu vernachlässigender Selbstkapazität. Der Übersichtlichkeit halber sind die Kennlinien vertikal gegeneinander verschoben.

Das Auftreten von NDR, also das Abfallen des Stromes bei Spannungserhöhung, in Systemen, in denen der Transport durch SET bestimmt ist und langreichweitige Kopplungen berücksichtigt werden, fand vor kurzem in der Literatur bereits Aufmerksamkeit [46-49]. Im folgenden Abschnitt wird gezeigt, daß NDR auch in Systemen ohne langreichweitige Kopplung auftritt, wenn nur die Selbstkapazitäten in der richtigen Größenordnung liegen. Der Mechanismus ist unempfindlich gegenüber der speziellen Geometrie des Systems (Clusterabstände, Clusteranzahl), und daher in besonderer Weise für experimentelle Anwendungen geeignet.

Abbildung 6.11 (a) - (d) zeigt einige einfache Modellsysteme aus ein bis drei Clustern. Die zugehörigen I(V)-Kennlinien sind in Abb. 6.11 (e) dargestellt. Die Systeme (a)-(c) zeigen nur Stufen, während es bei System (d) Bereiche gibt, in denen der Strom mit zunehmender Spannung deutlich abnimmt, also NDR auftritt.

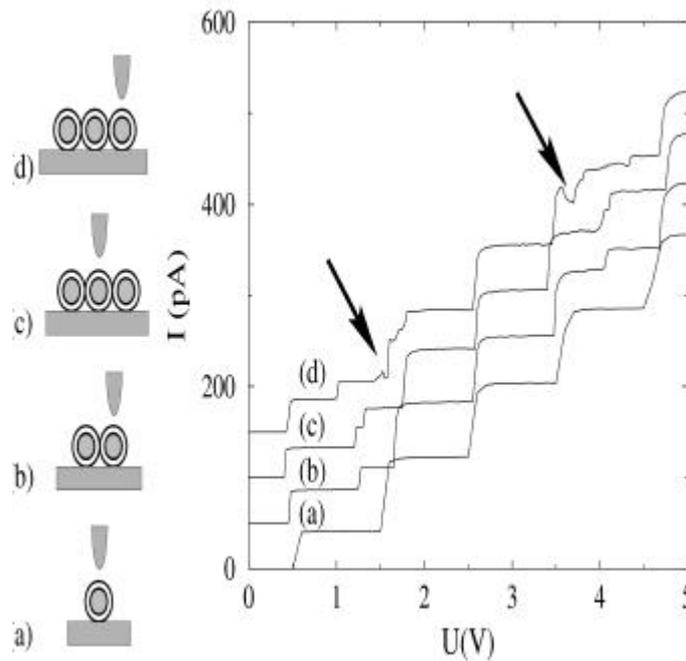


Abb. 6.11: (a) - (d) Skizzen einiger Systeme mit ein bis drei Clustern. (e) I(V)-Kennlinien an diesen Systemen. Bei den Systemen (a) - (c) treten nur Stufen auf, System (d) zeigt Bereiche mit ausgeprägtem NDR (markiert durch Pfeile). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Kennlinien der verschiedenen Systeme vertikal um 50 pA gegeneinander verschoben.

Die Kapazitäten wurden durch Leiterpaare genähert, wobei die Cluster als Kugeln mit Radius 0,7 nm modelliert wurden, deren Mittelpunkte sich im Abstand 2,1 nm befinden, und die von einer isolierenden Schicht mit relativer Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_r = 1$  umgeben sind. Für die Tunnelwiderstände wurde die *low-voltage*-Näherung [36] mit einer mittleren Barrierenhöhe von 0,5 eV und einer Querschnittsfläche von  $10^{-20} \text{ m}^2$  verwendet. Damit erhält man Kapazitäten  $C_0 = 59 \text{ zF}$ ,  $C = 30 \text{ zF}$ ,  $C_T = 98 \text{ zF}$  und  $C_S = 1,2 \text{ zF}$  sowie zugehörige Tunnelwiderstände  $R = 1 \text{ G}\Omega$ ,  $R_T = 12,5 \text{ G}\Omega$  und  $R_S = 40 \text{ M}\Omega$ .

Die Größe des Coulomb-Blockade-Bereiches läßt sich unter Verwendung des Ersatzschaltbildes [Abb. 6.1 (a)] bestimmen [33]. Wie oben beschrieben, berechnet man

dazu die Energieänderung, die durch einen Tunnelvorgang durch einen bestimmten Tunnelkontakt hervorgerufen wird, wenn sich eine gewisse Anzahl von überschüssigen Elektronen auf den Teilchen befindet ( $n_i$  Elektronen auf Teilchen  $i$ ). Für die Temperatur  $T = 0$  wird ein Tunnelprozeß gerade möglich, wenn die dadurch hervorgerufene Energieänderung  $\Delta E$  verschwindet. Dadurch sind die Spannungen bestimmt, bei denen Tunnelprozesse durch die verschiedenen Kontakte für eine gegebene Verteilung überschüssiger Ladungsträger im System möglich werden. Für den Blockadebereich ergibt sich insbesondere:

$$V = \min(V_{1 \rightarrow S}, V_{T \rightarrow 1}), \quad (6.6)$$

wobei

$$V_{1 \rightarrow S} = \frac{e}{2} \cdot \frac{(C_0 + C_S + C)^2 + C(C_0 + C_S)}{C_T C(C + 3C_S + 3C_0) + (C_0 + C_T)(C_0 + C_S)^2 + C_0 C(3C + 4C_0 + 4C_S)}, \quad (6.7a)$$

$$V_{T \rightarrow 1} = \frac{e}{2} \cdot \frac{(C_0 + C_S + C)^2 + C(C_0 + C_S)}{2C_0 C_S^2 + 4C_S^2 C + 3C_S C^2 + 4C_0 C_S C + C_0^2 C_S + C_S^3} \quad (6.7b)$$

die Spannungen sind, für welche die Energieänderung  $\Delta E_{1 \rightarrow S}$  für einen Tunnelprozeß eines Elektrons vom ersten Cluster ins Substrat bzw.  $\Delta E_{T \rightarrow 1}$  von der Spitze auf den Cluster gerade verschwindet. Für die oben angegebenen Kapazitäten bestimmt der Tunnelprozeß von Cluster 1 ins Substrat den Blockade-Bereich, der sich zu 0,448 V ergibt.

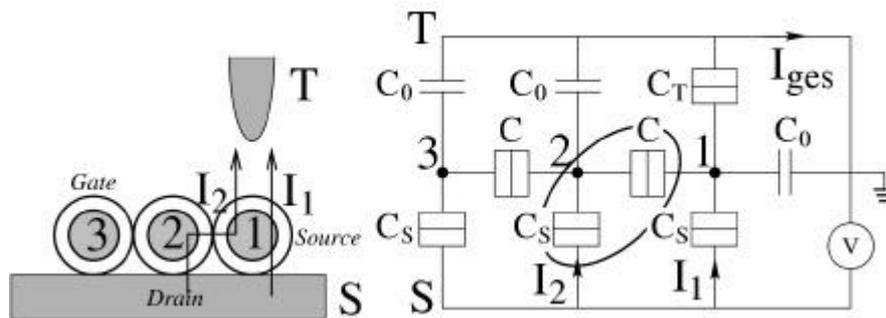


Abb. 6.12: (a) Skizze und (b) Ersatzschaltbild des Systems aus Abb. 6.11 (d). Die verschiedenen Strompfade und der Transistor bei Cluster 2 sind markiert.  $T$  bezeichnet die Tunnelspitze und  $S$  das Substrat.

Das Verhalten bei höheren Spannungen kann verstanden werden, indem das System in Transistoren zerlegt wird, die durch die Potentiale, auf denen sich die Cluster befinden, geschaltet werden. Cluster 2 kann man sich als Bestandteil eines Transistors vorstellen [Abb. 6.12 (a)], wobei *Source* durch Cluster 1, *Gate* durch Cluster 3 und *Drain* durch das Substrat gebildet wird. Dieser Transistor ist im Ersatzschaltbild in Abb. 6.12 (b) markiert.

Das *Source*-Potential ist durch  $\Phi_1(V)$ , das *Gate*-Potential durch  $\Phi_3(V)$  und das *Drain*-Potential durch  $V$  gegeben. Dieser Transistor steuert den Strom von Elektronen von Cluster 1 über Cluster 2 ins Substrat. Im vorliegenden Fall des Transistors bei Cluster 2 wird mit der äußeren Spannung  $V$  gleichzeitig *Gate*-, *Source*- und *Drain*-Potential variiert, da die Potentiale  $\Phi_i$  der Teilchen von der äußeren Spannung abhängen. Betrachtet man diese unterschiedlichen Potentialvariationen, so gelangt man abwechselnd in Gebiete, in denen Stromfluß erlaubt bzw. unterdrückt ist. Dieses Verhalten ist in den Simulationen deutlich zu beobachten.

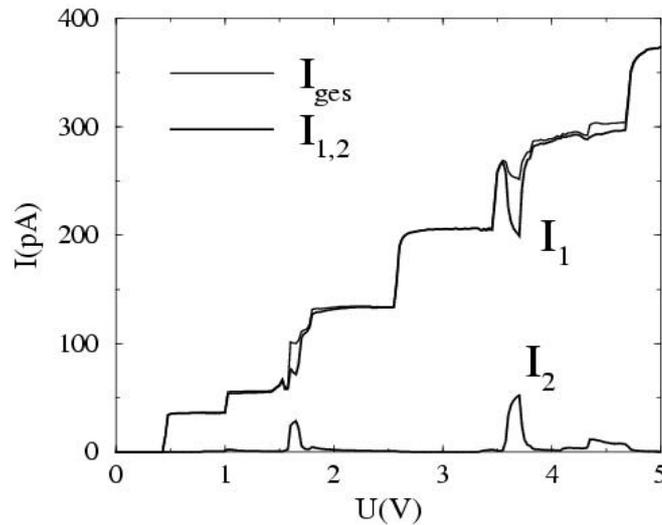


Abb. 6.13: Gesamt- und Teilströme wie in Abb. 6.12 bezeichnet. NDR findet man bei den Spannungen, bei denen der Strom durch den zweiten Cluster möglich wird.

Abbildung 6.13 zeigt die Ströme über die verschiedenen Cluster als Funktion der Spannung  $V$ , wobei die Teilströme wie in Abb. 6.12 numeriert sind. Die dicke Linie stellt den Gesamtstrom dar, die gestrichelten den Strom über den ersten bzw. zweiten Cluster. Die Ströme über den dritten Cluster sind sehr viel kleiner als die beiden anderen und spielen daher praktisch keine Rolle. Bis zu einer Spannung von etwa 1,5 V findet der Stromtransport ausschließlich über Cluster 1 statt. Bei dieser Spannung gelangt der Transistor bei Cluster 2 in ein leitendes Gebiet, und es fließen Elektronen von Cluster 1 ab. Der Strom  $I_1$  durch Teilchen 1 nimmt ab, der Strom  $I_2$  durch Teilchen 2 zu. Der Strom  $I_2$  durch Cluster 2 reicht nicht aus, um die Abnahme der Stromes  $I_1$  durch Cluster 1 vollständig zu kompensieren, und der Gesamtstrom  $I_{ges}$  sinkt. Bei etwa 1,75 V sperrt der Transistor bei Cluster 2 wieder, der Stromtransport erfolgt ausschließlich über Cluster 1 und der Strom steigt auf seinen Ausgangswert an. Der gleiche Prozeß findet bei einer Spannung von etwa 3,5 V statt.

Die Abhängigkeit der  $I(V)$ -Kennlinien von der Größe der Selbstkapazität  $C_0$  ist in Abb. 6.14 dargestellt. Die Selbstkapazitäten wurden zwischen 3 und 300 zF variiert, alle anderen Kapazitäten wurden nicht verändert. Mit steigender Selbstkapazität  $C_0$  geht der Coulomb-Blockade-Bereich gegen Null, für kleine Selbstkapazitäten verhält er sich wie

$$V_g^0 = \frac{e}{2C_T} - \frac{e}{2} \cdot \frac{3C^2 + 4CC_S + C_S^2}{C_T^2(C_S^2 + 3CC_S + C^2)} \cdot C_0. \quad (6.8)$$

Bei kleinen Selbstkapazitäten  $C_0$  besteht die Kennlinie aus drei großen Stufen, an deren Kanten sich bei Erhöhung von  $C_0$  kleinere Stufen ausbilden. NDR tritt immer bei den Spannungen auf, bei denen sich die neuen Stufen ausbilden. Am ausgeprägtesten ist der NDR für Selbstkapazitäten zwischen 10 und 60 zF. Nur in diesem Bereich zeigt der Transistor bei Cluster 2 das oben beschriebene ausgeprägte Schaltungsverhalten [Abb. 6.14 (b)].

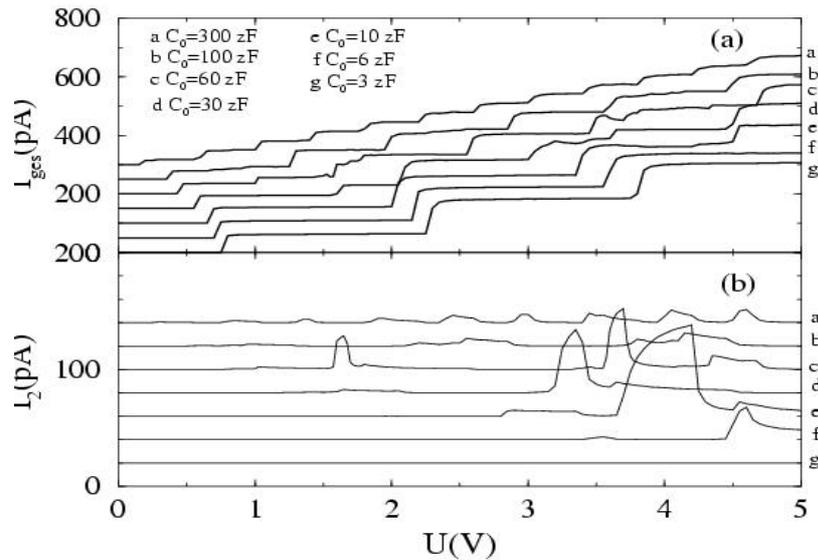


Abb. 6.14:  $I(V)$ -Kennlinien für verschiedene Werte der Selbstkapazität  $C_0$ . (a) Gesamtstrom und (b) Strom durch den zweiten Cluster. Der Übersichtlichkeit halber sind die Kennlinien für verschiedene Selbstkapazitäten vertikal gegeneinander verschoben.

Im folgenden wird das Auftreten von NDR in experimentell realisierbaren Systemen, wie sie oben schon vorgestellt wurden, untersucht. Dabei sollen zunächst Monolagen-Clusterinseln [vgl. Abb. 6.1 (b)] betrachtet und die Abhängigkeit der Form von  $I(V)$ -Kennlinien von der Geometrie des Systems und der Position auf der Insel untersucht werden. Dies läßt sich insbesondere auch in STM-Experimenten realisieren, indem die Tunnelspitze über verschiedene Positionen über den Clusterinseln gebracht wird und  $I(V)$ -Kennlinien aufgenommen werden.

Abbildung 6.15 (c) vergleicht die Kennlinien der in Abb. 6.15 (a) und (b) dargestellten Systeme. Die Systeme bestehen aus Monolagen-Clusterinseln, wobei eine der Inseln dicht gepackt ist [Abb. 6.15 (a)] und bei der anderen die Clusterabstände zufällig variieren [Abb. 6.15 (b)]. Die Kontaktierung durch die Tunnelspitze erfolgt an den in Abb. 6.15 (a), (b) markierten Positionen der Clusterinsel. Die Kennlinien sehen für alle Systeme ähnlich aus. Es existiert ein Coulomb-Blockade-Bereich und drei große Stufen, auf denen sich kleinere Stufen oder *Peaks* befinden. Bei ca. 2 und 3,25 V tritt ausgeprägter NDR auf. Untersuchungen an hexagonal dichtgepackten Inseln variierender Größe zeigte, daß sich die Form der *Peaks* mit der Inselgröße leicht verändert, ihre Lage jedoch etwa gleich bleibt.

Die Struktur der Kennlinien und das Auftreten von NDR hängen also nicht sensitiv von der speziellen Geometrie, wie Clusteranzahl, Clusterabstände und Symmetrie der Insel ab.

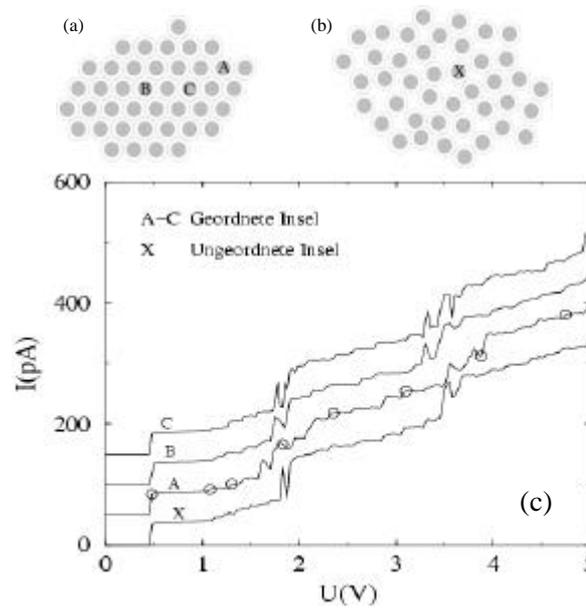


Abb. 6.15: Inseln mit asymmetrischer Berandung. (a) Dichtgepackte Insel aus 41 Clustern und (b) Insel aus 42 Clustern mit zwischen den Clustern variierenden Abständen. Die Buchstaben markieren die Stellen, an denen die Kontaktierung durch die Tunnelspitze bei (c) Berechnung der  $I(V)$ -Kennlinien vorgenommen wurde.

Von Bedeutung bei der Betrachtung des elektronischen Transports durch Clusterinseln ist auch die Verteilung der überschüssigen Ladungsträger im System. Diese wird exemplarisch für die geordnete asymmetrisch berandete Insel aus 41 Teilchen [Abb. 6.15 (a)] untersucht. Für die in Abb. 6.15 (c) durch Kreise markierten Spannungen wurde die mittlere Verteilung der überschüssigen Ladungsträger im System berechnet (Abb. 6.16).

Am Rand des Coulomb-Blockade-Bereiches ist zunächst nur der Cluster geladen, über dem sich die Tunnelspitze befindet. Bei Erhöhung der Spannung gelangen immer mehr Ladungen ins System, die versuchen, sich möglichst weit voneinander zu entfernen. Diese zusätzlichen Ladungen verteilen sich daher zunächst am äußeren Rand der Insel. Bei weiterer Erhöhung der Spannung müssen sich noch mehr Ladungen auf der Insel anordnen, wobei es dann energetisch günstig wird, auch Cluster im Inneren der Insel zu laden. Einige der Cluster tragen im Mittel für keine der Spannungen eine Ladung.

Um die aufgrund der stochastischen Natur des Tunnelprozesses in experimentellen  $I(V)$ -Kennlinien zu erwartenden Schwankungen abschätzen, werden an dieser Stelle kurz Rechenzeitbedarf und erzielte Genauigkeit der Simulationen untersucht. Dazu wurde ein Ausschnitt aus einer Kennlinie für vier verschiedene Integrationszeiten, d.h. unterschiedliche Anzahlen von durchgeführten Monte-Carlo-Schritten, berechnet. Die Rechnungen wurden mit dem Monte-Carlo-Verfahren des Programms SIMON [39] durchgeführt. Die größten Fehler in diesen Simulationen liegt für 10.000 Monte-Carlo-Schritte bei 6 pA, für 100.000 Schritte bei 2 pA, bei 1.000.000 Schritten nur noch bei 0,5 pA und bei 5.000.000 Schritten liegt der Fehler in den Simulationen unter 0,1 pA. Die

zugehörigen Integrationszeiten betragen in den Punkten mit dem größten Fehler bei 10.000 Schritten etwa  $6 \mu\text{s}$ , bei 100.000 Schritten etwa  $60 \mu\text{s}$ , bei 1.000.000 Schritten etwa  $600 \mu\text{s}$  und bei 5.000.000 Schritten etwa  $3 \text{ ms}$ .

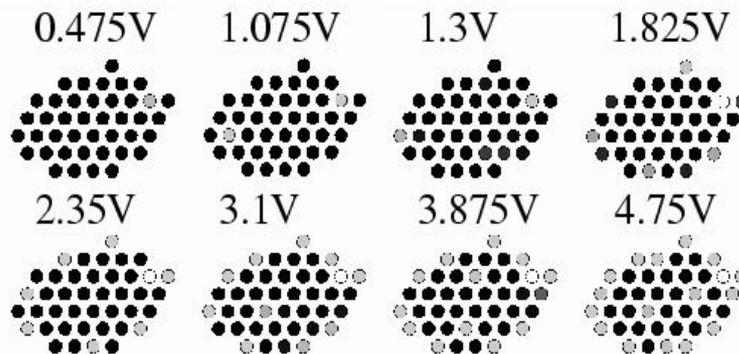


Abb. 6.16: Graustufendarstellung der mittleren Ladungsverteilung der überschüssigen Ladungsträger im geordneten System aus 41 Clustern für die in Abb. 6.15 (c) markierten Spannungen. Helle Bereiche haben eine hohe zusätzliche Ladung, schwarze Bereiche gar keine.

Eine systematische Untersuchung der Fehler bei einem festen Spannungswert in Abhängigkeit der Integrationszeit zeigte, daß die Fehler bei kurzen Integrationszeiten von  $5 \cdot 10^{-7}$  bis  $5 \cdot 10^{-6}$  s im Bereich von einigen Prozent liegen. Die zugehörigen Rechenzeiten auf einer HP C200 [Specmarks: 13,8 SPECInt95, 21,2 SPECfp95] betragen zwischen 5 und 30 s, wobei zwischen 1000 und 10 000 Monte-Carlo-Schritte ausgeführt wurden. Werden die Zeiten in den Bereich  $5 \cdot 10^{-6}$  bis  $5 \cdot 10^{-4}$  s erhöht, verringern sich die Schwankungen in den Bereich einiger Promille bzw. zehntel Promille. Die Rechenzeiten wachsen dabei von 30 s auf 30 min an, und es werden zwischen 10.000 und 1.000.000 Schritten ausgeführt. Eine deutliche Verbesserung in den Fehlerbereich einiger  $10^{-5}$  erreicht man durch Erhöhung der Integrationszeiten in den Bereich einiger ms, wobei dann in einigen Stunden Rechenzeit einige Millionen Monte-Carlo-Schritte ausgeführt werden.

Für Integrationszeiten von einigen ms, wie sie im Experiment verwendet werden (vgl. Abb. 6.2), liegen die zu erwartenden Stromschwankungen aufgrund der Mittelung über eine notwendigerweise endliche Integrationszeit also unterhalb  $4 \cdot 10^{-5}$ , was bei Stromwerten in der Größenordnung 1 nA Schwankungen von unter einem zwanzigstel pA entspricht.

Zusammenfassend läßt sich folgendes zu den experimentellen und theoretischen I(V)-Kennlinien sagen. Auf einer groben Spannungsskala bestehen die Kennlinien aus einem Coulomb-Blockade-Bereich, einer Coulomb *staircase* bei negativen Spannungen und einem Anstieg des Stromes bei positiven Spannungen. Dieser groben Struktur sind Strukturen auf kleinerer Spannungsskala überlagert, was die experimentellen I(V)-Kennlinien sehr unruhig erscheinen läßt. Es ist jedoch aufgrund der langen Integrationszeiten, die zur Strommessung verwendet wurden, auszuschließen, daß es sich bei den in den Kennlinien auf den Plateaus beobachteten Oszillationen um Rauschen aufgrund der stochastischen Natur der Tunnelprozesse handelt. Vergleich von

experimentellen Kennlinien mit denen aus Computereperimenten zeigt eine qualitative Übereinstimmung. Sowohl im Experiment als auch in der Simulation liegen Kennlinien mit vielen *Peaks* und kleinen Stufen vor, die einer grobskaligen Struktur mit Coulomb-Blockade-Bereich und Coulomb *staircase* aufgeprägt sind.

## 6.2 Mechanische Eigenschaften von Au<sub>55</sub>-Clustern

Im Rahmen verschiedener Diplomarbeiten innerhalb der Arbeitsgruppe [7,8] wurden Experimente zur gezielten Manipulation von Au<sub>55</sub>-Clusterschichten durchgeführt. Es konnte gezeigt werden, daß sich mittels AFM Drähte aus Au<sub>55</sub>-Clustern erzeugen lassen. Desweiteren konnte gezeigt werden, daß sich Agglomerate von ca. 20 nm Ausdehnung gezielt mittels AFM-Sonden verschieben lassen [22]. Die experimentellen Befunde werden im folgenden beschrieben und im Rahmen verschiedener theoretischer Modelle diskutiert.

An Clusterschichten, die auf HOPG, aufgebracht wurden, wurden nach der Charakterisierung der Oberfläche mittels AFM im *non-contact* Modus Kraft-Abstands-Kurven [F(z)-Kurven] aufgenommen. Zur Messung einer F(z)-Kurve wird eine Sonde, die an einem Biegeelement (*Cantilever*) angebracht ist, der Probe angenähert und die Verbiegung des *Cantilevers* in Abhängigkeit vom Sonden-Proben-Abstand gemessen. Bei Kenntnis der Federkonstanten des *Cantilevers* lassen sich die zu den Verbiegungen gehörenden Kräfte bestimmen. Abbildung 6.17 zeigt AFM-Aufnahmen von Au<sub>55</sub>-Clustern auf HOPG, die aus Lösungen verschiedener Konzentrationen auf die Substrate aufgebracht wurden [7,27].

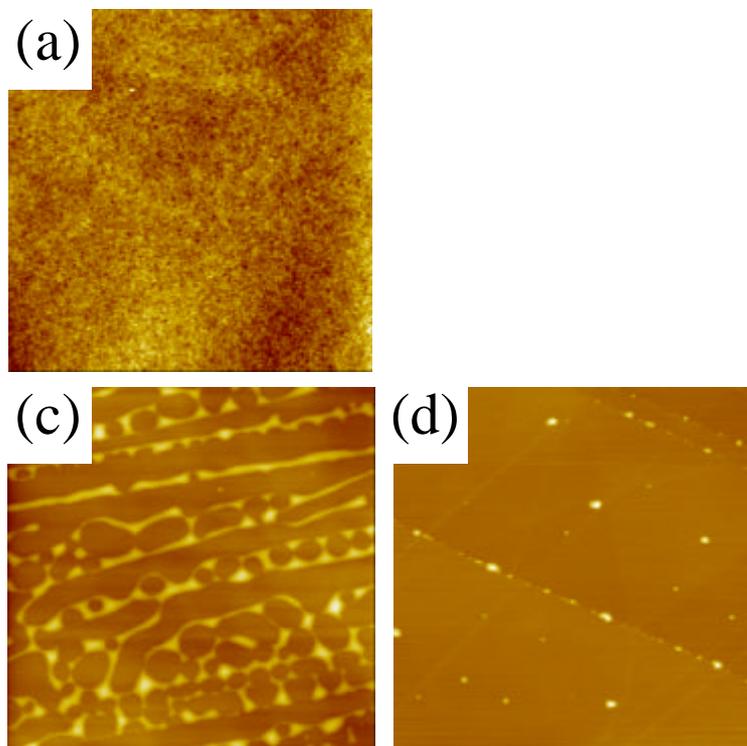


Abb. 6.17: AFM-Aufnahmen von Au<sub>55</sub>-Clustern auf HOPG. Deposition aus (a) einer gesättigten Lösung, (b) 50 %, (c) 25 % und (d) 10 % einer gesättigten Lösung. Die Bildgrößen sind 10  $\mu\text{m}$  x 10  $\mu\text{m}$ .

Die Daten wurden im *non-contact* Modus aufgenommen. Alle Versuche, solche Clusterschichten im Kontaktmodus abzubilden, sind trotz Verwendung kleinster Auflagekräfte gescheitert. Die Cluster wurden während dieser Versuche lediglich hin- und hergeschoben, und nach einer Vergrößerung des zuvor abgebildeten Oberflächenausschnittes zeigten sich "Scanquadrate", d.h. die Oberflächen waren in der Größe des ursprünglichen Rasterbereiches von den Clustern befreit und zeigten die saubere Substratoberfläche.

Die in Abb. 6.17 (a) gezeigte Oberflächentopographie wurde an einer Probe aufgenommen, auf der aus einer gesättigten Clusterlösung Cluster deponiert wurden. Die Oberfläche ist homogen mit Clustern bedeckt, wobei die Topographie im wesentlichen denjenigen ähnelt, die an kompakten Clusterpellets aufgenommen wurden [6]. Es gibt auf diesen Oberflächen jedoch auch Bereiche, in denen sich große Clusterinseln von bis zu 760 nm Breite und 160 nm Höhe ausbilden. Außerdem sind gelegentlich Topographien zu beobachten, die Löcher, die bis hinab auf das Substrat reichen, in einer ansonsten geschlossenen Clusterschicht zeigen [7].

Die Deposition von Clustern aus einer 50 %igen Lösung führt zu ähnlichen Topographien. Auch auf solchen Oberflächen werden vollständig bedeckte Gebiete sowie Inseln und Löcher beobachtet, was in Abb. 6.17 (b) sehr gut zu erkennen ist. Die Inseln zeigen auch hier wieder starke Variationen in ihren lateralen und vertikalen Abmessungen. Es wurden sowohl Monolagen-Clusterinseln als auch Inseln von bis zu 140 nm Höhe gefunden, ihre laterale Größe kann bis zu 630 nm betragen. Die Durchmesser der auf diesen Oberflächen gefundenen Löcher liegen im Bereich zwischen 200 und 600 nm.

HOPG-Oberflächen, auf denen Cluster aus einer 25 %igen Lösung deponiert wurden, zeigen häufig die Ausbildung von Netzwerken aus Clusterinseln [Abb. 6.17 (c)]. Die gefundenen Inselhöhen zeigen keine so großen Variationen mehr wie die der vorher beschriebenen Oberflächen. Die Inselhöhen liegen zwischen 8 und 14 nm, wobei ihre lateralen Ausdehnungen starke Variationen zeigen. Die größten gefundenen Inseldurchmesser liegen bei 700 nm, die Lochdurchmesser liegen im Bereich zwischen 200 und 700 nm. Für diese Konzentration wurden keine homogen bedeckten Schichten mehr gefunden.

Oberflächen, auf denen Cluster aus einer 10 %igen Lösung deponiert wurden, zeigen 40 bis 240 nm breite Clusterinseln, deren Höhe zwischen einer Monolage und 14 nm variiert [Abb. 6.17 (d)]. Die Clusterinseln dekorieren im wesentlichen Defekte, wie die auf der HOPG-Oberfläche vorhandenen monoatomaren und Vielfachstufen, wobei aufgrund der großen Terrassenbreiten auch auf den HOPG-Terrassen Clusterinseln zu finden sind. An Hand der Oberflächentopographien, auf denen Clusterinseln zu finden sind, läßt sich aus der Bestimmung der Volumina dieser Inseln eine ungefähre Bedeckung der Oberflächen mit Monolagen abschätzen. Bei vollständig hexagonaler Packung von Clustern auf der Oberfläche würden sich im Falle einer 100 %igen (gesättigten) Lösung ca. 6 Cluster-Monolagen bilden, für eine 25 %ige Lösung ca. 3 bis 4 Monolagen und für eine 10 %ige Lösung ca. 4 % einer Monolage.

Im weiteren wird gezeigt, daß sich gezielt Clusterdrähte durch Aufnahme von quasistatischen  $F(z)$ -Kurven erzeugen lassen. Die Topographien der Oberflächen wurden vor der Generierung von Clusterdrähten für jede Probe im *non-contact* Modus

charakterisiert, wobei eine hinreichend große Meßstatistik gewährleistet ist. Abbildung 6.18 (a) zeigt eine quasistatische  $F(z)$ -Kurve, die an einer geschlossenen Clusterschicht aufgenommen wurde, in Abb. 6.18 (b) ist ein dadurch erzeugter Clusterdraht gezeigt.

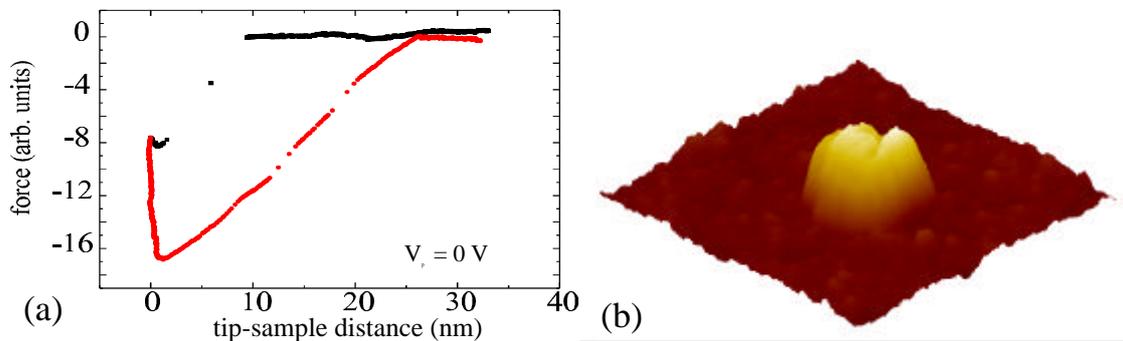


Abb. 6.18: (a) Quasistatische  $F(z)$ -Kurve ohne Potentialdifferenz zwischen Sonde und Probe, aufgenommen an einer geschlossenen Clusterschicht. (b) AFM-Aufnahme ( $500 \text{ nm} \times 500 \text{ nm}$ ) der Clusterschicht nach Aufnahme der  $F(z)$ -Kurve. Die Höhe des Drahtrestes ist  $12 \text{ nm}$ , seine Breite ist  $150 \text{ nm}$ . Aus [50].

In der Kraft-Abstands-Kurve [Abb. 6.18 (a)] ist deutlich eine Hysterese zwischen Annähern und Zurückziehen des *Cantilevers* zu erkennen. Bei Annäherung der Sonde an die Probe spürt die Sonde im Abstand von etwa  $10 \text{ nm}$  von der Probe eine Wechselwirkungskraft. Die Verbiegung des *Cantilevers* nimmt dann sprunghaft zu und die Sonde berührt die Probe, wobei zu erwarten ist, daß die Sonde in die Probe eintaucht. Beim Entfernen der Sonde von der Probe ist der Bereich, in dem die Sonde meßbar mit der Probe wechselwirkt, deutlich größer als beim Annähern. Erst bei ungefähr  $25 \text{ nm}$  Abstand ist keine Wechselwirkungskraft mehr detektierbar. Bei der Aufnahme einer solchen  $F(z)$ -Kurve wird ein Draht aus Clustern erzeugt, dessen Überreste wiederum mittels AFM im *non-contact* Modus abgebildet werden können [Abb. 6.18 (b)]. Der so erzeugte Draht hat eine Höhe von ca.  $12 \text{ nm}$  und eine Breite von ungefähr  $150 \text{ nm}$ .

Beim Annähern der Sonde an die Probe gelangen Sonde und Probe bei kleinen Abständen in Kontakt. Einerseits können sich die Cluster aufgrund der Wechselwirkung auf die Sonde zubewegen, andererseits taucht die Sonde je nach Größe der angelegten Maximalkraft in die Clusterschicht ein. Beim Entfernen der Sonde von der Probe bleibt die Clusterschicht zunächst an der Sonde adsorbiert. Durch Umordnungen von Clustern wird der Clusterdraht mit zunehmendem Abstand länger, bis er schließlich abreißt. Die Höhe des zurückbleibenden Restes hängt von der angelegten Maximalkraft und von der Geschwindigkeit ab, mit der die Sonde zurückgezogen wird [7,22], was in Abb. 6.19 dargestellt ist.

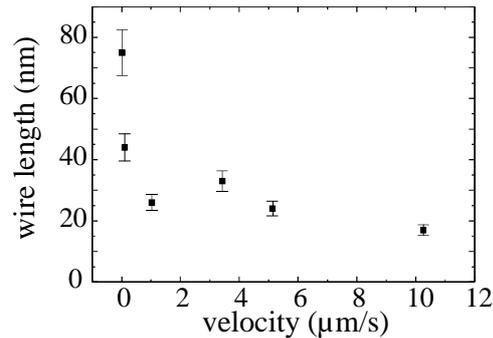


Abb. 6.19: Höhe des zurückbleibenden Drahtrestes in Abhängigkeit von der (a) angelegten Maximalkraft bei fester Geschwindigkeit und (b) der Geschwindigkeit, mit der die Sonde von der Probe entfernt wird, bei fester Maximalkraft. Aus [51].

Je höher die Maximalkraft, desto tiefer taucht die Sonde in die Clusterschicht ein, d.h. desto größer ist die Kontaktfläche zwischen Sonde und Probe. Die Sonde kann so von mehr Clustern benetzt werden, was bei langsamem Zurückziehen der Sonde von der Probe zu langen Clusterdrähten führt. Wird die Maximalkraft verringert, verringert sich ebenfalls die Kontaktfläche zwischen Sonde und Probe und die Clusterdrähte werden kürzer. Wird die Geschwindigkeit variiert, mit welcher die Sonde von der Probe entfernt wird, nimmt die Drahtlänge mit steigender Geschwindigkeit ab. Für sehr geringe Geschwindigkeiten ergeben sich je nach Morphologie der Clusterschicht Drahtlängen von bis zu 180 nm. Werden die Geschwindigkeiten sehr hoch, nehmen die Drahtlängen drastisch ab. Für Geschwindigkeiten im Bereich derer, die für *non-contact* Messungen verwendet werden, werden keine Clusterdrähte mehr erzeugt. Die Sonde verhält sich dann analog zum *Intermittent*-Modus, bei dem die Probenoberfläche in jedem Punkt sehr kurz berührt wird.

Wird zwischen Sonde und Probe eine Spannung angelegt, können simultan  $F(z)$ - sowie  $I(z)$ -Kurven aufgenommen werden [7]. Diese Experimente stellen gewissermaßen Schlüsselexperimente dar, da damit die Abhängigkeit der Drahtbildung von einem äußeren elektrischen Feld untersucht werden kann [8,52]. Dies ist für die an solchen Schichten durchgeführten STM-Untersuchungen von größter Bedeutung.

Zunächst soll der Einfluß eines positiven Potentials der Sonde gegenüber der Probe beschrieben werden. Dabei werden Drähte erzeugt, deren Höhe mit zunehmender Potentialdifferenz ansteigt. In Abb. 6.20 (a) ist ein solcher, mit positivem Potential erzeugter Draht dargestellt. Die Erzeugung des Clusterdrahtes spiegelt sich auch in der dazugehörigen  $F(z)$ -Kurve, die in Abb. 6.20 (b) dargestellt ist, wider.

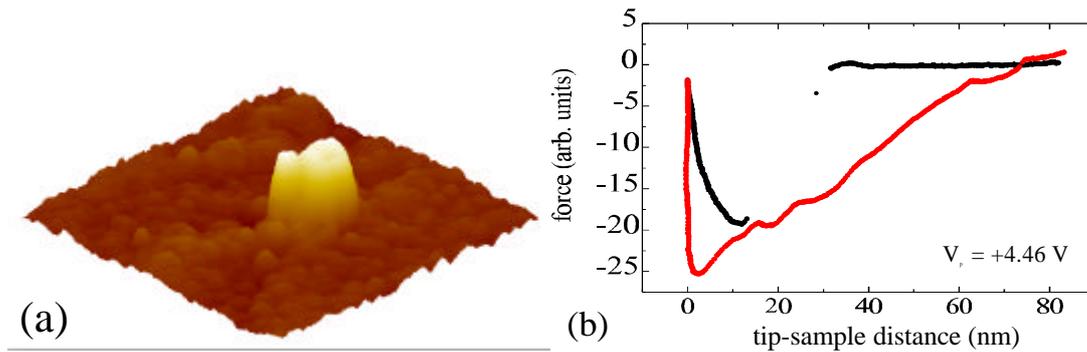


Abb. 6.20: (a) AFM-Aufnahme (500 nm x 500 nm) einer Clusterschicht nach Aufnahme einer (b) quasistatischen  $F(z)$ -Kurve. Die Sonde befand sich in beiden Fällen auf positivem Potential gegenüber der Probe.

Der in Abb. 6.20 (a) gezeigte Clusterdraht hat eine Länge von ungefähr 18 nm und eine Breite von ca. 80 nm. Die Länge des mit angelegtem Potential generierten Clusterdrahtes ist erheblich größer als diejenige der ohne angelegtes Potential erzeugten. Betrachtet man die in Abb. 6.20 (b) gezeigte  $F(z)$ -Kurve, so ist ihre Hysterese erheblich größer als für den potentialfreien Fall [Abb. 6.18 (a)], d.h. es ist ein deutlich vergrößerter Wechselwirkungsbereich zu beobachten, der sich auf ca. 75 nm erstreckt.

Ein qualitativ anderes Verhalten ist zu beobachten, wenn sich die Sonde auf negativem Potential gegenüber der Probe befindet (Abb. 6.21). Es werden nun keine Drähte mehr erzeugt, sondern es bleiben Löcher in der Clusterschicht zurück. Der Radius der Löcher wächst mit steigender Spannung stark an, wobei für die hier maximal angelegte Spannung von ca. 6,8 V Bereiche auf den Oberflächen Bereiche von mehreren 10 nm zu beobachten sind, auf denen das Substrat freigelegt ist.

Während sich die Bildung von Drähten gut durch die wirkenden van der Waals-Kräfte erklären läßt, versagt diese Erklärung für die Entstehung von Löchern. Im folgenden soll gezeigt werden, wie sich die potentialabhängige Draht- und Locherzeugung im Rahmen eines SET-Modells verstehen läßt [53]. Dazu ist eine Annahme über die Erreichbarkeit der elektronischen Zustände der Cluster notwendig, mit deren Hilfe auch die in  $I(V)$ -Kennlinien an Clustermonolagen gefundene Asymmetrie zwischen positivem und negativem Spannungsbereich wiedergegeben werden kann (vgl. Abschn. 6.1).

Die experimentellen Befunde zur potentialabhängigen Draht- bzw. Lochbildung an  $Au_{55}$ -Clusterschichten sowie die in den STM-Messungen gefundenen Resultate deuten darauf hin, daß eine starke elektrostatische Wechselwirkung zwischen Sonde und Cluster besteht. In einer Multipolentwicklung läßt sich die  $i$ -Komponente der Kraft, die auf eine Ladungsanordnung wirkt, als

$$F_i = qE_i + (\mathbf{p} \cdot \nabla) E_i + \dots$$

schreiben, wobei  $q$  die Ladung und  $\mathbf{p}$  das Dipolmoment der Ladungsanordnung bezeichnet.

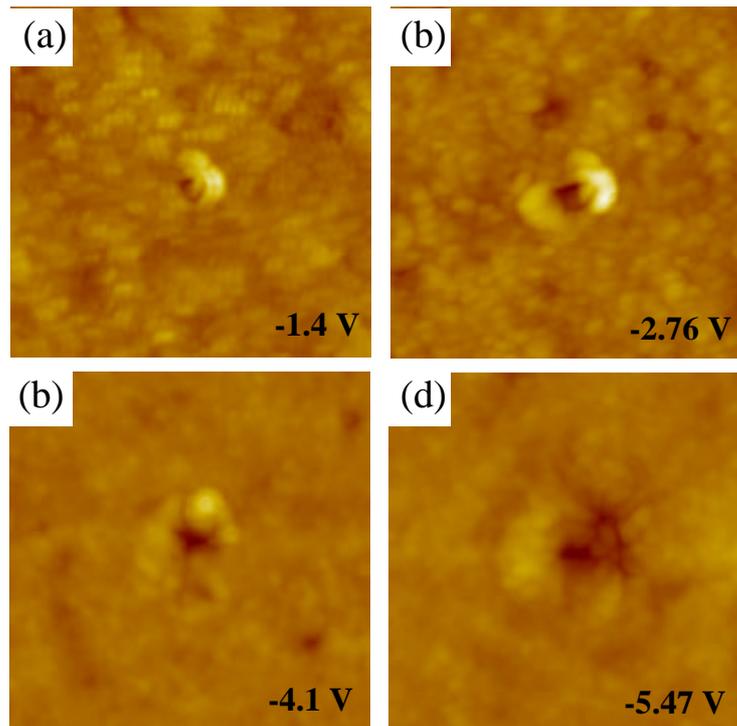


Abb. 6.21: AFM-Aufnahmen einer Clusterschicht, nachdem  $F(z)$ -Kurven aufgenommen wurden. Die Sonde befand sich auf (a)  $-1,4$  V, (b)  $-2,76$  V, (c)  $-4,1$  V und (d)  $-5,74$  V gegenüber dem Substrat. Die Bildgrößen sind  $500$  nm x  $500$  nm.

Befindet sich die Sonde auf positivem Potential gegenüber der Probe, werden im Experiment Clusterdrähte erzeugt, d.h. es wirkt also eine Kraft auf die Cluster zur Sonde hin. Befindet sich die Sonde hingegen auf negativem Potential gegenüber der Probe, werden die Cluster unter der Sonde verdrängt, was auf eine Kraft auf die Cluster von der Sonde weg schließen läßt.

Um die Beiträge der verschiedenen Multipole zu dieser Kraft einzuschätzen, wird zunächst der Dipolbeitrag betrachtet. Befindet sich die Sonde auf positivem Potential gegenüber der Probe, weisen die elektrischen Feldlinien von der Sonde zur Probe [Abb. 6.22 (a)]. Aufgrund der Sondengeometrie ist das elektrische Feld inhomogen und wird zur Sonde hin stärker. Unter der Annahme, daß sich die Cluster frei bewegen können, würde sich ihr möglicherweise vorhandener Dipol in Feldrichtung ausrichten und eine Kraft zur Sonde hin resultieren. Befindet sich die Sonde dagegen auf negativem Potential gegenüber der Probe [Abb. 6.22 (b)], sind die Richtungen von Feld und Feldgradient invertiert. Die resultierende Kraft wirkt also in beiden Fällen zur Sonde hin, da sich der Dipol in Feldrichtung ausrichtet und das Feld zur Sonde hin stärker wird. Unabhängig von der Polarität der Spannung zwischen Sonde und Probe wirkt die Kraft also zur Sonde hin, d.h. im Experiment sollte immer die Erzeugung von Drähten erfolgen, was jedoch nicht beobachtet wird. Die Dipolkraft scheidet damit zur Erklärung der experimentellen Befunde aus.

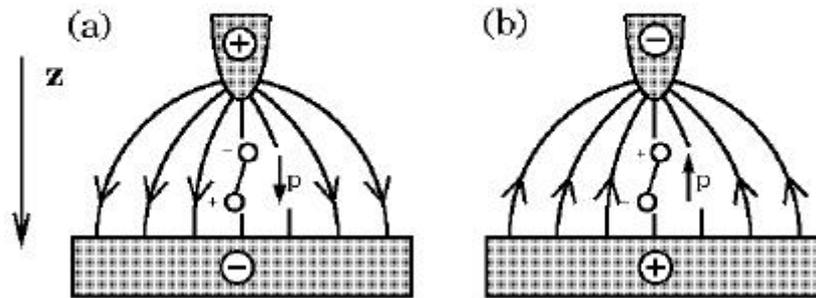


Abb. 6.22: Dipol im inhomogenen elektrischen Feld. Potential der Sonde (a) positiv und (b) negativ gegenüber der Probe. Erläuterungen siehe Text.

Eine plausible Erklärung läßt sich im Rahmen der Betrachtung einer Kraft auf eine Ladung geben, wobei zunächst nur eine qualitative Erklärung gegeben wird. Die Ursache für das Auftreten einer solchen Ladung wird weiter unten diskutiert. Nimmt man eine im Mittel negative Ladung der Cluster an, wirkt auf diese im Falle eines positiven Potentials der Sonde gegenüber der Probe eine Kraft zur Sonde hin, d.h. es bildet sich ein Clusterdraht. Befindet sich die Sonde hingegen auf negativem Potential gegenüber der Probe, wirkt eine Kraft von ihr weg, d.h. es entstehen Löcher.

Experimente, bei denen zwischen Sonde und Probe, die sich in geringem Abstand voneinander befinden (wenige Å), eine Potentialdifferenz angelegt wird, weisen die typische Anordnung eines STM-Experimentes auf. In einem solchen Experiment läßt sich der Tunnelstrom durch die momentane Anordnung der Cluster als Funktion des Abstandes zwischen Sonde und Probe messen [ $I(z)$ -Kurven]. Unter der Annahme, daß der Transport durch diese Anordnung von Aufladungseffekten mitbestimmt ist, werden beim Transport überschüssige Elektronen auf die Cluster aufgebracht oder Elektronen von ihm entfernt. Daher soll im folgenden die Verteilung dieser zusätzlichen bzw. fehlenden Ladungsträger im betrachteten System im Rahmen eines SET-Modells untersucht werden.

Betrachtet werde dazu ein System von idealen Metallteilchen im Rahmen der orthodoxen Theorie des Einzelelektronentunnels [26]. Als Modell für die Clusterschicht wird eine lineare Kette von Tunnelkontakten untersucht (vgl. Abschn. 6.1). Durch Lösen der Mastergleichung ist es möglich, Mittelwerte verschiedener Größen zu berechnen, d.h. insbesondere auch die Mittelwerte der Anzahlen an überschüssigen Elektronen auf jedem Cluster.

Zunächst soll im folgenden eine qualitative Analyse der zu erwartenden Aufladungen am Beispiel einer Serienanordnung aus zwei Tunnelkontakten durchgeführt werden. Dazu wird ein Cluster unterhalb einer STM-Spitze betrachtet, der von den beiden Elektroden (Substrat und Sonde) durch Tunnelbarrieren getrennt ist [Abb. 6.23 (a)]. Eine der Tunnelbarrieren wird durch die Ligandenhülle gebildet, die andere durch diese Hülle und den variablen Vakuumabstand zwischen Cluster und Spitze. Die Durchlässigkeit der Barrieren ist durch das Produkt aus Tunnelwiderstand und Kapazität bestimmt.

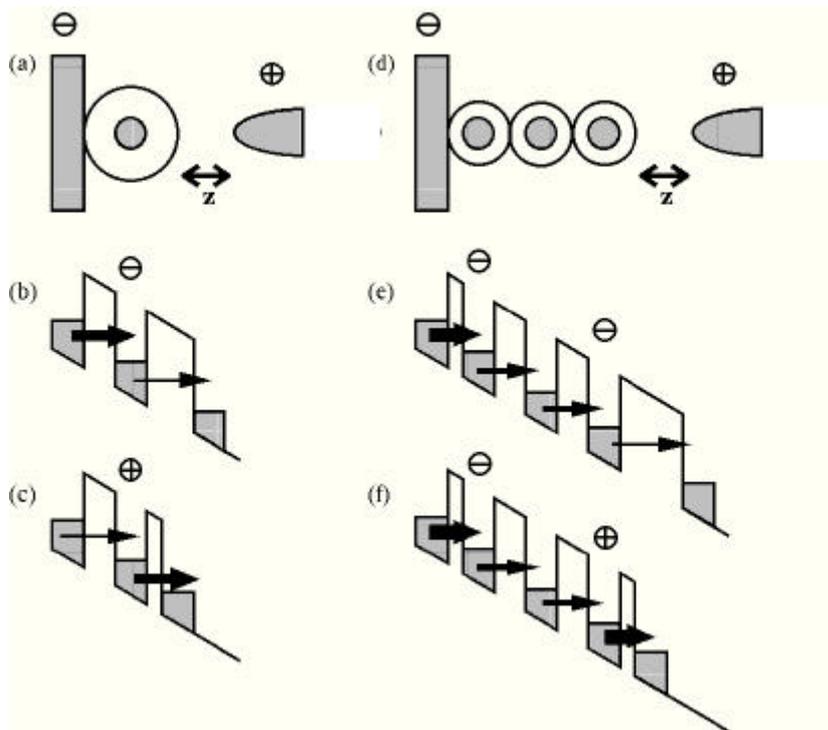


Abb. 6.23: Qualitative Potentialverläufe und Aufladungen bei positivem Spitzenpotential gegenüber der Probe. (a) STM-Experiment mit einem Cluster. Der Abstand  $z$  ist variabel. (b) Große Abstände: negative Aufladung des Clusters. (c) Kleine Abstände: positive Aufladung des Clusters. (d) STM-Experiment an einer Serienanordnung von zwei Clustern. (e) Große Abstände: die Cluster am rechten und linken Rand laden sich negativ auf. (f) Kleine Abstände: der Cluster am rechten Rand lädt sich positiv auf, der am linken Rand negativ. Die Dicke der Pfeile deutet die Durchlässigkeit der verschiedenen Barrieren an.

Zwischen Spitze und Probe liege eine Potentialdifferenz  $U = V_{\text{Substrat}} - V_{\text{Spitze}}$  an, wobei die Spitze zunächst so weit von der Probe entfernt sei, daß die Tunnelwahrscheinlichkeit durch diese Barriere sehr klein ist, d.h. es stellt sich kein Nettostrom ein. Wird der Abstand zwischen Spitze und Cluster verändert, so verändert sich die Barriere zwischen Spitze und Cluster, während die zwischen Cluster und Substrat unverändert bleibt. Wird die Spitze weiter angenähert, gelangt man in einen Bereich, in dem die Barriere zwischen Spitze und Cluster zwar immer noch undurchlässiger ist als die zwischen Cluster und Substrat, aber nun mit endlicher Wahrscheinlichkeit durchtunnelt werden kann. Da die Barriere zwischen Spitze und Cluster undurchlässiger ist als die zwischen Cluster und Substrat, werden bei positivem Potential an die Spitze gegenüber der Probe mehr Elektronen durch die niedrigere Barriere nachgeliefert, als durch die höhere abgesaugt werden, d.h. der Cluster lädt sich negativ auf [Abb. 6.23 (b)]. Die Raten, mit denen Elektronen durch die verschiedenen Barrieren transmittiert werden, sind durch verschieden dicke Pfeile angedeutet.

Bei weiterer Annäherung der Spitze an die Probe wird die Barriere zwischen Spitze und Cluster immer durchlässiger. Bei einem kritischen Abstand  $z_0$  gelangt man in den Bereich, in dem diese Barriere durchlässiger wird als die zwischen Cluster und Substrat. Nun invertiert sich der Effekt. Bei positivem Potential an die Spitze gegenüber der Probe findet

eine positive Aufladung des Clusters statt [Abb. 6.23 (c)]. Wird die Polarität der Potentialdifferenz zwischen Sonde und Probe geändert, so ändern sämtliche Ladungsansammlungen ihr Vorzeichen.

Betrachtet man nun nicht nur einen einzelnen Cluster unter der Spitze, sondern eine Kette aus Clustern [Abb. 6.23 (d)], kann eine analoge Überlegung angestellt werden. Die Tunnelbarrieren in der Kette sind konstant und die Barriere zwischen dem obersten Cluster und der Tunnelspitze wird über den Tunnelabstand variiert.

Zunächst wird wieder der Fall betrachtet, daß sich die Spitze auf positivem Potential gegenüber der Probe befindet. Unter der Annahme, daß die Barriere zwischen Cluster und Substrat durchlässiger ist als die Barriere zwischen den Clustern, werden am linken Ende der Kette mehr Elektronen durch die Barriere durchgelassen, als den Cluster verlassen, d.h. der Cluster, der direkt auf dem Substrat liegt, lädt sich negativ auf. Ein analoges Verhalten findet man am rechten Rand der Kette. Für große Abstände ist die Barriere zwischen Cluster und Spitze undurchlässiger als die Barriere zwischen den Clustern. Von links gelangen mehr Elektronen auf den Cluster, als durch die rechte Barriere abgesaugt werden, d.h. der Cluster lädt sich negativ auf [Abb. 6.23 (e)]. Wird der Abstand zwischen Spitze und Cluster verringert, so werden bei immer durchlässigerer Barriere zwischen Spitze und Cluster ab einer gewissen Entfernung durch die rechte Barriere mehr Elektronen abgesaugt als durch die linke nachgeliefert werden, d.h. der Cluster lädt sich positiv auf [Abb. 6.23 (f)].

Die Gesamtladung des Systems wird also für große Abstände negativ sein, solange die Ladung des Clusters, welcher der Sonde zugewandt ist, nicht ausreicht, um die Ladung des auf dem Substrat liegenden Clusters zu kompensieren. Für kleinere Abstände erhält man eine positive Gesamtladung. Wird die Polarität der Spannung geändert, so ändern sich die Vorzeichen sämtlicher Ladungsansammlungen.

Bei diesen qualitativen Überlegungen wurde nur die Abhängigkeit der Durchlässigkeit der Barrieren von den Abständen bei vorgegebener Potentialdifferenz zwischen Probe und Spitze verwendet. Eine Spannungsabhängigkeit der Tunnelraten wird im Rahmen der folgenden quantitativen Untersuchungen diskutiert.

Für eine Kette aus drei Tunnelkontakten, d.h. also zwei Clustern zwischen zwei Elektroden, wurden die Besetzungszahlen der Cluster in Abhängigkeit von der Spannung und vom Tunnelabstand berechnet. Als Modell dient ein System aus zwei Kugeln mit Radius 0,7 nm, die von einer isolierenden Schicht der Dicke 0,35 nm umgeben sind. Der Abstand  $z$  zwischen Cluster und Tunnelspitze ist variabel. Es werden nur Kapazitäten zwischen nächsten Nachbarn berücksichtigt, die durch Leiterpaare modelliert werden. Die Tunnelwiderstände werden aus der *low-voltage*-Näherung [36] berechnet. Die daraus resultierenden Tunnelwiderstände und Kapazitäten sind in Tab. 7.1 angegeben.

<b>z(nm)</b>	<b>R (MW)</b>	<b>C (zF)</b>	<b>RC (ps)</b>	<b>1/RC (GHz)</b>
0,1	2,8	155,9	0,4	2316,3
0,2	7,7	134,5	1,0	970,4
0,3	15,9	123,4	2,0	510,0
0,4	29,3	116,3	3,4	293,5
0,5	50,6	111,2	5,6	177,6
0,6	84,0	107,4	9,0	110,8
0,7	135,6	104,4	14,1	70,7
0,8	214,2	102,0	21,8	45,8
0,9	333,3	100,0	33,3	30,0
1,0	512,1	98,3	50,3	19,9
Kontakt 2	135,6	30,3	4,1	243,6
Kontakt 3	21,8	119,5	2,6	383,8

*Tab. 6.1: Tunnelwiderstände  $R$  und Kapazitäten  $C$  zwischen zwei Kugeln vom Radius  $0,7$  nm im Abstand  $z$ . Das Produkt aus Kapazität und Widerstand ist ein Maß für die Durchlässigkeit der Tunnelbarriere. Die Kontakte 1 und 3 werden durch eine Kugel vor einer leitenden Ebene modelliert.*

Die mittleren Ladungen  $q_1$  und  $q_2$  auf den beiden Clustern sowie die Gesamtladung des Systems lassen sich in Abhängigkeit von der Potentialdifferenz zwischen Spitze und Probe berechnen. Die Aufladungen zeigen zu größeren Spannungen hin das aus den qualitativen Überlegungen zu erwartende Verhalten. Der Abstand, bei dem die Ladung des ersten Clusters das Vorzeichen wechselt, also der Abstand, bei dem die Barriere zwischen Spitze und Cluster durchlässiger wird als die zwischen den Clustern, liegt zwischen  $0,4$  und  $0,5$  nm. Diesen Wert konnte man auch aus der Betrachtung der Werte von  $RC$  (vgl. Tab. 6.1) erwarten.

In der Nähe des Coulomb-Blockade-Bereiches existiert ein kleiner Spannungsbereich, in dem die Ladungen entgegengesetztes Vorzeichen haben. Dies erkennt man auch gut in Abb. 6.24 (a), in der die Aufladungen als Funktion der Spannung für einen festen Abstand von  $0,2$  nm aufgetragen sind. Die Kurven sind punktsymmetrisch und die Ladung auf Cluster 2 variiert erwartungsgemäß weniger als die auf Cluster 1. Die Gesamtladung folgt im wesentlichen der Ladung des ersten Partikels. Bei großen Abständen lädt sich das System für negative (positive) Spannung insgesamt negativ (positiv) auf. Bei kleinen Abständen lädt sich das System für negative (positive) Spannung insgesamt positiv (negativ) auf. Man erhält damit für große Abstände eine attraktive Kraft zwischen Clustern und Spitze, die für kleine Abstände repulsiv wird.

Im Rahmen dieses Modells ist -- unabhängig von der Polarität der Spannung -- also entweder nur die Bildung von Drähten oder nur die Bildung von Löchern zu erwarten. Die experimentellen Befunde der Draht- und Lochbildung lassen sich damit im Rahmen der orthodoxen Theorie des SET nicht verstehen. Das Modell wird daher wie in Abschn 6.1 um eine zusätzliche Bedingung erweitert, was im folgenden diskutiert wird.

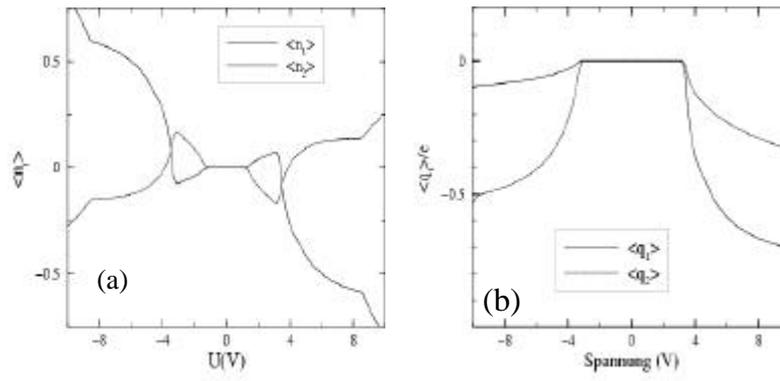


Abb. 6.24: Aufladungen von Cluster 1 und 2 im Rahmen (a) der orthodoxen Theorie des SET und (b) eines Modells mit Randbedingung. Der Tunnelabstand ist  $z = 0,2 \text{ nm}$ . Parameter vgl. Tab. 6.1.

Wie oben schon erwähnt, können die Cluster als Quantenpunkte betrachtet werden, von denen nur die Elektronen entfernt werden können, die vorher durch SET auf die Cluster gelangt sind. Man führt also als Randbedingung ein, daß die Anzahlen an überschüssigen Elektronen auf den Clustern nichtnegativ sein müssen.

Die Randbedingung zwingt alle Aufladungen in den negativen bzw. ladungsfreien Bereich. Die Aufladungs-Spannungs-Kurven [Abb. 6.24 (b)] werden dadurch sehr unsymmetrisch. Auch die Gesamtladung ist aufgrund der einschränkenden Randbedingung im gesamten Parameterbereich negativ oder Null und weist keine Symmetrie bezüglich der Spannung auf.

Befindet sich die Spitze auf positivem Potential gegenüber dem Substrat (d.h. negative Spannungsdifferenz), ist die Aufladung bei großen Abständen stark negativ und verringert sich zu kleineren Abständen hin. Ist das Potential der Spitze negativer als das des Substrates, so ist die Aufladung bei großen Abständen nur leicht negativ und wird zu kleineren Abständen hin verstärkt. Es wirkt also eine attraktive Kraft zwischen Clustern und Spitze, falls sich die Spitze auf positivem Potential gegenüber dem Substrat befindet und eine repulsive Kraft, wenn das Potential der Spitze negativer als das des Substrates ist. Es erfolgt also die Bildung eines Drahtes bei positivem Potential der Spitze gegenüber dem Substrat und die Bildung eines Loches bei negativem Potential der Spitze gegenüber dem Substrat. Dies stimmt qualitativ mit den experimentellen Resultaten überein.

Damit jedoch tatsächlich ein Draht bzw. Loch in der Clusterschicht entsteht, müssen die Cluster gegeneinander verschoben werden, wobei die zwischen den Clustern wirkenden van der Waals-Kräfte zu überwinden sind. Um die Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden zu quantifizieren, ist also die Größe der Kräfte aufgrund der diskutierten Aufladung der Cluster mit den van der Waals-Kräften zwischen den Clustern zu vergleichen. Im folgenden Abschnitt wird die Größe beider Kräfte abgeschätzt [54].

In einem einfachen Ansatz soll das System Spitze-Probe als Plattenkondensator modelliert werden. Das homogene elektrische Feld, das sich bei anliegender Spannung  $V$  ergibt, ist  $E = V/d$ . Dabei ist der Plattenabstand  $d$  gegeben durch die Dicke der Clusterschicht ( $n \cdot d_{\text{Cluster}}$  bei  $n$  Clustern mit Durchmesser  $d_{\text{Cluster}}$ ) und den Vakuum-Tunnelabstand  $z$ ,  $d = z + n \cdot d_{\text{Cluster}}$ . Für  $\text{Au}_{55}$ -Cluster ist  $d_{\text{Cluster}} = 2,1 \text{ nm}$ . Die Kraft auf die Clusteranordnung mit abstandsabhängiger Gesamtladung  $q(z)$  ergibt sich als

$$F = q(z) \cdot E = q(z) \cdot \frac{V}{z + n \cdot d_{Cluster}} = q(z) \cdot \frac{V}{z + 4,2 \text{ nm}} .$$

Die Beträge der Kräfte zwischen Spitze und Cluster, die für verschiedene Potentialdifferenzen zwischen Spitze und Substrat wirken, sind in Abb. 6.25 dargestellt. Die Kräfte liegen in der Größenordnung einiger hundert pN.

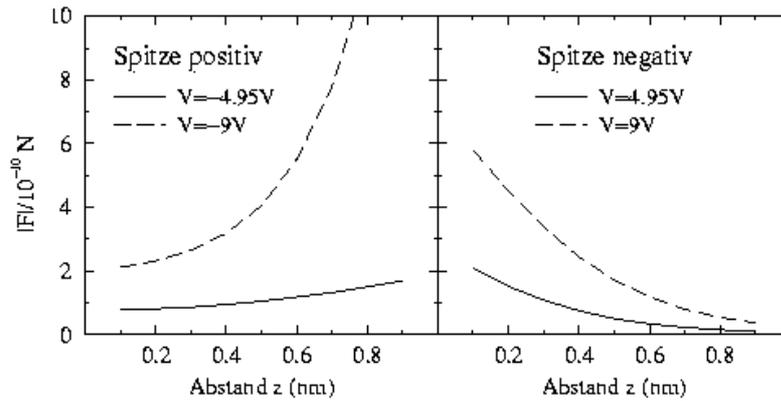


Abb. 6.25: Betrag der Kräfte zwischen Cluster und Spitze in Abhängigkeit vom Cluster-Spitzen-Abstand  $z$ . (a) Attraktive Kraft bei positivem Potential der Spitze gegenüber dem Substrat und (b) repulsive Kraft bei negativem Potential der Spitze gegenüber dem Substrat.

Wie oben schon erwähnt, muß die Größe dieser Coulomb-Kräfte mit der Größe der zwischen den Clustern wirkenden Kräfte verglichen werden. Die Cluster besitzen keine permanenten Multipole. Als anziehende Wechselwirkung bleibt damit nur die van der Waals-Wechselwirkung, also die elektrostatische Wechselwirkung zwischen induzierten Dipolen. Die van der Waals-Wechselwirkung zwischen zwei punktförmigen Teilchen, wie Atome oder Moleküle, im Abstand  $r$  ist [55]

$$E = -\frac{C_{disp}}{r^6} ,$$

wobei die Materialkonstante

$$C_{disp} = \frac{3}{2} \cdot \frac{\mathbf{a}_1 \mathbf{a}_2}{(4\pi\epsilon_0)^2 (I_1^{-1} + I_2^{-1})}$$

die Polarisierbarkeiten  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  und die Ionisationspotentiale  $I_1$ ,  $I_2$  der beiden Teilchen beinhaltet.

Wird der Teilchenradius sehr viel größer als der Teilchenabstand, so sind die Teilchen nicht mehr als punktförmig anzusehen, und es muß über die Beiträge aller Oberflächenelemente summiert werden. Man erhält mit der Derjaguin-Näherung [56] für die van der

Waals-Wechselwirkung zwischen zwei Kugeln mit Radien  $R_1$  und  $R_2$  im Abstand  $r$  den Ausdruck

$$E = \frac{H_{12}}{6 \cdot (R_1^{-1} + R_2^{-1})} \cdot \frac{1}{r}. \quad (6.9)$$

Die Hamakerkonstante  $H_{12} = \pi^2 \cdot C_{12} \cdot \rho_1 \rho_2$  hängt von den Dichten  $\rho_1$  und  $\rho_2$  der beiden Kugeln und über  $C_{12}$  von den mikroskopischen intermolekularen Wechselwirkungen ab. Für Metalle liegt sie in der Größenordnung 0,2 bis 0,4 aJ [56]. Die zwischen den beiden Kugeln wirkende Kraft erhält man als Gradienten der Energie aus Gl. (6.9):

$$F = \frac{H_{12}}{6 \cdot (R_1^{-1} + R_2^{-1})} \cdot \frac{1}{r^2}. \quad (6.10)$$

Um die Größenordnung der van der Waals-Kräfte abzuschätzen, werden die Cluster als Kugeln vom Radius 0,7 nm betrachtet, die von einer isolierenden Hülle der Dicke 0,35 nm umgeben sind. Unter der Annahme, daß die Cluster dicht liegen und für die Hamakerkonstante ein metallischer Wert von 0,4 aJ angesetzt wird, erhält man damit eine Kraft von etwa 50 pN.

Dieser Wert liegt weit unterhalb der elektrostatischen Kraft zwischen Spitze und Cluster, die einige hundert pN beträgt. Damit ist die Größe der Coulomb-Kraft zwischen Spitze und Clustern, die aufgrund von SET-Prozessen geladenen sind, ausreichend, um die beobachtete Verschiebung der Cluster und damit verbundene Bildung von Löchern bei negativem Potential der Spitze gegenüber dem Substrat zu erklären.

Das Ausbilden von Clusterdrähten konnte auch in eindrucksvoller Weise an Hand von Strom-Zeit  $[I(t)]$ -Kurven demonstriert werden [7]. Dazu wird die Spitze an die Probe angenähert und der resultierende Tunnelstrom bei ausgeschalteter Regelung für Zeiten von bis zu 1,5 h gemessen. Zum Vergleich wurden  $I(z)$ -Kurven an sauberem HOPG und  $Au_{55}$ -Clusterschichten für verschiedene Tunnelstromwerte aufgenommen. Für sauberes HOPG driftet die Spitze innerhalb von 20 - 30 s von der Probe weg, wogegen sie im Falle von  $Au_{55}$ -Clusterproben über einen langen Zeitraum von bis zu 1,5 h nahezu bei einem konstanten Wert bleibt. Es zeigte sich im beobachteten Zeitfenster sogar eine leichte Zunahme des Tunnelstromes, was auf ein Annähern von Spitze und Clustern zurückzuführen ist.

### 6.3 Der Demonstrator

Im Rahmen dieses Teilprojektes wurden im ersten Projektjahr zwei Demonstratoren realisiert, welche die Analyse der elektronischen Eigenschaften von Clusteraggregaten, bestehend aus mehreren 1000 bis zu einem Cluster, durch eine direkte Ankopplung der Cluster an die makroskopische Welt erlauben [9]. Metallische Brückenstrukturen, die auf verschiedene Substrate aufgebracht werden, sollten auf nm-Skala strukturiert werden, um Cluster zwischen diese makroskopischen Kontakte zu deponieren und so ein Cluster-

Prototyp-Bauelement herzustellen. Einerseits wurden dazu durch optische Lithographie hergestellte Mikroleiterbahnen aus Gold mittels AFM vorstrukturiert, andererseits wurde eine Bruchkontakt-Apparatur aufgebaut, die es gestattet, Leiterbahnen auf Nanometermaßstab zu durchtrennen.

Die Au-Leiterbahnen, die mehrere  $\mu\text{m}$  lang und 1 bis 3  $\mu\text{m}$  breit waren, wurden mittels AFM entweder durch mechanisches Kratzen oder durch Hämmern der Spitze auf die Oberfläche durchtrennt. In beiden Fällen sind die Strukturabmessungen der durchtrennten Leiterbahnen durch die Geometrie der verwendeten Spitze limitiert. Außerdem konnten die durch den Herstellungsprozeß der Brückenstrukturen bedingten, häufig verwendeten Haftvermittler, zumeist  $\text{Cr}/\text{CrO}_2$ , aufgrund ihrer hohen mechanischen Stabilität selbst bei größten Auflagekräften, bis zur mechanischen Zerstörung der verwendeten *Cantilever* hin, nicht strukturiert werden. Dadurch bestand immer eine leitende Verbindung zwischen den durch den Strukturierungsvorgang erzeugten Elektroden, welche die elektronischen Transportmessungen an den zwischen diesen Kontakten deponierten Clustern verhinderte. Ein weiterer Nachteil dieser Strukturierungsart ist die oben schon erwähnte Abhängigkeit der Strukturierungsergebnisse von der Sondengeometrie, die zu Gräben von bis zu mehreren 100 nm Breite führte.

Auf die mittels AFM vorstrukturierten Au-Brückenstrukturen wurden  $\text{Au}_{55}$ -Cluster aus gesättigter Lösung adsorbiert (vgl. Abschn. 6.1 und 6.2) und die lateralen elektronischen Transporteigenschaften durch diese Anordnungen untersucht. Dabei zeigten sich mitunter, ähnlich zu den Ergebnissen, die auf kompakten  $\text{Au}_{55}$ -Clusterpellets [6] oder dicken, auf HOPG adsorbierten Clusterschichten erhalten wurden [vgl. Abb. 6.2 (b)], stark nichtlineare  $I(V)$ -Kennlinien mit einem quadratischen Verlauf für geringe Spannungen und einen Übergang in einen mehr oder weniger linearen Verlauf für große Spannungen. In den meisten Fällen variierten die an diesem System aufgenommenen  $I(V)$ -Kennlinien drastisch von Kurve zu Kurve.

Daher wurde ein weiterer Demonstrator in Form eines mechanischen Bruchkontaktes (*Mechanical Break Junction Contact*, MBC) aufgebaut, der eine Durchstimmung der Spaltbreite, von Tunnelabständen bis zu mehreren  $\mu\text{m}$ , gestattet. Abbildung 6.26 (a) zeigt eine schematische Gesamtdarstellung der Bruchkontakt-Apparatur, in Abb. 6.26 (b) ist lediglich der Probenhalter dargestellt.

Mittels MBC kann ein Draht oder eine Leiterbahn auf einem Substrat definiert gebrochen werden [57]. Dies geschieht über eine Durchbiegung des Substrates und der daraus resultierenden Verlängerung, wobei zuvor eine Sollbruchstelle erzeugt werden muß. Die Durchbiegung kann über einen Piezoaktor erzeugt und kontrolliert werden. Auf diese Weise können Punktkontakt-Spektroskopieexperimente durchgeführt werden, die

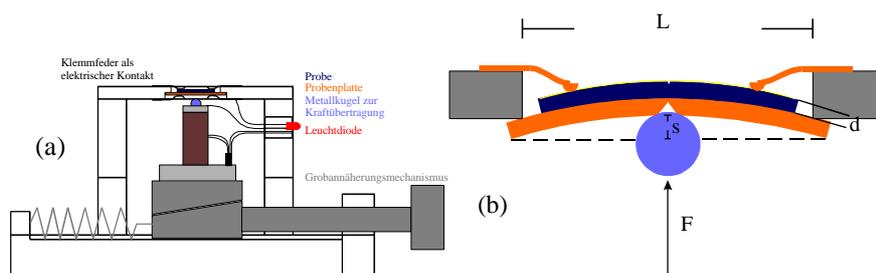


Abb. 6.26: Schematische Darstellung der Bruchkontakt-Apparatur. (a) Gesamtseitenansicht und (b) Probenhalter.

Aussagen über den elektronischen Transport in metallischen Filmen [58] oder das elektronische Verhalten von Supraleitern [57] liefern. Das enorme Potential von MBC liegt darin, daß sich, wie oben schon erwähnt, sich MBC bis in den atomaren Bereich (Sub-nm-Bereich) erzeugen lassen.

Die Bruchkontakt-Apparatur ist zum Einsatz unter einem kommerziellen AFM konzipiert [59]. Der Kopf des Mikroskops kann mittels eines Abstandshalters so positioniert werden, daß Leiterbahnen in verschiedenen Auslenkungszuständen abgebildet werden können. Die Bruchkontakt-Apparatur besteht aus vier Teilen, nämlich einem Gehäuse und einer Befestigung am XY-Verschiebetisch des AFM, einer Grobpositioniereinheit des Piezoaktors, dem Piezoaktor mit einer Metallkugel zur Kraftübertragung für die Feineinstellung der Auslenkung der Probe sowie dem Probenhalter mit Klemmfedern als elektrische Kontaktierungen für die Probe. Die einzelnen Komponenten werden im folgenden erläutert.

Das Gehäuse wurde so konzipiert, daß der XY-Verschiebetisch des verwendeten AFM weiter genutzt werden kann. Damit ist gewährleistet, daß die Topographie einer Mikrobrücke während des Betriebes der Bruchkontakt-Apparatur abgebildet werden kann. Dadurch wiederum ist eine Kontrolle der Entstehung und der Ausbreitung des Risses möglich sowie ein Vergleich mit Simulationen [60,61]. Um die Probe nicht schon durch den Einbau in die Apparatur zu brechen, wird der Piezoaktor mit der Kugel durch die Grobpositioniereinheit ganz zurückgezogen. Während des anschließenden Annäherungsvorgangs befindet sich die Metallkugel auf einem Potential von +5 V gegenüber der leitfähigen Probenplatte, die durch eine Feder mit einer Leuchtdiode verbunden ist. Sobald die Kugel die Probenplatte berührt, beginnt die Diode zu leuchten. Die weitere Auslenkung der Probenplatte zusammen mit der darauf aufgeklebten Probe erfolgt dann durch die Grobpositioniereinheit zusammen mit dem Piezoaktor. Auf der Oberseite des Probenhalters befinden sich zwei Federn, welche die Leiterbahn an beiden Enden kontaktieren. Dadurch können *in situ*, d. h. während des Durchbiegens der Brücke, I(V)-Kennlinien aufgenommen werden.

Die Grobannäherungseinheit besteht aus einer Schraube mit einer Steigung von 0,5 mm pro Umdrehung. Zwei Keile mit einem Winkel von  $2,89^\circ$  sorgen für eine Untersetzung der Schraubenbewegung von 20:1 und für eine Umlenkung der Bewegung um  $90^\circ$ . Damit hat die Grobannäherungseinheit einen maximalen Verstellbereich von 1 mm.

Als Proben wurden einerseits durch optische Lithographie auf Si/SiO<sub>2</sub>-Substraten oder mittels eines Mikromanipulators auf Glas hergestellte Au-Brückenstrukturen verwendet. Eine detaillierte Beschreibung der Herstellungsprozeduren ist in [9,59] zu finden.

Um eine Au-Leiterbahn zu durchtrennen, ist es notwendig, diese soweit zu dehnen, daß die Zugfestigkeit des Goldes überschritten wird. Für einen Au-Festkörper liegt dieser Wert bei  $\sigma_m = 140 \text{ N/mm}^2$  [62]. Um die notwendige Zugspannung an den Film anzulegen, muß eine bestimmte Auslenkung des Substrates erreicht werden. Die Verlängerung eines beidseitig eingespannten Substrates unter einer Kraft  $F$ , die genau in der Mitte zwischen den beiden Auflagepunkten angreift [vgl. Abb. 6.26 (a)], ist nach [62]

$$s = \frac{1}{4E_s} \cdot \frac{L^3}{bd^3} \cdot F. \quad (6.11)$$

Dabei bedeutet  $s$  die Durchbiegung der Probe parallel zur angelegten Kraft,  $E_s$  ist der Young'sche Modul des Substrates,  $L$  die freie Länge der Probe zwischen den Auflagepunkten,  $b$  die Breite der Probe und  $d$  ihre Dicke. Die aus der Durchbiegung resultierende Verlängerung der Oberseite des Substrates, die der Verlängerung des Filmes gleichgesetzt werden kann, beträgt

$$\frac{\Delta L}{L} = \frac{F}{E_s \cdot b \cdot d}. \quad (6.12)$$

In dieser Gleichung ist  $\Delta L/L$  die relative Längenänderung des Balkens an seiner Oberseite. Bei einer Auslenkung eines Substrates mit einer Querschnittsfläche von 5 mm x 0,5 mm durch den Piezoaktor um 150 nm beträgt das Verhältnis  $\Delta L/L = 7,2 \cdot 10^{-6}$ . Bei einer Länge  $L$  des Substrates von 10 mm bedeutet dies eine Verlängerung des Filmes um 72 nm. Im Film wird eine mechanische Spannung  $\sigma_m$  von

$$\sigma_m = E_F \frac{\Delta L}{L} \quad (6.13)$$

induziert, wobei  $E_F$  der Young'sche Modul des Filmes ist. Um den Film zu durchtrennen, muß diese Zugspannung den Wert der Zugfestigkeit des Filmmaterials überschreiten. Die Brücke hat eine Querschnittsfläche von typischerweise 3  $\mu\text{m}$  x 30 nm. Damit ergibt sich für die Verlängerung, ab der die Brücke reißt

$$\frac{\Delta L}{L} = \frac{\sigma_m}{E_F}, \quad (6.14)$$

was für das hier betrachtete Beispiel  $\Delta L/L = 1,81 \cdot 10^{-3}$  entspricht. Die Länge einer Brücke beträgt ca. 5  $\mu\text{m}$ . Damit muß die Brücke insgesamt um mehr als 9 nm ausgelenkt werden, um einen MBC zu erzeugen. In der Rechnung wurde der Wert von  $E_F = 7,742 \cdot 10^4 \text{ N/mm}^2$  [78Chris] zugrundegelegt. Nach dieser Abschätzung ist der Stellbereich des Piezoaktors ausreichend, um Leiterbahnen zu durchtrennen.

Eine Abschätzung des elektrischen Widerstands der Leiterbahnen wurde mittels der einfachen Annahme getroffen, daß die Leiterbahnen sich wie ein makroskopisches Stück Au-Draht verhalten. Als spezifischer Widerstand wurde der Wert  $\rho = 2,31 \cdot 10^{-6} \Omega\text{cm}$  von polykristallinem Gold [63] zugrundegelegt. Bei einer Gesamtlänge der Brücke von 5  $\mu\text{m}$  ergibt sich damit ein Widerstand von 100  $\Omega$  für lithographisch hergestellte Brückenstrukturen sowie ein Widerstand von 25  $\Omega$  für mittels eines Mikromanipulators manuell hergestellten Brückenstrukturen. Die gemessenen Widerstandswerte im unausgelenkten Zustand betragen für die manuell hergestellten Brücken auf Glas zwischen

100 und 250  $\Omega$ , für die Brücken auf Si/SiO<sub>2</sub> liegt er zwischen 20 und 120  $\Omega$ . Die Abweichungen resultieren einerseits aus der idealisierten Geometrie der Brücken bei der Berechnung des Widerstandes, andererseits existieren in den verwendeten nanokristallinen Filmen mehr Korngrenzen und damit mehr Streuzentren pro Volumeneinheit im Vergleich zu makroskopischem Au-Draht. Diese Streuzentren tragen zu einer Erhöhung des spezifischen Widerstandes des Filmes bei.

Da die Geometrie der Brückenstrukturen während des Auslenkens ständig variiert wird, variiert auch der Widerstand mit der Auslenkung, was durch Messungen von Widerstands-Auslenkungs-Kurven verifiziert wurde. Diese Abhängigkeit des Widerstandes von der Auslenkung der Au-Brücken gliedert sich grob in drei Bereiche. Zu Beginn der Auslenkung steigt der Brückenwiderstand nicht meßbar an. Dieser Bereich erstreckt sich dabei je nach untersuchter Brücke über Werte von 10 bis 200  $\mu\text{m}$ . Im daran anschließenden Bereich bis zu Auslenkungen von 5  $\mu\text{m}$  erfolgt eine lineare Zunahme des Widerstandes. Daran anschließend steigt der Widerstand exponentiell bis zum Bruch der Brücken, der dann innerhalb weniger nm zusätzlicher Auslenkung erfolgt.

Neben den beschriebenen Au-Brückenstrukturen wurden Aluminium-Brückenstrukturen untersucht. Die an diesen Brücken gefundenen Widerstands-Auslenkungs-Abhängigkeiten entsprechen im wesentlichen denjenigen der an Au-Brücken gefundenen. Im Gegensatz zu MBC von Au, die sich wieder schließen ließen, indem der Piezoaktor wieder zurückgezogen wurde, ließen sich die Al-Brücken nicht wieder reproduzierbar verschließen, was vermutlich auf eine Oxidation des Al an Luft zurückzuführen ist. Die Dicke einer natürlichen Oxidschicht von Al an Luft beträgt abhängig von der Luftfeuchtigkeit zwischen 2 und 20 Monolagen. Je höher die Luftfeuchtigkeit ist, desto dicker und poröser wird die Oxidschicht. Die Bildung der Oxidschicht geschieht dabei innerhalb weniger Sekunden [64]. Aufgrund der Oxidschicht sind die MBC aus Al ungeeignet zur Kontaktierung von Clustern. Die weiteren Ergebnisse beziehen sich deshalb ausschließlich auf Au-Brückenstrukturen.

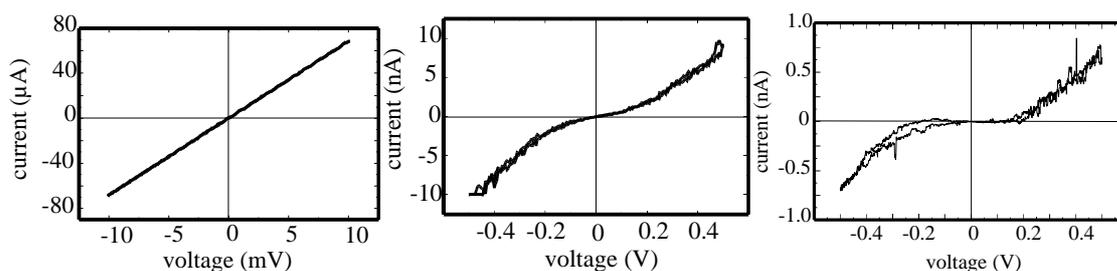


Abb. 6.27:  $I(V)$ -Kennlinien, die (a) an einer intakten Au-Brücke, (b) an einem MBC und (c) an einem MBC, in den Au<sub>55</sub>-Cluster deponiert wurden, aufgenommen wurden.

Mit dem oben beschriebenen Verfahren wurden MBC hergestellt. Abbildung 6.27 zeigt drei  $I(V)$ -Kennlinien, die an einer Au-Brückenstruktur aufgenommen wurden, wobei Abb. 6.27 (a) vor Erzeugen eines MBC aufgenommen wurde. Deutlich ist der für Metalle charakteristische Ohm'sche Verlauf in der Kennlinie zu erkennen. In Abb. 6.27 (b) ist eine Kennlinie des MBC gezeigt, bevor Cluster adsorbiert wurden. Der Kennlinienverlauf zeigt

den für Tunnelkennlinien charakteristischen Verlauf mit einem linearen Anstieg des Stromes um 0 V herum und einem nichtlinearen Verlauf für höhere Spannungen, der in der gezeigten I(V)-Kennlinie schon bei etwa 0,2 V beginnt. Im Vergleich zur Kennlinie, die an einer intakten Au-Brücke aufgenommen wurde [Abb. 6.27 (a)], zeigt die am MBC aufgenommene Kennlinie einen deutlich unruhigeren Verlauf mit teilweise erheblichen Stromschwankungen, die auf eine erhöhte Diffusion der Au-Atome innerhalb des MBC hinweisen kann, was auch an Au-Spitzen für die Feldionenmikroskopie (*Field Ion Microscopy*, FIM) nachgewiesen werden konnte [65]. Wie beim FIM haben die Kräfte auf die Au-Atome, die zu einer erhöhten Mobilität der Atome führen, ihre Ursache in den angelegten elektrischen Feldern. Darüber hinaus existieren starke Adhäsionskräfte zwischen den beiden Elektroden, die aber bisher nur über wenige nm nachgewiesen werden konnten [66]. Die Instabilitäten an den Bruchkanten sind bei einigen Brücken so ausgeprägt, daß die Brücke durch Verkleinern der Auslenkung des Piezostellgliedes nicht wieder geschlossen werden konnten. Die Effekte treten umso deutlicher zu tage, je geringer die Filmdicke der verwendeten Proben ist. Die Stabilität des Tunnelkontaktes wurde bestimmt, indem dieser bei einer festen Spannung zwischen den Elektroden eingestellt und der zeitliche Verlauf des resultierenden Tunnelstromes gemessen wurde. Es wurde gefunden, daß die Rißbreite während eines Zeitraumes von 30 s nur um wenige Å ansteigt.

Desweiteren wurde verifiziert, daß sich die erzeugten MBC und damit die erzeugten Tunnelkontakte durch eine Verringerung der Auslenkung der Probe wieder schließen lassen, wodurch dann elektronische Transportmessungen an nur wenigen Clustern möglich werden.

Abbildung 6.27 (c) zeigt eine I(V)-Kennlinie eines MBC, in den Au<sub>55</sub>-Cluster aus einer Lösung adsorbiert wurden [27]. Bei dieser Vorgehensweise zeigte sich, daß die durchtrennten Brücken durch das Aufbringen von nur wenigen ng Clustermaterial undefiniert mechanisch belastet werden. Dies konnte sich bis zur Zerstörung eines zuvor intakten MBC auswirken, d.h. die Brücken ließen sich durch Verkleinern der Auslenkung des Piezostellgliedes nicht wieder schließen. Deshalb wurde dazu übergegangen, die Cluster auf den Brücken zu deponieren, bevor diese gebrochen wurden bzw. nachdem sie wieder entlastet worden waren.

Die in Abb. 6.27 (c) gezeigte I(V)-Kennlinie zeigt einen für SET-Kennlinien typischen Verlauf mit Coulomb-Blockade-Bereich, quadratischem Verlauf für kleine Spannungen und linearem Verlauf für höhere Spannungen. Der Coulomb-Blockade-Bereich erstreckt sich über 0,4 V. Die Variationen im Strom sind auf Umlagerungen der Cluster im MBC zurückzuführen, die einerseits durch mechanische Instabilitäten des Meßaufbaus und andererseits durch Migration der Cluster durch das angelegte elektrische Feld verursacht sein können.

Aus der Breite des Blockadebereiches ergibt sich eine Gesamtkapazität von 0,2 aF. In der Kennlinie ist keine Coulomb *staircase* zu beobachten, da es sich aufgrund der geometrischen Anordnung der Elektroden und der dazwischen adsorbierten Cluster um eine symmetrische Anordnung handelt, d.h. die RC-Glieder der Tunnelkontakte sind alle ungefähr gleich. Im Rahmen der semiklassischen Theorie können daher keine Stufen beobachtet werden [26].

#### 6.4 Aufbau eines Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskopes

Da bei Raumtemperatur die Cluster aufgrund Ihrer thermischen Bewegung nur schwer spektroskopische Untersuchungen zugänglich sind, wurden spektroskopische Messungen bei tiefen Temperaturen durchgeführt. Hierzu wurde eigens für diese Zwecke ein Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskop (*Low Temperature STM, LT-STM*) konstruiert.

Aufgrund der mangelhaften Leistungsfähigkeit der kommerziellen STM-Systeme bezüglich der Spektroskopie wurde im Rahmen dieses Teilprojektes ein modulares LT-STM aufgebaut. Dieses wurde so konzipiert, daß es auch STM/STS-Experimente bei starken Magnetfeldern ermöglicht, d.h. es wurden ausschließlich unmagnetische Materialien verwendet. Die einzelnen Komponenten werden im folgenden näher beschrieben. Abbildung 6.28 zeigt ein Foto der gesamten Tieftemperatur-Apparatur.

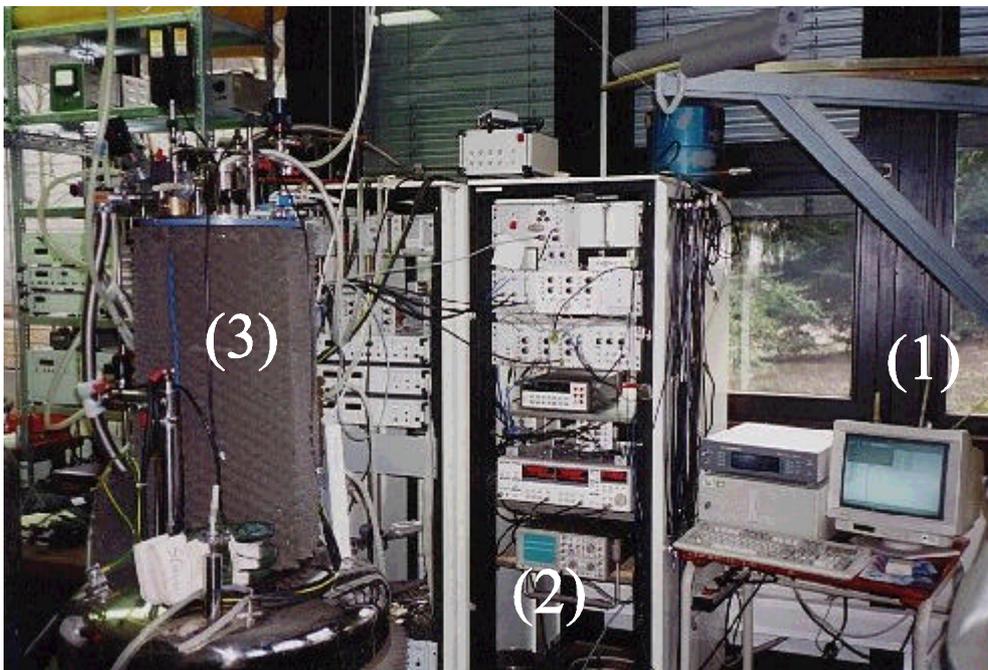


Abb. 6.28: Gesamtansicht des Tieftemperatur-Meßplatzes. Rechts im Bild ist der Meßcomputer (2), in der Mitte die Steuerungselektronik (3) und links der Kryostat mit supraleitendem Magneten (1).

Die eigentliche mechanische Rastereinheit ist bei einem STM sehr klein, so daß der Kryostat als *top-loading*-System betrieben wird. Der Kryostat läßt sich sowohl als Bad- als auch als Durchflußkryostat betreiben. Als Badkryostat können durch Abpumpen des LHe Proben Temperaturen bis 1,4 K bis 300 K erreicht werden. Für den Temperaturbereich von 4,2 K bis 300 K wird der Kryostat als Durchflußkryostat betrieben. Es ist auch möglich den Probenraum des Kryostaten abzupumpen, so daß ein moderates Vakuum ( $10^{-7}$  mbar) für Versuche zur Verfügung steht. Bei dem Tieftemperatur-Meßplatz handelt es sich weitestgehend um ein kommerzielles Kryostat- und Magnetsystem, welches für diesen Aufbau speziell vom Hersteller umgebaut wurde. Der Kryostat faßt 10 l flüssiges Helium (LHe) und wird thermisch durch ein Vakuum isoliert. Zusätzlich wird der Kryostat durch ein Schild aus 12 l flüssigem Stickstoff (LN<sub>2</sub>) umgeben, um die auf das LHe-Reservoir wir-

kende Strahlungswärme zu reduzieren. Mechanische Vibrationen, die durch das Sieden des  $\text{LN}_2$  verursacht werden, werden durch das Gesamtkonzept der Meßapparatur unterdrückt.

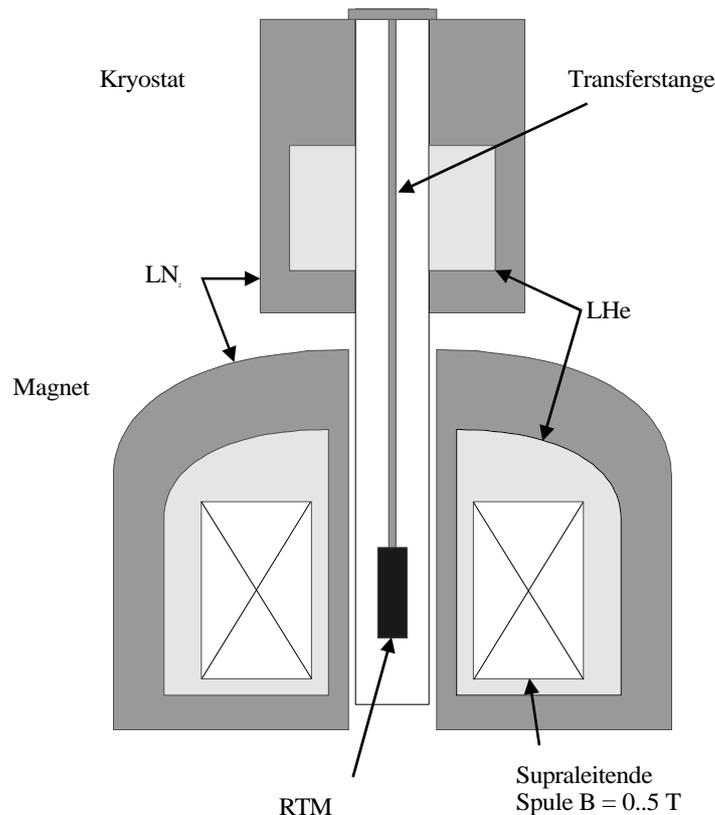


Abb. 6.29: Schematische Darstellung des supraleitenden Magneten und des Kryostaten. Der Probenraum läßt sich zusätzlich evakuieren.

Abbildung 6.29 zeigt den prinzipiellen Aufbau des supraleitenden Magneten und des Kryostaten. Beide Komponenten sind unabhängig voneinander zu betreiben und lassen sich durch einfache Demontage vollkommen voneinander trennen. Dieses ermöglicht den Einsatz für verschiedene Anwendungen. Der supraleitende Magnet ist ein Magnet, der üblicherweise für NMR-Messungen (*Nuclear Magnetic Resonance*) verwendet wird. Er hat eine 123 mm Bohrung, in der Magnetfelder bis zu 5 T mit einer Homogenität von 0,1 % generiert werden können.

Bei der Konstruktion eines LT-STM gibt es die prinzipielle Schwierigkeit, einerseits eine gute thermische Ankopplung an ein Kältebad zu gewährleisten, andererseits das STM mechanisch zur Vibrationsisolation vom Kryostaten, d.h. dem Kältebad zu entkoppeln. Eine effiziente Ankopplung im Vakuum wird nur durch direkten mechanischen Kontakt mit dem Kryostaten erreicht. Um dieses zu vermeiden, wird das LT-STM durch Austauschgas (He) gekühlt. Zur Vermeidung von Gasentladungen bei hohen elektrischen Spannungen (bis zu 500 V) ist es erforderlich den He-Druck unter ca.  $5 \times 10^{-3}$  mbar zu halten. Dies entspricht bei 4,2 K einer mittleren freien Weglänge eines Moleküls bzw. Atoms von 500 Å. Andernfalls kommt es durch Ionisation des He zu einer Gasentladung.

Das LT-STM ist an vier Kupfer-Beryllium-Federn (CuBe) an einem Kupferblock am Ende einer Transferstange montiert. Dieser wird durch weitere CuBe-Federn mechanisch

im Kryostaten fixiert und thermisch an das Kältebad angekoppelt. Mit deren Hilfe wird das LT-STM in den Probenraum eingeführt. Am anderen Ende der Transferstange befindet sich ein Deckel, der den Probenraum vakuumdicht verschließt. In diesem Deckel befinden sich die elektrischen Durchführungen zum Betrieb des STM. Die Federn bilden mit der Masse  $m$  des LT-STM (ca. 280 g) ein elastisches Pendel, welches durch Vibrationen in der Kammer zu erzwungenen Schwingungen angeregt wird. Eine Feder isoliert im wesentlichen Frequenzen, die höher als ihre vertikale Resonanzfrequenz  $f_{vR}$  sind. Die Frequenz errechnet sich aus der Federkonstante  $D$  und der Masse  $m$ :

$$f_{vR} = \frac{1}{2p} \sqrt{\frac{D}{m}} = \frac{1}{2p} \sqrt{\frac{g}{z}}. \quad (6.11)$$

Hierbei ist  $z = mg/D$  die Auslenkung der Feder. Eine kleine Resonanzfrequenz wird durch eine große Auslenkung der Feder durch die Masse des STM ermöglicht. Für das aufgebaute System ergibt sich für eine Auslenkung von  $z=3$  cm eine vertikale Resonanzfrequenz von 2,9 Hz. Die horizontale Auslenkung des STM kann aufgrund der Anordnung der Federn vernachlässigt werden. Im einfachsten Fall kann das STM als Pendel beschrieben werden. Die Pendellänge  $l = 12$  cm ist hierbei der Abstand des Massenschwerpunktes des STM zum haltenden Kupferblock. Hieraus ergibt sich folgende horizontale Resonanzfrequenz:

$$f_{hR} = \frac{1}{2p} \sqrt{\frac{g}{l}} \approx 1,1 \text{ Hz}. \quad (6.12)$$

Da letztendlich die Vibrationsisolation durch die Federn nie ideal ist, hängt der Einfluß der verbleibenden Vibration nur von der mechanischen Stabilität des STM ab. Der Probenraum hat einen Durchmesser von 75 mm und ist über eine Transferstange zugänglich. Das STM wird von oben an einer Transferstange in den Kryostaten eingeführt, so daß das STM sich im Zentrum der supraleitenden Spule befindet, was erst ein hinreichend homogenes Magnetfeld gewährleistet.

Im folgenden wird das im Rahmen dieses Teilprojekts aufgebaute LT-STM detailliert beschrieben und insbesondere auf die für die Aufnahme von  $I(V)$ -Kennlinien wichtigen Spezifikationen eingegangen.

Der mechanische Aufbau ist in Abb. 6.30 dargestellt. Der Grundkörper besteht aus Macor [67]. Diese Keramik hat sehr gute mechanische, thermische und chemische Eigenschaften und ist dadurch für Anwendung für STM prädestiniert. Darüber hinaus läßt sich Macor im Gegensatz zu vielen anderen Keramiken mit konventionellen Werkzeugen und Maschinen bearbeiten.

Die elektrische Kontaktierung erfolgt über ein auf Teflon basierendes Stecksystem. Dieses zeichnet sich durch seinen hohen Isolationswiderstand und sehr gute Tieftemperaturtauglichkeit aus. Es läßt sich ebenfalls ohne Vorbehalte im UHV verwenden. Die elektrischen Zuleitungen bestehen aus Manganin, welches sich durch seine geringe spezifische Wärmeleitfähigkeit auszeichnet, oder, falls eine gute elektrische Leitfähigkeit benötigt

wird, aus Kupfer. Zur elektrostatischen Abschirmung wird ein hochelastisches CuBe-Geflecht [2] verwendet. Die Meßleitungen für den Tunnelstrom und Tunnelspannung verfügen über eine zusätzliche Abschirmung, da diese bei STS-Messungen am empfindlichsten auf Streukapazitäten reagieren. Nach dem Einbau des STM befindet sich die Probe in horizontaler Position. Das Feld des supraleitenden Magneten steht bei diesem Aufbau senkrecht zur Probenoberfläche. Der Probenhalter ist aus einem CuBe-Blech gefertigt und am Ende eines Linearantriebs [69] aufgeklebt. Zwei Federn klemmen ein Probenblech, auf welchem die Probe mit Leitsilber fixiert wird, an den Probenhalter und kontaktieren diesen elektrisch. In diesem Aufbau ist eine "4-Punkt-Messung" vorgesehen. Dieses erweitert die Untersuchungsmöglichkeiten erheblich. Eine zusätzlich vorgesehene Probenheizung würde eine sehr schnelle kontrollierte Temperatureinstellung an der Probe erlauben, ist jedoch noch nicht im Meßaufbau implementiert. Die Temperatur wird mit einem kalibrierten PT100-Widerstand [70] gemessen. Dieser befindet sich nahe der Probe und befindet sich im thermischen Kontakt mit dem STM-Macor-Körper. Die Temperatur wird durch eine "4-Punkt-Messung" des Widerstandes gemessen und anhand einer Kalibrierkurve ermittelt.

Das Design des STM wird durch die Funktionsweise der Grobannäherung bestimmt, da bei tiefen Temperaturen konventionelle Antriebsmechanismen (z.B. Elektromotoren) versagen. Mit Hilfe des Grobantriebs läßt sich die Probe bis auf einige nm in kontrollierter Weise an die Spitze annähern. Dieses ist insbesondere für den Einsatz bei tiefen Temperaturen entscheidend, da der Kryostat über kein Fenster zur Sichtkontrolle zum STM verfügt. Zusätzlich erzeugen thermische Kontraktionen beim Abkühlvorgang große Abstandsänderungen. Der Grobannäherungs-Mechanismus muß die Probe mehrere hundert  $\mu\text{m}$  an die Spitze annähern können. Er stellt auch zumeist die kritische mechanische Verbindung zwischen Probe und Spitze dar. Diese mechanische Verbindung zwischen Probe und Spitze) soll möglichst starr sein. Dieses wird begünstigt durch einen kompakten Aufbau mit möglichst kleinen äußeren Abmessungen.

In der Literatur sind unterschiedliche Designs für LT-STM beschrieben [71-90]. Meistens werden externe elektrische Schrittmotoren verwendet, welche eine Bewegung durch mechanische Durchführungen umsetzen. Zusätzlich müssen bei solchen Motoren, Präzisionsgetriebe, Differentialfeder und Feingewindeschrauben zur Übersetzung von Schrittweiten  $< 1 \mu\text{m}$  eingesetzt werden. Piezogetriebene Motoren hingegen ermöglichen direkt solche Schrittweiten. Jene verwenden im wesentlichen dasselbe Prinzip, welches in Abb. 6.30 skizziert ist.

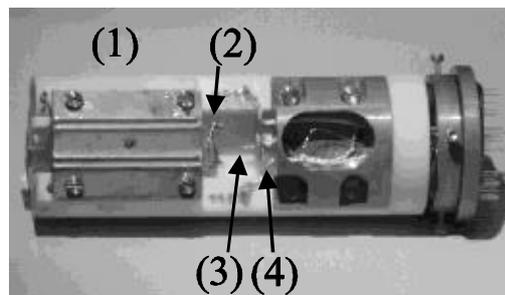


Abb. 6.30: Foto des LT-STM. Links ist der Piezo-Schrittmotor (1) mit Probe (2) und rechts die Spitze (3) mit zum Teil verdecktem Rasterpiezo (4) zu sehen.

Als piezoelektrisches Stellglied wurde ein segmentierter Röhrenpiezo [91,92] verwendet. Die Einheit aus Tunnelspitze und piezoelektrischem Stellglied wird als *Scanner* bezeichnet [91]. Ein Röhren-*Scanner* hat einige Vorteile gegenüber einem Dreibein-*Scanner* in der höchstauflösenden Rastertunnelmikroskopie. Zum einen hat eine solche Rastereinheit bei gleichen Rasterbereichen eine höhere Resonanzfrequenz, zum anderen gestaltet sich der mechanische Aufbau leichter. Aufgrund der geforderten Kompaktheit des LT-STM ist ein bipolarer Röhren-*Scanner* gegenüber einem Dreibein-*Scanner* oder einem Bimorph-*Scanner* vorzuziehen. Die Einstellung der Position der Spitze bezüglich der Probenoberfläche erfordert im allgemeinen eine Steuerung von sechs Freiheitsgraden.

Dabei ist insbesondere die Genauigkeit der Feinsteuerung ein Gütekriterium für das Auflösungsvermögen des Mikroskops. Röhren-*Scanner* zur Feinbewegung der Spitze zeichnen sich durch gute mechanische Steifheit aus [73,91]. Mit einer speziellen Elektrodenkonfiguration erlaubt ein einziger *Scanner* die Bewegung mit drei Freiheitsgraden. Solche röhrenförmige Aktoren haben eine geringe Hysterese [92] und außerdem eine höhere Resonanzfrequenz als ein Dreibein-*Scanner* entsprechender geometrischer Abmessung. Die relative Position der Spitze und der Probe sollte sich nach Einstellen des Tunnelstromes während eines Tunnelexperiments im Idealfall nicht wesentlich verändern. Andernfalls driftet die Abbildung oder wird in Driftrichtung verzerrt. Dieses ist besonders problematisch, wenn langsam kleine Oberflächenbereiche mit atomarer Auflösung abgebildet werden. Der Hauptanteil der Drift wird durch langsame Temperaturveränderungen am STM hervorgerufen. Aus diesem Grunde ist es zweckmäßig, für den Aufbau des STM Materialien zu verwenden, die den gleichen Temperatúrausdehnungskoeffizienten besitzen wie das *Scanner*-Material. Da das STM für den Betrieb in tiefen Temperaturen vorgesehen ist, wurden als *Scanner*-Material segmentierte Röhrenpiezos aus EBL #4 von Staveley Sensors [93] verwendet. Der thermische Ausdehnungskoeffizient beträgt  $7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  und ähnelt dem von Macor mit  $9,4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Um bei einer Temperaturänderung  $\delta T/\delta t = 0,1 \text{ K/h}$  eine Stabilität von 1 pm während einer mehrminütigen Abbildung zu gewährleisten, ist es erforderlich, daß der Unterschied des Temperaturkoeffizienten zwischen Spitze und der Probe  $\Delta\alpha \leq 10^{-8} \text{ K}^{-1}$  ist [71].

Eine weitere Ursache für die Drift ist die Temperaturabhängigkeit der piezoelektrischen Konstanten [71]. Typische Werte sind hierfür  $(\delta d_{31}/d_{31}) \delta T = 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ . Bei angenommenen  $\Delta z = 100 \text{ nm}$  ergibt sich hieraus  $\delta x/\delta T = 0,1 \text{ nmK}^{-1}$ . Die hierdurch verursachte Drift ist zwar spannungsabhängig, bleibt jedoch vernachlässigbar gegenüber der oben beschriebenen Driftursache. Bei Verwendung eines bipolar angesteuerten Röhren-*Scanners* erhält man den Rasterbereich für die z-Auslenkung [28]

$$\Delta z = d_{31} U_z \frac{L}{h}. \quad (6.13)$$

Hierbei sind  $d_{31} = -95 \cdot 10^{-12} \text{ m/V}$  die piezoelektrische Ladungskonstante,  $U_z$  die Spannung an der z-Elektrode,  $L$  die Länge des Röhrenpiezos und  $h$  seine Wandstärke. Die x- und y-Auslenkungen errechnen sich folgendermaßen:

$$\Delta x = \Delta y = U_z \frac{2\sqrt{2}d_{31}U_{x,y}L^2}{pDh}. \quad (6.14)$$

Hierbei sind  $U_{x,y}$  die Spannung an der x- bzw. y-Elektrode und  $D$  der Durchmesser des Röhrenpiezos. Die Resonanzfrequenz  $f_{\text{res}}$  eines belasteten Röhrenpiezos läßt sich abschätzen durch [95]:

$$f_{\text{res}} = \frac{1}{2p} \sqrt{\frac{3,2E\rho(r_o^4 - r_i^4)}{4L^3\rho[(r_o^2 - r_i^2)Lr0,257 + M]}}. \quad (6.15)$$

Hierbei ist  $E = 5,5 \cdot 10^{10} \text{ Nm}^{-2}$  der Young'sche Modul des piezoelektrischen Materials,  $r_i$  der Innenradius,  $r_o$  der Außenradius des Röhrenpiezos,  $\rho = 7,6 \times 10^3 \text{ kgm}^{-3}$  die Dichte und  $M$  eine punktförmige Masse am freien Ende des Röhrenpiezos. Die Resonanzfrequenz des Röhrenpiezos sollte möglichst hoch sein.

Zuerst werden die Ni-Elektroden des Röhrenpiezos an den Enden entfernt. Dieses verhindert einen Streßaufbau in dem eingeklebten Bereich und einen Funkenüberschlag zwischen der Hochspannung der z-Elektrode und der Abschirmung des Spitzenhalters beim Anlegen einer Spannung zum Betrieb. Ebenfalls wird dadurch ein kapazitives Übersprechen der Signale der einzelnen Elektroden verhindert. Danach werden die Elektroden mit dünnem Kupferdraht durch Lötung kontaktiert. Der Spitzenhalter besteht aus Macor und einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Röhrchen und die Abschirmung auf dem Spitzenhalter aus einer metallisierten Schicht [96]. Die restlichen Klebearbeiten werden mit einem Epoxid-Kleber [97] durchgeführt. Die elektrische Kontaktierung erfolgt durch Lötung. Das Gesamtgewicht des Spitzenhalters beträgt 25 mg. Dies ist ausreichend leicht, um eine Resonanzfrequenz des *Scanners* von über 20 kHz zu gewährleisten.

Im weiteren werden die für den Betrieb des LT-STM erforderlichen elektronischen Komponenten beschrieben. Diese wurden eigens für die im Rahmen dieses Teilprojektes erforderlichen spektroskopischen Untersuchungen entwickelt. Der benutzte Regelkreis ist analog aufgebaut. Er ist sowohl linear als auch logarithmisch zu betreiben und zeichnet sich durch seine enorme elektronische Driftstabilität und geringes Rauschen aus. Das effektive Signal-zu-Rausch-Verhältnis beträgt über 120 dB über das gesamte System wirkend, wenn alle Komponenten aktiv sind. Detaillierte Informationen zu den elektronischen Komponenten sind in [98,99] zu finden.

Der in dem hier verwendeten Mikroskop eingesetzte Schrittmotor (*Walker*) hat sich sowohl unter Umgebungsbedingungen wie auch im Hochvakuum als äußerst zuverlässig erwiesen. Auch bei tiefen Temperaturen hat er seine volle Funktionsfähigkeit unter Beweis gestellt [69]. Sechs Scherpiezostapel spannen einen polierten Sapphirstab ein. Die Scherpiezos werden einzeln nacheinander in eine Richtung ausgelenkt. Bei der Bewegung eines Scherpiezos halten die übrigen den Stab fest und das bewegte Scherpiezo gleitet auf der Oberfläche des Stabes entlang. Anschließend werden alle Scherpiezos gemeinsam in die Ausgangslage zurückgeführt und der Sapphirstab einen Schritt weit bewegt. Jeder Piezostapel besteht aus je vier Scherpiezos, die bei Anlegen einer Spannung eine

Scherbewegung ausführen. Auf diesen Stapel ist ein  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Plättchen geklebt, welches einen guten Kontakt zum Sapphirstab sicherstellt. Vier der Piezostapel sind direkt auf den STM-Körper geklebt, die beiden übrigen sind auf einem separaten Stück Macor befestigt, welches von einem Molybdänblech über eine Rubinkugel auf den Sapphirstab gepreßt wird. Somit wird eine gleichmäßige Verteilung des Anpreßdrucks auf alle sechs Piezostapel ermöglicht. Die Steuerspannung für die Scherpiezos wird aus dem Gebrauchsnetz gewonnen. Dazu wird beim Maximum einer Sinushalbwellen für jedes der sechs Scherpiezostapel im zeitlichen Abstand von 0,3 ms ein schneller elektronischer Schalter geschlossen und so nacheinander an alle Piezos die sinusförmige Spitzenspannung von ca. 325 V angelegt. Mit der abfallenden Flanke der sinusförmigen Spannung wird dann der Motor bewegt, bis (nahe) beim Nulldurchgang der Spannung die Schalter wieder öffnen und der Sapphirstab positionsfest gehalten wird.

Für den Grobannäherungsmechanismus wurden zwei Arten der Schrittmotor-Steuerung aufgebaut. Die erste ist eine Steuerung [100], die eine bzw. zwei Schrittweiten bei einer festen Schrittfrequenz von 50 Hz erlaubt. Die zweite ermöglicht höher Schrittfrequenzen bis ca. 5 kHz [99].

Die für spektroskopische Untersuchungen erforderliche Empfindlichkeit für den zu detektierenden Tunnelstrom, der typischerweise im Bereich von 5 pA - 2 nA beträgt, wird durch einen eigens aufgebauten Vorverstärker ermöglicht. Hierfür wird ein rauscharmer Operationsverstärker mit einem FET-Eingang (OPA627 von Burr Brown) verwendet. Die Rückkopplung erfolgt über einem rauscharmen tieftemperaturtauglichen Widerstand ( $R = 100 \text{ M}\Omega$ ). Dieser Vorverstärker (IV-Konverter) hat so einen Rauschpegel von maximal 1 mV bei einer Bandbreite von 10 kHz. Der IV-Konverter befindet sich außerhalb des Kryostaten direkt an der Durchführung. Die empfindlichen Signalleitungen haben eine Gesamtlänge von ca. 90 cm. Es ist vorgesehen den IV-Konverter in den Kryostaten einzubauen, da der Operationsverstärker mit einem FET-Eingang bei tieferen Temperaturen ein geringeres Rauschspektrum hat und außerdem das thermische Rauschen des Rückkopplungswiderstandes reduziert wird.

Die Tunnelspannung wird durch einen Computer in einem Spannungsbereich von  $\pm 10 \text{ V}$  digital gesteuert. Zusätzlich besteht die Möglichkeit über einen Spannungsteiler die Tunnelspannung im Verhältnis 1:10 bzw. 1:100 zu verkleinern. Dadurch wird der Einfluß der durch den Computer verursachten Störsignale im selben Verhältnis reduziert.

Die Datenerfassung zur Generierung der Spannungsrampen zur Steuerung des *Scanners* und zum Akquirieren der topographischen Daten erfolgte mit einem in Zusammenarbeit mit der KFA-Jülich entwickelten Software [101]. Diese wurde durch eigene Programmroutinen für das aufgebaute STM angepaßt und bezüglich der Grobannäherung und Spektroskopie ergänzt.

Im folgenden wird das enorme Potential des im Rahmen dieses Teilprojektes aufgebauten LT-STM an Hand geeigneter Kalibrierproben wie HOPG demonstriert. Außerdem wird eine  $I(V)$ -Kennlinie einer bei tiefen Temperaturen supraleitenden  $\text{NbSe}_2$ -Probe gezeigt, wobei die Energielücke von ca. 1 meV im supraleitenden Zustand deutlich aufgelöst wurde. Seit den ersten STM-Untersuchungen an HOPG [102] hat sich dieses Material einerseits als atomarer Kalibrierstandard für STM, andererseits auch als Substrat für

deponierte Atome und Moleküle durchgesetzt. Auf atomarer Skala wurde der Scanner mit HOPG (Gitterkonstanten:  $a_0 = 2,46 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 6,7 \text{ \AA}$ ) kalibriert. Die HOPG-Proben werden mit der konventionellen Klebestreifenmethode präpariert. Die Messung wurden bei 4,2 K durchgeführt. Abbildung 6.31 zeigt typische, mit dem oben beschriebenen LT-STM aufgenommene Topographien von HOPG, wobei deutlich die hexagonale Anordnung der Atome auf der Oberfläche zu erkennen ist.

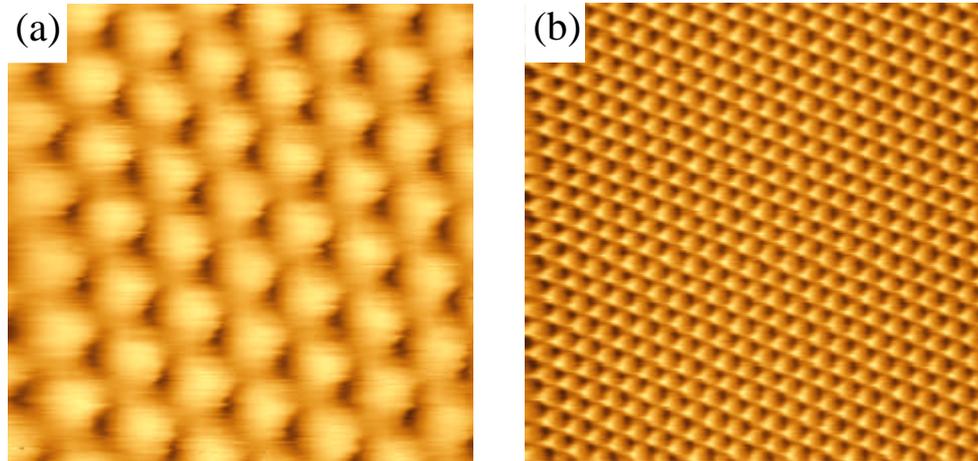


Abb. 6.31: STM-Bild von HOPG bei 4,2 K. Die Bildgrößen sind (a) 1,6 nm x 1,6 nm,  $U = -0,5 \text{ V}$ ,  $I = 0,1 \text{ nA}$  und (b) 4,9 nm x 4,9 nm  $U = 20 \text{ mV}$ ,  $I = 0,2 \text{ nA}$ . Die Korrugation beträgt (a)  $0,3 \text{ \AA}$  und (b)  $1 \text{ \AA}$ .

Der verwendete *Scanner* hat einen Rasterbereich von ca.  $2 \text{ \mu m}$  bei Raumtemperatur. Bei 4,2 K reduziert sich der Rasterbereich um Faktor 6. Die Sensitivität beträgt bei Raumtemperatur  $4,0 \text{ nm/V}$  und reduziert sich bei 4,2 K auf  $0,8 \text{ nm/V}$ . Dieses stimmt mit den zuvor rechnerisch erwarteten Werten überein.

Zur Überprüfung der spektroskopischen Empfindlichkeit wird die Energielücke des supraleitenden  $\text{NbSe}_2$  bei 2,6 K (vgl. Abb. 6.32) betrachtet. Der gemessene Wert von ungefähr  $\Delta E = 1 \text{ meV}$  ist in guter Übereinstimmung mit den Literaturwerten [103,104]. Es ist zu bemerken, daß keine signifikanten Thermospannungen zu beobachten sind, was sich in einer horizontalen Verschiebung der  $I(V)$ -Kennlinie zeigen würde.

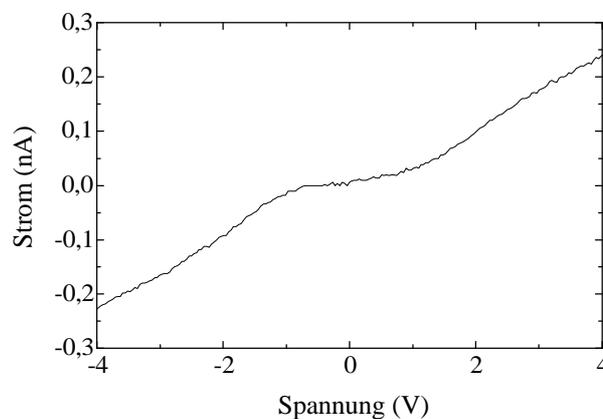


Abb. 6.32:  $I(V)$ -Kennlinie auf  $\text{NbSe}_2$  bei 2,6 K. Die Energielücke hat einen Wert von  $1 \text{ meV}$ .

## 6.5 Elektronische Eigenschaften von Au<sub>55</sub>-Clustern bei tiefen Temperaturen

Im folgenden Abschnitt werden spektroskopische Untersuchungen an Au<sub>55</sub>-Clustern mittels des in Abschn. 6.4 vorgestellten LT-STM präsentiert. Die Versuche wurden auf Substraten, wie HOPG und Au, durchgeführt. Bei tiefen Temperaturen sind die STM-Untersuchungen an diesen Proben aufgrund der deutlich geringeren Mobilität der Cluster auf dem Substrat erheblich einfacher als bei Raumtemperatur, da ihre thermische Bewegung eingefroren wird.

Die untersuchten Cluster wurden auf zweierlei Weise auf die Substrate adsorbiert. Zum einen wurden sie mittels *Spin-off*-Technik auf HOPG aufgebracht, um eine Agglomeration der Cluster beim Adsorbieren zu unterdrücken [105]. Zum anderen wurden die Cluster im Rahmen einer Kooperation (TP XXX) durch Elektrophorese als Monolage auf einen flammgetemperten Au-Film aufgebracht [106]. Abbildung 6.32 zeigt ein STM-Bild von auf HOPG adsorbierten Clustern bei 4,2 K. Die Oberfläche zeigt, ähnlich wie in Abschn. 6.1 und 6.2 beschrieben, keinerlei Ordnung der Cluster. Es gibt Bereiche, in denen die Cluster größere Agglomerate mit einem Durchmesser von bis zu 30 nm und einer Höhe von 2 - 80 nm zeigen.

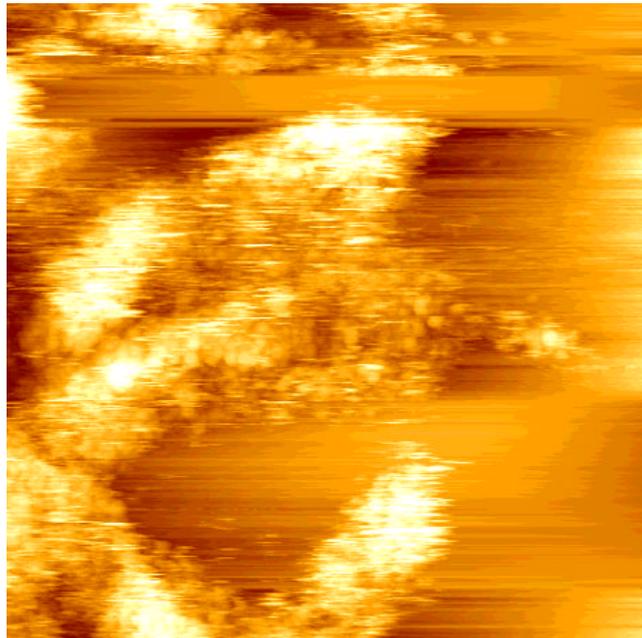


Abb. 6.32: STM-Bild von Au<sub>55</sub> auf HOPG bei 4,2 K. Die Bildgröße ist 195 nm x 195 nm. Die Tunnelparameter sind  $U = -2$  V und  $I = 50$  pA. Die Korrugation beträgt 130 nm.

Auch bei tiefen Temperaturen zeigen die Cluster eine starke Tendenz, an der Spitze zu adsorbieren oder verschoben zu werden (vgl. Abb. 6.32, oben), da sie an das Substrat nur über van der Waals-Kräfte gebunden sind. Dieses wird durch die hohen wirkenden elektrostatischen Kräfte zwischen Probe und Spitze beim normalen Betrieb eines STM begünstigt [106-113]. STM-Bilder, die an mittels *Spin-off*-Technik auf HOPG adsorbierten

Clustern aufgenommen wurden, zeigen eine erheblich bessere Auflösung als die in Abschn. 6.1 und 6.2 gezeigten Daten, d. h. es konnten vermutlich Details der Ligandenhülle abgebildet werden. Die mitunter hohe Auflösung kann einerseits an den verwendeten Tunnelspitzen liegen, andererseits kann jedoch auch die Art der Präparation zu möglichen Unterschieden in den Morphologien der Filme führen, die eine geringe Höhendynamik haben können und dadurch eine bessere Auflösung gestatten können. Zum Vergleich der durch verschiedene Präparationsverfahren hergestellten Oberflächen-Morphologien ist in Abb. 6.33 eine Agglomeration von Clustern gezeigt. Die typischen Strukturgrößen sind 2 - 4 nm. Dieses deckt sich mit den in Abschn. 6.1 und 6.2 beschriebenen Befunden.

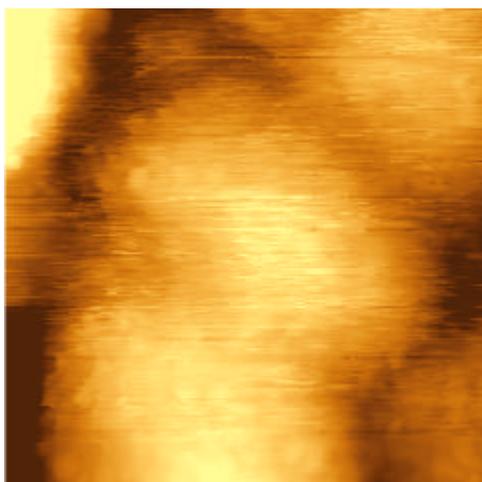


Abb. 6.33: STM-Bild von  $Au_{55}$  auf HOPG bei 4,2 K. Die Bildgröße ist 7,3 nm x 7,3 nm. Die Tunnelparameter sind  $U = -2$  V und  $I = 50$  pA. Die Korrgation beträgt 2,7 nm.

Eine Feinstruktur innerhalb der Cluster, welche Rückschlüsse auf die Struktur [114, 115] und Anordnung der Liganden [20] geben könnte, ist selten zu beobachten (Abb. 6.34). Es sind zwar zahlreiche Feinstrukturen sichtbar, jedoch lassen diese keine eindeutigen Rückschlüsse auf eine Struktur der Liganden zu. Solche molekularen Abbildungen sind aus LT-STM Experimenten an Fullerenen [116] und theoretischen Berechnungen [117] bekannt.

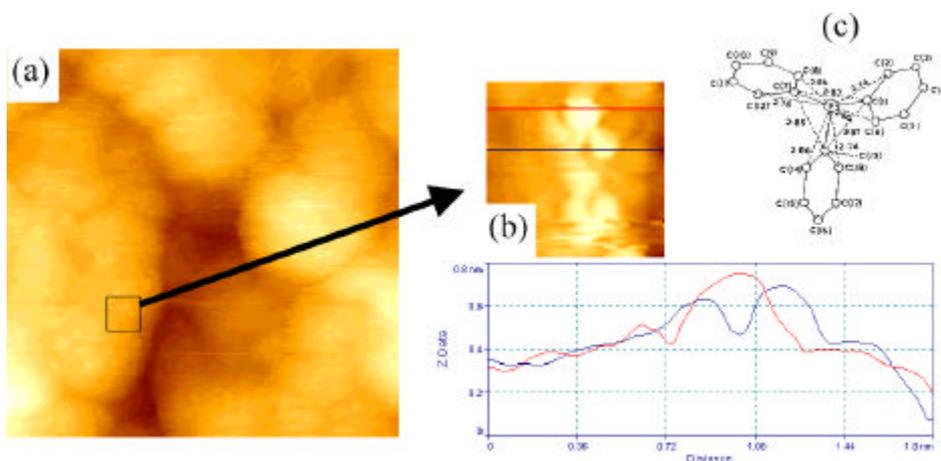


Abb. 6.34: STM-Bild von  $Au_{55}$  auf HOPG bei 4,2 K. Die Bildgrößen sind (a) 16 nm x 16 nm, ( $U = 2$  V,  $I = 100$  pA) mit einer Korrugation von 32 nm und (b) 1,8 nm x 1,8 nm. Der Ausschnitt (b) besteht aus (55 x 55) Meßwerten. In (c) ist das Strukturmodell des TriPhenylPhosphins (TPP) skizziert. Die Abstände zwischen den Korrugationsmaxima betragen ca. 5 Å.

Bei höheren Temperaturen (vgl. Abschn. 6.1 und 6.2) wurden solche Feinstrukturen nicht beobachtet, da die thermischen Vibrationen der Liganden nur bei tiefen Temperaturen einfrieren [118]. Jedoch ist das Erstarren der erwarteten Rotation der TriPhenylPhosphin-Liganden (TPP) bereits bei 4,2 K unwahrscheinlich [119,120]. Die gemessenen Daten zeigen jedoch eine gute Übereinstimmung mit dem Strukturmodell der Liganden.

Für eine quantitative Auswertung müssen weitere Experimente durchgeführt werden, wobei diese bei noch tieferen Temperaturen bis in den mK-Bereich durchgeführt werden müssen.

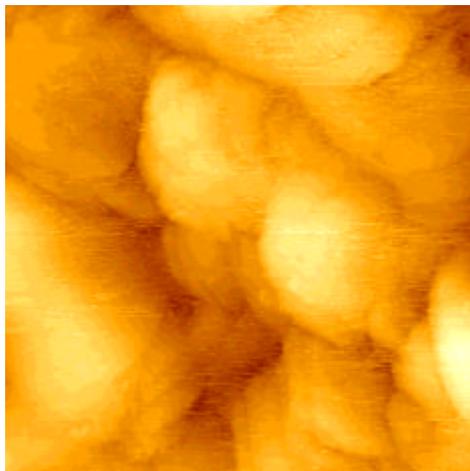


Abb. 6.35: STM-Bild einer durch Elektrophorese hergestellten  $Au_{55}$ -Monolage auf Au bei 4,2 K. Die Bildgrößen sind 160 nm x 160 nm ( $U = 2$  V,  $I = 15$  pA). Die Korrugation beträgt 2 nm.

STS-Untersuchungen an mittels Elektrophorese auf Au adsorbierten Clustern wurden mit dem LT-STM durchgeführt, wobei zunächst I(V)-Kennlinien bei 296 K aufgenommen wurden (Abb. 6.36). Die an diesen Proben gemessenen I(V)-Kennlinien zeigen, vollkommen analog zu den bei Raumtemperatur gemessenen I(V)-Kennlinien von  $Au_{55}$  auf HOPG, einen nichtlinearen Verlauf mit einem Coulomb-Blockade-Bereich und einer Coulomb *staircase*.

Dieses konnte in anderen experimentellen Befunden an ähnlichen Proben [106, U180] bestätigt werden. Die Proben wurden anschließend bei 4,2 K mittels STS-Messungen charakterisiert. In fast allen I(V)-Kennlinien zeigen sich Asymmetrien bezüglich des Nullpunktes. Darüber hinaus erscheinen die Asymmetrien bei tiefen Temperaturen deutlich ausgeprägter als bei Raumtemperatur. Eine typische auf diesen Proben aufgenommene I(V)-Kennlinie ist in Abb. 6.36 gezeigt.

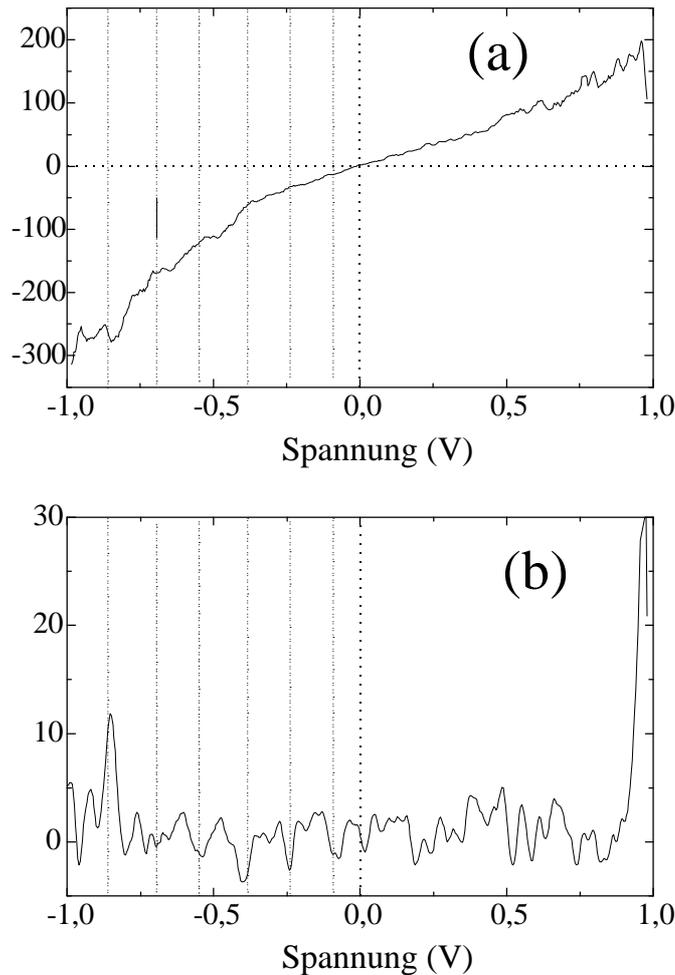


Abb. 6.36: (a)  $I(V)$ -Kennlinie und (b) mittels Lock-In-Technik gemessene  $dI/dV$ -Kurve an einer durch Elektrophorese hergestellten  $Au_{55}$ -Monolage auf Au bei 296 K.

Hierbei ist der Coulomb-Barriere-Bereich nicht so ausgeprägt wie in den in Abschn. 6.1 gezeigten Kurven. Die Ursachen hierfür können in den unterschiedlichen Ausgangsparametern und damit verbundenen geringeren Strömen als bei den bei Raumtemperatur gemessenen Kennlinien liegen. Die Kennlinie in Abb. 6.36 zeigt einem nichtlinearen Verlauf, wobei Stufenbreiten von 0,15 V im negativen Spannungsbereich zu erkennen sind. Die hieraus resultierende gesamte Kapazität beträgt 0,53 aF.

Diese Asymmetrie ist, wie auch schon in Abschn. 6.1 beschrieben, nicht im orthodoxen SET-Modell zu verstehen. Das Einführen einer zusätzlichen Randbedingung in die systembeschreibende Mastergleichung führt jedoch zu solchen Asymmetrien. (vgl. Abschn. 6.1) [44].

Verringert man die Temperatur und nimmt  $I(V)$ -Kennlinien auf, so erscheint ein deutlich ausgeprägter Coulomb-Blockade-Bereich. Abbildung 6.36 zeigt eine bei 205 K aufgenommene  $I(V)$ -Kennlinie. Der Coulomb-Blockade-Bereich ist 0,76 V und es ist eine Coulomb *staircase* mit Stufenbreiten von ca. 200 - 400 mV zu beobachten. Dieser Kennlinienverlauf deutet aufgrund des großen Coulomb-Blockade-Bereichs auf einen Mehrfach-Tunnelkontakt hin [28].

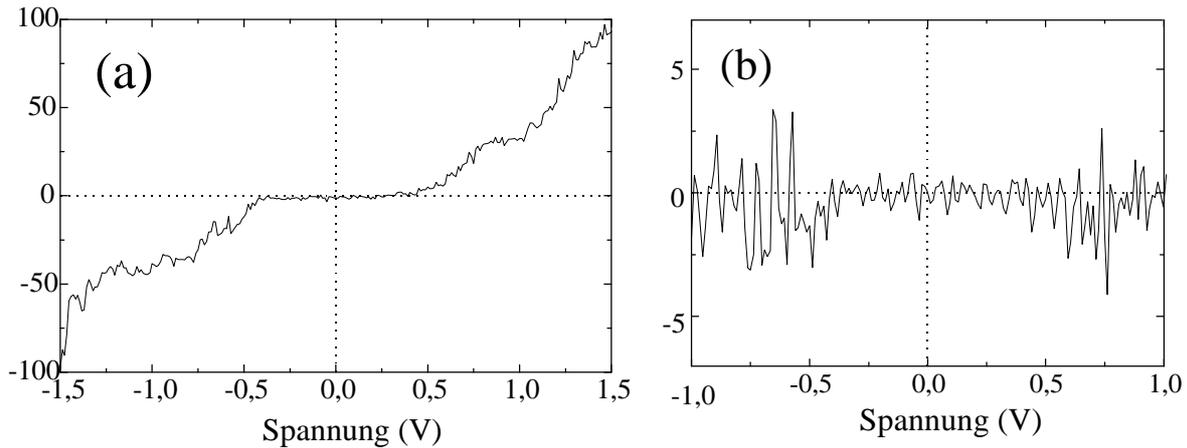


Abb. 6.37: (a)  $I(V)$ -Kennlinie und (b)  $dI/dV$ -Darstellung an einer durch Elektrophorese hergestellten  $\text{Au}_{55}$ -Monolage auf Au bei 205 K.

Eine quantitative Auswertung solcher Mehrfach-Tunnelkontakt-Systeme gestaltet sich aufgrund der unbekanntenen Anordnung der Cluster innerhalb eines solchen Systems kompliziert, wurde jedoch schon für andere Systeme durchgeführt (vgl. Abschn. 6.1). Außerhalb des Coulomb-Blockade-Bereichs zeigen sich im positiven Spannungsbereich zusätzliche Feinstrukturen [121]. Diese *Peaks* könnten erste Anzeichen für diskrete Energieniveaus sein, was weiter unten ausführlicher diskutiert wird. Das Auftreten solcher Strukturen ist in der in Abb. 6.37 (b) gezeigten numerischen Ableitung der in  $I(V)$ -Kennlinie deutlicher sichtbar. Andererseits ist bei den hier gezeigten Messungen zu beachten, daß wie in Abschn. 6.1 bereits beschrieben, bei der Messung alle Kapazitäten berücksichtigt werden. Das bedeutet jedoch, daß insbesondere auch die Selbstkapazitäten der Cluster einen Einfluß auf den gemessenen  $I(V)$ -Kennlinienverlauf haben [45]. Es ist jedoch nicht zu erwarten, daß diese Kapazitäten eine Temperaturabhängigkeit zeigen.

Im folgenden werden zur Überprüfung der Hypothese, daß ansatzweise *Quantum size*-Effekte zeigen, LT-STM-Messungen bei 4,2 K gezeigt.

Die aufgenommenen  $I(V)$ -Kennlinien [128] zeigen keinen ausgeprägten Coulomb-Blockade-Bereich, jedoch um 0 V eine verringerte Leitfähigkeit. Im Gegensatz zu den oben gezeigten  $I(V)$ -Kennlinien bei 205 K zeigt der in Abb. 6.38 (a) dargestellte  $I(V)$ -Kennlinienverlauf signifikante Unterschiede. Wie bei den an elektrophoretisch präparierten, bei 296 K gemessenen Kurven (vgl. Abb. 6.36) ist auch hier eine Steigung um 0 V zu beobachten. Darüber hinaus ist diese Kennlinie ebenfalls nichtlinear, zeigt jedoch keine Coulomb *staircase*. Es sind deutliche *Peaks* mit charakteristischen Abständen von 370 mV ( $\pm 107$  mV) zu beobachten (vgl. Tab. 6.2), welche *Peak-to-Valley*-Verhältnisse von bis zu 2,6 zeigen (vgl. Tab. 6.3).

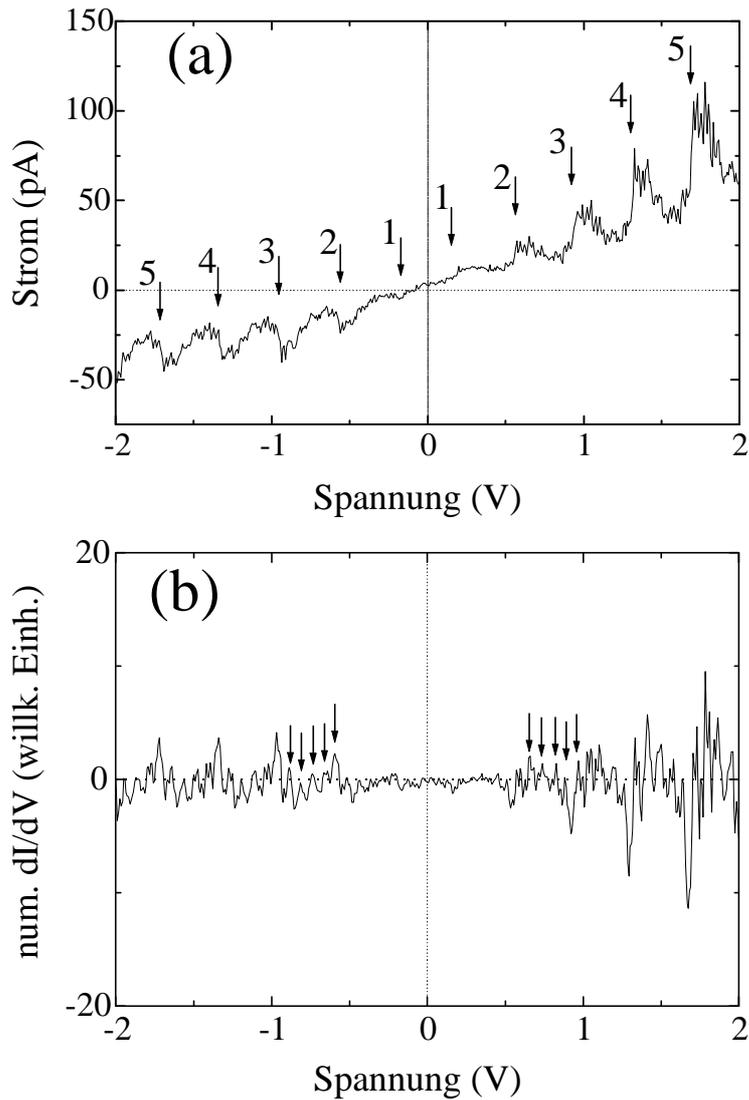


Abb. 6.38: (a)  $I(V)$ - und (b)  $dI/dV$ -Kennlinie an einer mittels Elektrophorese hergestellten  $Au_{55}$ -Monolage auf Au bei 4,2 K.

Zusätzlich zu diesen Strukturen sind kleinere *Peaks* überlagert. Diese haben Abstände von 0,08 bis 0,12 V, was besser in Abb. 6.38 (b) an Hand der dort gezeigten numerischen Ableitung sichtbar wird. Dieses wurde auch schon von Houbertz et al. [129] beobachtet, wobei die Abstände der großen *Peaks* im Bereich von 0,26 und 0,44 V liegen und die kleineren *Peaks*, Abstände von ca. 0,1 V zeigen.

$\Delta U$ zw. Peaks	Abb. 6.38 pos. V	Abb. 6.38 neg. V	Abb. 6.39 pos. V	Abb. 6.3 neg. V
$\Delta U_{12}$	0,300 V	0,373 V	0,349 V	0,263 V
$\Delta U_{23}$	0,441 V	0,373 V	0,373 V	0,365 V
$\Delta U_{34}$	0,381 V	0,373 V	0,389 V	0,381 V
$\Delta U_{45}$	0,373 V	0,298 V	0,373 V	0,381 V
$\Delta U_{56}$	-	-	-	0,373 V

Tab. 6.2: Spannungswerte der Peak bzw. Stufen aus den Kennlinien in Abb. 6.38 und 6.39.

Diese Daten zeigen signifikante Unterschiede zu den bei Raumtemperatur [22] und bei 77 K im UHV [9] gemessenen  $I(V)$ -Kennlinien. Zunächst soll nur die grobe Struktur (große *Peaks*) der Kennlinie betrachtet werden. Bei diesen *Peaks* könnte es sich um diskrete Energieniveaus handeln.

Peak Nr.	Abb. 6.38 neg. Spannungsbereich	Abb. 6.38 neg. V	Abb. 6.39 pos. V	Abb. 6.39 neg. V
1	1,4	-	-	1,2
2	1,5	0,56	-	1,9
3	1,8	0,94	-	2
4	1,7	1,3	-	2
5	-	1,7	-	2,6

Tab. 6.3: *Peak-to-valley-Verhältnisse der Kennlinien aus Abb. 6.38 und 6.39.*

Betrachtet man jedoch das große *Peak-to-Valley-Verhältnis* und den mit ca. 0,4 V großen Abstand der *Peaks*, so müßten diese Strukturen sowohl bei 77 K als auch bei Raumtemperatur beobachtet werden. Dies war jedoch nicht der Fall. Die großen *Peaks* sind den kleinen *Peaks* überlagert und wurden bei Raumtemperatur nicht beobachtet. Im folgenden werden diese Resultate im Zusammenhang mit den bei Raumtemperatur, 77 K und 4,2 K aufgenommenen Daten diskutiert [22, 9, 129].

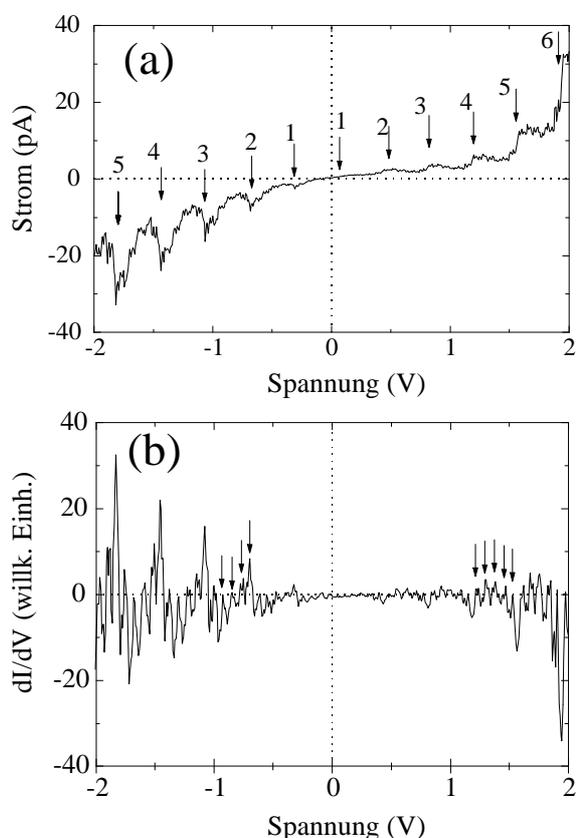


Abb. 6.39: (a)  $I(V)$ - und (b)  $dI/dV$ -Kennlinie an einer mittels Elektrophorese hergestellten  $Au_{55}$ -Monolage auf Au bei 4,2 K.

Die bei 77 K im UHV und bei Raumtemperatur erhaltenen Daten wurden nicht im LHe gemessen. Im Gegensatz dazu wurden die bei 4,2 K gezeigten  $I(V)$ -Kennlinien und auch die von [129] in einem LHe-Badkryostaten aufgenommen, wobei sich das LT-STM in beiden Fällen im LHe befindet. Dieses könnte eine mögliche Ursache für das Auftreten der großen *Peaks* sein [130]. Anders jedoch verhält es sich mit den kleinen *Peaks*. Die *Peak*abstände sind mit 0,08 bis 0,12 V sehr gering und die *Peaks* zeigen eine typische mittlere Breite von ca. 20 bis 40 mV. Die thermischen Energien bei Raumtemperatur und bei 77 K liegen bei 26 bzw. 7 meV, bei 4,2 K hingegen bei 0,3 meV. Aufgrund der großen Unterschiede in den thermischen Energien ist nicht zu erwarten, daß derartige *Peak*strukturen bei 77 K oder bei RT beobachtbar sind. Dieses deutet auf diskrete Energieniveaus der Cluster hin. Den Effekt der Temperatur auf das Beobachten von *Quanten-Size-Effekten* (QSE) wurde auch schon an "nackten" Pt-Clustern mit einem Durchmesser von 2 nm, adsorbiert auf HOPG, nachgewiesen [131]. Es wurde gezeigt, daß sich bei einer Temperatur von 6 K diskrete Energieniveaus der Cluster beobachten lassen, wobei diese für eine Temperatur von 77 K schon signifikant ausgeschmiert sind. Bei Raumtemperatur wurden keine Energieniveaus mehr beobachtet [132].

QSE wurde auch schon in ähnlichen Experimenten [17,122-125] an unterschiedlich synthetisierten Clustern beobachtet. Zum Ausschließen von Kontaminationseffekten [126, 127] wurde an einer clusterfreien Position auf der Au-Oberfläche eine  $I(V)$ -Kennlinie (Abb. 6.39) bei 4,2 K gemessen, welche erwartungsgemäß keine SET-Effekte zeigt, sondern einen metallischen Kennlinienverlauf und einen stärkeren Stromanstieg bei höheren Spannung, welcher durch einsetzende Feldemission verursacht wird.

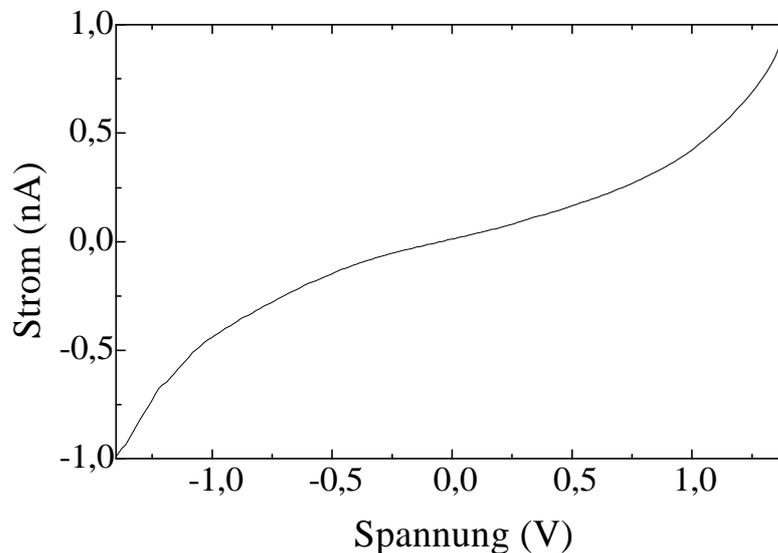


Abb. 6.39: (a)  $I(V)$ -Kennlinie und (b)  $dI/dV$  an einer clusterfreien Position auf Au bei 4,2 K.

Es wurden jedoch auch  $I(V)$ -Kennlinien gemessen, die im positiven Spannungsbereich eine Coulomb *staircase* zeigen, im positiven Spannungsbereich jedoch negativen differentiellen Widerstand mit großen *Peaks* (Abb. 6.38).

Diese Befunde konnten bisher noch nicht befriedigend interpretiert werden. Daher sind in Tab. 6.3 für positive Spannungswerte keine Zahlenwerte angegeben. Neben den im

Rahmen dieses Teilprojektes vorgestellten Modellen erhaltenen Resultaten existieren auch andere Modelle, die das Auftreten von NDR beschreiben [Esaki, Gundlach]. Dazu gehört unter anderem eine Erweiterung der orthodoxen SET-Theorie [26], welche eine Einteilchen-Theorie ist, auf Vielteilchen-Systeme (Spin-Blockade-Effekte) [173]. Die Resultate werden derzeit noch im Rahmen dieser alternativen Beschreibungsweisen diskutiert [98].

## 6.6 Analyse von $\text{Cu}_{70}\text{Se}_{35}$ -Clusterpellets mittels Rastertunnelmikroskopie/-spektroskopie und Auger-Elektronen-Spektroskopie

Im Rahmen einer Kooperation mit der Universität Karlsruhe (**Teilprojekt NR**) wurden STS/STS-Untersuchungen sowie AES-Messungen an kompakten  $\text{Cu}_{70}\text{Se}_{35}$ -Clusterpellets durchgeführt. Die Messungen wurden im UHV ( $2 \cdot 10^{-10}$  mbar) durchgeführt. Die daran erhaltenen Ergebnisse werden im folgenden kurz zusammengefaßt.

Das  $\text{Cu}_{70}\text{Se}_{35}$ -Clusterpellet wurde unter Ar-Schutzgas von der Universität Karlsruhe nach Saarbrücken transportiert und in einer Ar-Atmosphäre mittels UHV-tauglichem Silberleitkleber auf den Probenhalter geklebt. Die Probe blieb bis zum vollständigen Trocknen des Klebers unter Ar-Schutzgas, da die Information vorlag [133], daß die Proben sehr sauerstoffempfindlich sind. Während des Einbaus in die UHV-Schleuse war die Probe für ca. 5 min. Atmosphärendruck bzw. zunächst schlechtem Vakuum ausgesetzt.

Die an dieser Oberfläche aufgenommenen Topographien zeigten auf großem Maßstab ( $\geq 500 \text{ nm} \times 500 \text{ nm}$ ) eine sehr raue Oberflächenstruktur. Daher wurden auch keine wesentlich größeren Bilder aufgenommen. Da es sich um ein schlecht leitendes Material mit typischen Leitfähigkeiten im Bereich derer von Halbleitern handeln sollte, wurde die Annäherung zunächst mit für Halbleiter typische Tunnelströme im Bereich von 0,1 bis 0,5 nA vorgenommen. Eine Variation der Tunnelströme auf Werte, bei denen typischerweise Metalle abgebildet werden, d.h. auf Werte im Bereich von 1 bis 20 nA, zeigte, daß sich die Oberflächen mit diesen Parametern ebenfalls gut abbilden ließen. Ähnlich zu den Beobachtungen, die an kompakten  $\text{Au}_{55}$ -Clusterpellets gemacht wurden [6,7], wurden auch hier stark exponierte Cluster oder Clusteragglomerate durch die Spitze auf der Oberfläche verschoben werden. Die Abstände der auf der Oberfläche gefundenen Strukturelemente variiert im Bereich von ca. 14-15 nm. Die typischen Höhen dieser Strukturen sind 1,5 nm, ihre Breite liegt (bei den auswertbaren Strukturen) bei 5 bis 6 nm.

I(V)-Kennlinien, die an dieser Probe aufgenommen wurden, zeigen eine sehr große Steigung um 0 V herum, die im gewählten Potentialbereich nahezu Unendlich ist. Das kann zwei Ursachen haben, die im folgenden kurz erläutert werden. Zum einen kann die Spitze sofort in Kontakt mit der Probe gekommen sein. Dem widerspricht jedoch, daß immer nach dem Messen einer I(V)-Kennlinie eine Topographie mit hoher Auflösung aufgenommen werden konnte. Die zweite Möglichkeit ist, daß diese Probe eine außergewöhnlich hohe Leitfähigkeit hat. Es bleibt zu bemerken, daß diese Untersuchungen an weiteren  $\text{Cu}_{70}\text{Se}_{35}$ -Proben durchgeführt werden müssen, wobei höchste Energieauflösung angestrebt sein muß.

Um zu untersuchen, inwieweit die Probe kontaminiert ist, lassen sich  $I(z)$ -Kurven heranziehen. Mit Hilfe solcher Messungen lassen sich Barrierenhöhen bestimmen, die ein Maß für die Sauberkeit sowohl der Probe als auch der Spitze sind. Bei allen aufgenommenen  $I(z)$ -Kurven klingt der Tunnelstrom über nur 3 bis 4 Å ab, was einer außerordentlich hohen Barriere entspricht und in vollständigem Gegensatz zu den für diese Probe erwarteten Ergebnissen steht. Da die Probe vor der Messung nicht präpariert wurde, befindet sich auf ihr neben den möglicherweise sonst noch vorhandenen Kontaminationen ein Wasserfilm, welcher in jedem Fall die Tunnelbarriere eher erniedrigen würde. Neben der hohen Barriere wurden in den  $I(z)$ -Kurven häufig Stufen beobachtet, die aufgrund einer großen Meßstatistik Eigenschaften der Probe zuzuordnen sind. Dies kann als eine Analogie zum Verhalten von  $Au_{55}$ -Clustern zu sehen sein, von denen bekannt ist (vgl. dazu Absch. 6.2), daß sich Nanodrähte ziehen lassen. In jedem Fall müßte dies systematisch ausgewertet und detaillierter untersucht werden, um dies zu verifizieren.

Die an dieser Probe durchgeführten AES-Messungen zeigen eine Vielfalt von *Peaks*, die nur teilweise bestimmten Materialien eindeutig zuzuordnen waren. Es ist jedoch auffällig, daß nahezu kein Sauerstoff in den Spektren zu sehen ist. Das bedeutet, daß die Probe im Gegensatz zu anderen Informationen [133] eher als extrem sauerstoffunempfindlich zu bezeichnen ist.

Abschließend bleibt zu bemerken, daß diese Ergebnisse interessante Eigenschaften dieser Materialien erwarten lassen. Es sollten jedoch weiterführende Untersuchungen an diesem System vorgenommen werden.

## 7. Wissenschaftlich-technische Verwertbarkeit

Die im Rahmen dieses Teilprojektes erhaltenen experimentellen wie auch theoretischen Ergebnisse haben ein hohes Anwendungspotential, was auch an Hand der in Kap. 8 vorgestellten generellen Fortschritte innerhalb des Arbeitsgebietes zu erkennen ist.

Die in Abschn. 6.3 (Kap. 6) beschriebenen Demonstratoren stellen ein quantenelektronisches Prototyp-Bauelement, basierend auf SET, dar. Es sollte jedoch darauf hingewiesen werden, daß es generell sehr schwierig ist, ligandenstabilisierte Cluster mit den oben beschriebenen Präparationsverfahren (vgl. Kap. 6) so auf Oberflächen zu deponieren, daß es nicht zu einer ungewünschten Manipulation der Cluster durch hohe elektrische Felder kommt (vgl. Abschn. 6.1 bis 6.3). Es müssen daher dringend andere präparative Wege beschritten werden, wie es z.B. schon von Andres et al. [21] (vgl. Kap. 8) gemacht wurde.

Im Gegensatz zu den beschriebenen Schwierigkeiten einer technologischen Umsetzung der experimentellen Ergebnisse haben die im Rahmen dieses Teilprojektes durchgeführten Computerexperimente ein äußerst hohes technologisches Anwendungspotential, gestatten diese doch eine sehr zeitsparende, vollständige Simulation von  $I(V)$ -Kennlinien durch verschiedene Verfahren. Die Simulationen wurden dabei unter Berücksichtigung aller auftretenden Kapazitäten durchgeführt, wobei nur noch wenige einschränkende Annahmen, wie z.B. Vernachlässigung der elektronischen Struktur der Cluster sowie des Bildpotentials, gemacht wurden. Darüber hinaus handelt es sich um universelle Modelle, d.h. Modelle, wel-

che nicht ausschließlich auf ligandenstabilisierte Cluster beschränkt ist, so daß diese auf jedes mögliche System, sofern die Systemabmessungen SET zulassen, anwendbar sind.

## 8. Generelle Fortschritte innerhalb des Arbeitsgebietes

In den letzten Jahren wurde eine Vielzahl von experimentellen und theoretischen Arbeiten, die sich sowohl mit dem Einsatz von SET in quantenelektronischen Prototyp-Bauelementen als auch mit der theoretischen Beschreibung von SET-Effekten auseinandersetzen. Die Untersuchungen zu Clustern beschränken sich meist auf "nackte" Cluster, d.h. kleine metallische oder halbleitende Inseln oder Partikel. Es gibt jedoch auch Publikationen, in denen "nackte" Cluster auf Ligandenmaterial adsorbiert und mittels STM untersucht wurden.

Das Auftreten von NDR in Systemen, in denen der Transport durch SET bestimmt ist, fand vor kurzem in der Literatur bereits Aufmerksamkeit [46-49]. In den genannten Arbeiten wurden die langreichweitigen Kopplungen zwischen Elektronen auf verschiedenen Teilchen in speziellen Geometrien ausgenutzt, um Kennlinien mit NDR zu generieren. In einer Transistorgeometrie mit *Source*, *Drain* und *Gate* regelt dabei die Coulombwechselwirkung der Elektronen auf verschiedenen Teilchen den *Source-Drain*-Strom. Die in der Literatur untersuchten Geometrien waren ein System aus 6 Teilchen in einer Zickzack-Anordnung [46,47], eine ringförmige Anordnung [48], bzw. ein System aus zwei Teilchen [48], wobei das zweite Teilchen als SET-Box fungiert, die als *Gate* den Strom durch das erste Teilchen schaltet.

Effekte der Ladungsquantisierung auf den elektronischen Transport führen zu einer Korrelation der einzelnen Tunnelprozesse [140-144], wodurch beispielsweise Transistoren durch einzelne Elektronen geschaltet werden können [145,146]. Dies ermöglicht die Anwendung von SET-Effekten in der Digitalelektronik [26].

Es wurden theoretische Beschreibungen verschiedener SET-Bauelemente im Rahmen der orthodoxen Theorie des SET [26,147,148] gegeben. Im Rahmen dieser Theorie wurden unter anderem einzelne Tunnelkontakte [142,149], Serienanordnungen aus zwei Tunnelkontakten [43,150,151], homogene [29,30,146,152] und inhomogene [28,32,153,154] eindimensionale Arrays und zweidimensionale Arrays [155-157] untersucht. Für eine detailliertere Beschreibung der verschiedenen nanoelektronischen Bauelemente wird auf zahlreiche Übersichtsartikel verwiesen [158-160].

Die Behandlung der Probleme erfolgt entweder analytisch [28,32,151], durch numerische Lösung der systembeschreibenden Gleichungen [33,39,161-163] oder durch Monte-Carlo-Simulationen [28,29,39,150,164,165].

Die Theorie kann auf Systeme mit diskreten Energieniveaus erweitert werden [166-170], wobei angenommen wird, daß eine Separation von Einteilchen-*Confinement* und Aufladungsenergie möglich ist. Werden die beteiligten Komponenten so klein, daß eine solche Separation nicht mehr möglich ist [171], so ist eine Theorie mit wechselwirkenden Elektronen [172-174] anzuwenden.

Experimente an eindimensionalen [175] bzw. zweidimensionalen Arrays [176,177] werden durch die Theorien gut beschrieben. Mittlerweile wurde SET an kleinen Teilchen

bei Temperaturen bis in den Raumtemperaturbereich beobachtet [22,178-186]. Elektrostatisch gekoppelte Serienschaltungen [187] wurden erfolgreich zur Modellierung gekoppelter Nanodrähte eingesetzt [188,189].

SET-Bauelemente wurden auf der Basis verschiedener Materialsysteme hergestellt. Hier seien nur einige neuere Beispiele genannt: Nb/NbO<sub>x</sub> [190-192], Ti/TiO<sub>x</sub> [193,194], klassische Halbleiter [185,195-201], amorpher Kohlenstoff [202], Al/Al<sub>2-x</sub>O<sub>3-y</sub>/Ni [203], granulare Filme aus Metallen [204-206] oder Halbleitern [207-209], metallische Mehrschichtsysteme [210], Nanokristalle [211] und ligandenstabilisierte Cluster [17,21,212-220].

Aus diesen Komponenten können kompliziertere Schaltungen aufgebaut werden ("SET-Logik"). Ein Überblick über ultradichte integrierte Digitalelektronik wird beispielsweise in einem Artikel von Korotkov gegeben [221]. Modellrechnungen wurden unter anderem für logische Gitter [222], Einzelelektronenfallen [223] und Dezimal-Addierer [224] durchgeführt. Experimentell demonstriert wurde die Realisierbarkeit von Speicherzellen [208,223,225-227], die zum Teil bei Raumtemperatur arbeiten.

SET-Bauelemente können für metrologische Anwendungen genutzt werden, wie z.B. als Stromstandard [228-232] oder zur genauen Bestimmung von Kapazitätsquotienten [233]. Für diese Anwendungen ist die erreichbare Genauigkeit [234-237], das intrinsische Rauschen der Bauelemente [238-242], sowie ihre Anfälligkeit gegenüber Störungen [243] wichtig. Was beim Betrieb von SET-Schaltungen störend ist, nämlich die Anfälligkeit gegenüber Ladungen, die sich in der unmittelbaren Umgebung befinden, kann jedoch in Elektrometern [244,245] verwendet werden. Als Alternative zum kapazitiv gekoppelten SET-Transistor wurde ein Transistor vorgeschlagen, bei dem die Ansteuerung über ein RC-Glied erfolgt [246].

Alle diese Anwendungen vertrauen darauf, daß nur sequentielle Tunnelprozesse von Elektronen stattfinden. Dies ist sichergestellt, wenn die Tunnelwiderstände nicht zu klein und die Temperaturen nicht zu hoch sind. Verläßt man diesen Bereich, so ist die orthodoxe Theorie des SET [26] nicht mehr anwendbar. Im Bereich kleiner Tunnelwiderstände [247,248] ("starkes Tunneln") spielen nicht nur sequentielle Tunnelprozesse eine Rolle, sondern auch solche höherer Ordnung, wie Kotunneln [249-250] oder makroskopisches Quantentunneln [252]. Effekte von starkem Tunneln wurden theoretisch [253-257] und experimentell [258-261] untersucht.

Im Bereich hoher Temperaturen [262-265] können Arrays zur Temperaturmessung (SET-Thermometrie) eingesetzt werden [266-269]. Auch hier ist vor dem Einsatz eine mögliche Anfälligkeit gegenüber äußeren Störungen zu untersuchen [270-274].

## 9. Literatur

- [1] R. Berthe, U. Hartmann, and C. Heiden, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 2351 (1990).
- [2] P. Leinenbach, laufende Dissertation, Universität des Saarlandes.
- [3] **F. Mielke, Diplomarbeit, XXX (199X).**
- [4] R. Steinkampf, R. Houbertz, and U. Hartmann (in Vorbereitung).
- [5] J. Lösch, laufende Dissertation, Universität des Saarlandes.
- [6] R. Houbertz, Th. Feigenspan, F. Mielke, U. Memmert, U. Hartmann, U. Simon, G. Schön, and G. Schmid, *Europhys. Lett.* **28**, 641 (1994).
- [7] Th. Feigenspan, Diplomarbeit, Universität des Saarlandes (1998).
- [8] R. Steinkampf, Diplomarbeit, Universität des Saarlandes (1998).
- [9] Ch. Stief, Diplomarbeit, Universität des Saarlandes (1998).
- [10] R. Houbertz, U.E. Volmar, and U. Hartmann (in Vorbereitung).
- [11] L.E.C. van de Leemput, J.W. Gerritsen, P.H.H. Rongen, R.T.M. Smokers, H.A. Wierenga, H. van Kempen, and G. Schmid, *J. Vac. Sci. Technol.* **B9**, 814 (1991).
- [12] K. Sattler, *Z. Phys.* **D19**, 287 (1991).
- [13] C. Schönenberger, H. van Houten, and H.C. Donkersloot, *Europhys. Lett.* **20**, 249 (1992).
- [14] H.A. Wierenga, L. Soethout, J.W. Gerritsen, L.E.C. van de Leemput, H. van Kempen, and G. Schmid, *Adv. Mater.* **2**, 482 (1990).
- [15] C. Becker, Th. Fries, K. Wandelt, U. Kreibig, and G. Schmis, *J. Vac. Sci. Technol.* **B9**, 810 (1991).
- [16] Z. Ma, C. Zhu, J. Shen, and S. Pang, *Ultramicroscopy* **42-44**, 1350 (1992).
- [17] J. G. A. Dubois et al., *Europhys. Lett.* **33**, 279 (1996).
- [18] S. Büttgenbach, *Mikromechanik*, Teubner, Stuttgart (1991).
- [19] H. Sakaki and H. Noge, *Nanostructures and Quantum Effects*, Springer, Berlin (1994).
- [20] G. Schmid (ed.), *Clusters and Colloids - From Theory to Applications*, Wiley-VCH, Weinheim (1994).
- [21] R. Andres et al., *Science* **272**, 1323 (1996).
- [22] R. Houbertz, Th. Feigenspan, U. Weber, U.E. Volmar, and U. Hartmann (in Vorbereitung).
- [23] G. Schön and U. Simon, *Colloid. Polym. Sci.* **273**, 202 (1995).
- [24] G. Schmid et al., *Chem. Ber.* **114**, 3634 (1981).
- [25] D. H. Rapoport, W. Vogel, H. Cölfen, and R. Schlögl, *J. Phys. Chem.* **101**, 4175 (1997).
- [26] D. V. Averin and K. K. Likharev, in: *Mesoscopic Phenomena in Solids*, edited by B. L. Altshuler, P. A. Lee, and R. A. Webb (Elsevier, Amsterdam, 1991), Chap. 6, p. 173.
- [27] Th. Feigenspan, R. Houbertz, and U. Hartmann, *NanoStruct. Mater.* **9**, 367 (1997).
- [28] U. E. Volmar, U. Weber, R. Houbertz, and U. Hartmann, *Physica* **B240**, 38 (1997).
- [29] N. S. Bakhvalov, G. S. Kazacha, L. K., and S. I. Serdyukova, *Sov. Phys. JETP* **68**, 581 (1989).
- [30] B. Laikhtman, *Phys. Rev.* **B41**, 138 (1990).

- [31] U. Weber, Diplomarbeit, Universität des Saarlandes (1997).
- [32] U. E. Volmar, U. Weber, R. Houbertz, and U. Hartmann, *Appl. Phys.* **A66**, S735 (1998).
- [33] U.E. Volmar, laufende Dissertation, Universität des Saarlandes.
- [34] R. H. Fowler and L. Nordheim, *Proc. R. Soc. London* **A119**, 173 (1928).
- [35] U.E. Volmar, R. Houbertz, and U. Hartmann (in Vorbereitung).
- [36] J. G. Simmons, *J. Appl. Phys.* **34**, 2581 (1963).
- [37] R. Houbertz (unveröffentlichte Daten).
- [38] E. Stoll et al., *J. Phys.* **C17**, 3073 (1984).
- [39] C. Wasshuber and H. Kosina, in: *1996 International Conference on Simulation of Semiconductor Processes and Devices, SISPAD '96* (IEEE Cat. No.96TH8095) p. 135-6 (Japan Soc. Appl. Phys Tokyo, Japan, ADDRESS, 1996).
- [40] K. K. Likharev and K. A. Matsuoka, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 3037 (1995).
- [41] C. B. Whan, J. White, and T. P. Orlando, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 2996 (1996).
- [42] K. Nabors, S. M. Kim, and J. White, *IEEE Trans. Microwave Theory Tech.* **40**, 1496 (1992).
- [43] A. E. Hanna and M. Tinkham, *Phys. Rev.* **B44**, 5919 (1991).
- [44] U.E. Volmar, R. Houbertz, and U. Hartmann (in Vorbereitung).
- [45] U.E. Volmar, R. Houbertz, and U. Hartmann (in Vorbereitung).
- [46] H. Nakashima and K. Uozumi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, L1659 (1995).
- [47] H. Nakashima and K. Uozumi, *Int. J. Electronics* **83**, 333 (1997).
- [48] M. Shin, S. Lee, K. W. Park, and E.-H. Lee, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 5774 (1998).
- [49] C. P. Heij, D. C. Dixon, P. Hadley, and J. E. Mooij, *Appl. Phys. Lett.* (angenommen, 1999).
- [50] R. Houbertz, Th. Feigenspan, R. Steinkampf, U.E. Volmar, and U. Hartmann (in Vorbereitung).
- [51] Th. Feigenspan, R. Houbertz, and U. Hartmann (in Vorbereitung).
- [52] R. Houbertz, Th. Feigenspan, R. Steinkampf, U.E. Volmar, and U. Hartmann (in Vorbereitung).
- [53] U.E. Volmar, R. Houbertz, and U. Hartmann (in Vorbereitung).
- [54] R. Houbertz, U.E. Volmar, and U. Hartmann (in Vorbereitung).
- [55] F. London, *Trans. Faraday Soc.* **33**, 8 (1937).
- [56] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press, London (1992).
- [57] C.J. Muller, J.M. van Ruitenbeek, and L.J. de Jongh, *Physica* **C191**, 485 (1992).
- [58] R.J. Keijsers, O.I. Shklyarevski, J.G.H. Hermsen, and H. van Kempen, *Rev. Sci. Instr.* **67**, 2863 (1996).
- [59] Ch. Stief, S. Lukas, U.E. Volmar, R. Houbertz, and U. Hartmann (in Vorbereitung).
- [60] M. Müller, H. Vehoff, and P. Neumann, *Ultramicroscopy* **42-44**, 1412 (1992).
- [61] M.I. Baskes, S.M. Foiles, and M.S. Daw, *J. Physique, Colloq.* **C5-10**, 483 (1988).
- [62] Bergmann-Schäfer, *Lehrbuch der Experimentalphysik*, Bd. 1, 10. Aufl., Walter de-Gruyter, Berlin (1990).

- [63] Landolt-Börnstein, *Zahlenwerte und Funktionen aus der Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik*, Springer, Berlin (1959).
- [64] T.E. Graedel, *J. Electrochem. Soc.* **136**, 204C (1989).
- [65] L. Bitar, P. Serena, P. García-Mochales, N. García, and Vu Thien-Binh, *Surf. Sci.* **339**, 221 (1995).
- [66] J. Voets, R.J.P. Keijsers, O. Shklyarevskii, and H. van Kempen, *Phys. Rev.* **B53**, 1072 (1996).
- [67] Macor©, Corning Inc., USA.
- [68] Instrument Specialties, Delaware.
- [69] S. Pan, International Patent Classification H01L41/08, H02N 2/00.
- [70] PT100, DIN EN 60751.
- [71] D. W. Pohl, *IBM J. Res. Dev.* **4**, 417 (1986).
- [72] A. P. Fein, J. R. Kirtley, and R. M. Feenstra, *Rev. Sci. Instr.* **58**, 1806 (1987).
- [73] K. H. Besocke, *Surf. Sci.* **181**, 145 (1987).
- [74] M. A. Ramos, S. Vieira, A. Buendia, and A. M. Baro, *J. Microsc.* **152**, 137 (1988).
- [75] J. W. Lyding, S. Skala, J. S. Hubacek, R. Brockenbrough, and G. Gammie, *Rev. Sci. Instr.* **59**, 1897 (1988).
- [76] Y. Kuk and P. J. Silverman, *Rev. Sci. Instrum.* **60**, 165 (1989).
- [77] Ch. Renner, Ph. Niedermann, A. D. Kent, and O. Fischer, *J. Vac. Sci. Technol.* **A8**, 330 (1990).
- [78] J. G. Adler, T. T. Chen, M. C. Gallagher, M. K. Konkin, and D. P. Mullin, *J. Vac. Sci. Technol.* **B9**, 992 (1991).
- [79] R. Wilkins and M. Amman, *J. Vac. Sci. Technol.* **B9**, 996 (1991).
- [80] B. L. Blackford, M. H. Jericho, and M. G. Boudreau, *Rev. Sci. Instr.* **63**, 2206 (1992).
- [81] R. Gaisch, J. K. Gimzewski, B. Reihl, R. R. Schlitter, and M. Tschudy, *Ultramicroscopy* **42-44**, 1621 (1992).
- [82] H. Bando, H. Tokumoto, A. Zettl, and K. Kajimura, *Ultramicroscopy* **42-44**, 1627 (1992).
- [83] A. D. Kent, Ch. Renner, Ph. Niedermann, J.-G. Bosch, and O. Fischer, *Ultramicroscopy* **42-44**, 1632 (1992).
- [84] P. S. Weiss and D. M. Eigler, NATO Proceedings, Lyon, France, 1993 unpublished, Vol. E **235**, p.213.
- [85] R. R. Schulz and C. Rossel, *Rev. Sci. Instr.* **65**, 1918 (1994).
- [86] S. H. Tessmer and D. J. Van Harlingen, *Rev. Sci. Instrum.* **65**, 2855 (1994).
- [87] S. Horch, P. Zeppenfeld, R. David, and G. Comsa, *Rev. Sci. Instrum.* **65**, 3204 (1994).
- [88] A. R. Smith and C. K. Shih, *Rev. Sci. Instrum.* **66**, 2499 (1995).
- [89] G. Meyer, *Rev. Sci. Instrum.* **67**, 2960 (1996).
- [90] J.G.A. Dubois, Ph. D. thesis, University of Nijmegen Netherlands, ISBN 90-9008366-9, (1995).
- [91] G. Binnig and D. P. E. Smith, *Rev. Sci. Instr.* **57**, Seite (1986).
- [92] R.W. Basedow T.D. and Cocks, *J. Phys.* **E138**, 840 (1980).
- [93] Staveley Sensors, INC., East Hartford, CT.

- [94] C. J. Chen, Appl. Phys. Lett. **60**, 132 (1992).
- [95] C. P. Germano, Inst. Radio Engineering **Volume**, 96 (1995).
- [96] DuPont, Thick Film Conductor Composition 9473.
- [97] Torr Seal©, Varian Vacuum Products GmbH.
- [98] S. Lukas, Dissertation in Vorbereitung, Universität des Saarlandes.
- [99] V. Dworak, Dissertation in Vorbereitung, Universität des Saarlandes.
- [100] S. Lukas, Diplomarbeit, Universität Hamburg (1994).
- [101] H. Rongen, Forschungszentrum Jülich.
- [102] G. Binnig, H. Fuchs, Ch. Gerber, H. Rohrer, E. Stoll, and E. Tosatti, Europhys. Lett. **1**, **31** (1986).
- [103] H. F. Hess, R. B. Robinson, R. C. Dynes, J. M. Valles, J. V. Waszczak, Phys. Rev. Lett. **62**, 214 (1989).
- [104] J. Bardeen, L. N. Cooper and J. R. Schrieffer, Phys. Rev. **108**, 1175 (1957).
- [105] J. Voets, Ph.D. Thesis, Universität Nijmegen (**Jahr**).
- [106] M. Hartig, Diplomarbeit, Universität Münster (1998).
- [107] U. Dürig, O. Züger, and D.W. Pohl, Phys. Rev. Lett. **65**, 349 (1990).
- [108] U. Dürig and O. Züger, Vacuum. **41**, 392 (1990).
- [109] J. Tersoff and D. R. Hamann, Phys. Rev. Lett. **40**, 1998 (1983).
- [110] A. Baratoff, Physica **B/C127**, 143 (1984).
- [111] W. Zhong and D. Tomanek, Phys. Rev. Lett. **64**, 3054 (1990).
- [112] W. Zhong and D. Tomanek, Europhys. Lett. **15**, 887 (1991).
- [113] J. B. Sokoloff, Phys. Rev. Lett. **66**, 965 (1991).
- [114] B. J. Dunne and A. G. Orpen, Acta Cryst. **C47**, 345 (1991).
- [115] J. Bruckmann, C. Krüger, and F. Lutz, Zeitschr. Naturforsch. **50b**, 351 (1995).
- [116] S. Behler, H. P. Lang, S. H. Pan, V. Thommen-Geiser, and H.-J. Güntherodt, Z. Phys. **B91**, 1 (1993).
- [117] A. J. Fisher and D. E. Blöchl, Phys. Rev. Lett. **70**, 3263 (1993).
- [118] D. R. Lide, Jr. and D.E. Mann, J. Chem. Phys. **29**, 914 (1958).
- [119] J. J. Daly, J. Chem. Soc. **Volume?**, 3799 (1964).
- [120] U. Simon, private Mitteilungen.
- [121] S. Lukas, unveröffentlichte Daten.
- [122] J. G. A. Dubois, Ph. D. Thesis, University of Nijmegen, Netherlands, ISBN 90-9008366-9, (1995).
- [123] J. G. A. Dubois, J. W. Gerritsen, E.J.G. Boon, G. Schmid, and H. van Kempen, in: *Coulomb and Interference Effects in Small Electronic Structures*, Eds.: D.C. Glatti, M. Sanquer, and J. Tran, Thanh Van, Editions Frontieres, (1994), 305.
- [124] J.G.A. Dubois, E.N.G. Verheijen, J.W. Gerritsen, and H. van Kempen, Phys. Rev. **B48**, 11260 (1993).
- [125] A. Bettac, L. Köller, V. Rank, K. H. Meiwes-Broer, Surf. Sci. **Volume?**, **Seite?** (1998).
- [126] J. Halbritter, Surf. Sci. **122**, 80 (1982).
- [127] B. Berthe and J. Halbritter, Phys. Rev. **B43**, 6880 (1991).

- [128] S. Lukas, M. Hartig, L.F. Chi, H. Fuchs, R. Houbertz, and U. Hartmann (in Vorbereitung).
- [129] R. Houbertz, unveröffentlicht.
- [130] J. Voets, R.J.P. Keijsers, O.I. Shklyarevskii, and H. van Kempen, Phys. Rev. Lett. **76**, 1138 (1996).
- [131] K.-H. Meiwes-Broer et al., Omicron Newsletters (19XX).**
- [132] V. Rank, private Mitteilungen.
- [133] A. Eichhöfer, private Mitteilungen (1997).
- [134] C. J. Gorter, Physica **C17**, 777 (1951).
- [135] C. A. Neugebauer and M. B. Webb, J. Appl. Phys. **33**, 74 (1962).
- [136] J. Lambe and R. C. Jaklevic, Phys. Rev. Lett. **22**, 1371 (1969).
- [137] H. R. Zeller and I. Giaever, Phys. Rev. **181**, 789 (1969).
- [138] R. I. Shekhter, Sov. Phys. JETP **36**, 747 (1973).
- [139] I. O. Kulik and R. I. Shekhter, Sov. Phys. JETP **41**, 308 (1975).
- [140] D. V. Averin and K. K. Likharev, in: *SQUID'85*, edited by H. D. Hahlbohm and H. Lubbig, W. de Gruyter, Berlin (1985), p. 197.
- [141] D. V. Averin and K. K. Likharev, Sov. Phys. JETP **63**, 427 (1986).
- [142] D. V. Averin and K. K. Likharev, J. Low Temp. Phys. **62**, 345 (1986).
- [143] K. K. Likharev, IEEE Trans. Magn. **23**, 1142 (1987).
- [144] K. K. Likharev, IBM J. Res. Dev. **32**, 144 (1987).
- [145] H. Tamura and S. Hasuo, J. Appl. Phys. **62**, 3036 (1987).
- [146] M. Amman, K. Mullen, and E. Ben-Jacob, J. Appl. Phys. **65**, 339 (1989).
- [147] *Single Charge Tunneling. Coulomb Blockade Phenomena in Nanostructures*, Proceedings of a NATO Advanced Study Institute p. 1-19, edited by M. Grabert, H.; Devoret (Plenum New York, NY, USA, ADDRESS, 1992).
- [148] G. Schön, in: *Quantum Transport and Dissipation*, edited by **T. Dittrich et al.**, VCH, Weinheim (1997), Chap. 3.
- [149] M. Ueda, Phys. Rev. **B42**, 3087 (1990).
- [150] K. Mullen, E. Ben-Jacob, R. C. Jaklevic, and Z. Schuss, Phys. Rev. **B37**, 98 (1988).
- [151] M. Amman et al., Phys. Rev. **B43**, 1146 (1991).
- [152] G. Y. Hu, R. F. O'Connell, Y. B. Kang, and J. Y. Ryu, Int. J. Mod. Phys. **B10**, 2441 (1996).
- [153] J. Melsen, U. Hanke, H.-O. Muller, and K.-A. Chao, Phys. Rev. **B55**, 10638 (1997).
- [154] R. H. Chen and K. K. Likharev, Appl. Phys. Lett. **72**, 61 (1998).
- [155] U. Geigenmüller and G. Schön, Europhys. Lett. **10**, 765 (1989).
- [156] N. Bakhvalov, G. Kazacha, K. Likharev, and S. Serdyukova, Physica **B165**, 963 (1990).
- [157] R. Fazio and G. Schon, Phys. Rev. **B43**, 5307 (1991).
- [158] M. A. Kastner, Rev. Mod. Phys. **64**, 849 (1992).
- [159] D. Goldhaber-Gordon et al., Proc. IEEE **85**, 521 (1997).
- [160] J. C. Ellenbogen, 1998 Government Microelectronics Applications Conference (GOMAC98), Arlington, VA, 13.-16. März 1998 (PUBLISHER, ADDRESS, 1998).

- [161] L. Fonseca, A. Korotkov, K. Likharev, and A. Odintsov, *J. Appl. Phys.* **78**, 3238 (1995).
- [162] N. Mokhlesi, R. Jazayeri, and D. B. Janes, *Superlattices Microstruct.* **21**, 15 (1997).
- [163] L. Fonseca, A. Korotkov, and K. Likharev, *VLSI Design* **6**, 57 (1998).
- [164] N. Kuwamura, K. Taniguchi, and C. Hamaguchi, *Electronics and Communications in Japan* **77**, 65 (1994).
- [165] H. Fukui, M. Fujishima, and K. Hoh, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, 1345 (1995).
- [166] D. V. Averin and A. N. Korotkov, *J. Low Temp. Phys.* **80**, 173 (1990).
- [167] D. V. Averin and A. N. Korotkov, *Sov. Phys. JETP* **70**, 937 (1990).
- [168] D. V. Averin, A. N. Korotkov, and K. K. Likharev, *Phys. Rev.* **B44**, 6199 (1991).
- [169] C.W.J. Beenakker, *Phys. Rev.* **B44**, 1646 (1991).
- [170] D. V. Averin, *J. Appl. Phys.* **73**, 2593 (1993).
- [171] T. Wang and S. Tarucha, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 2499 (1997).
- [172] W. Pfaff et al., *Z. Phys.* **B96**, 201 (1994).
- [173] D. Weinmann, W. Häusler, and B. Kramer, *Ann. Physik* **5**, 652 (1996).
- [174] R. Berkovitz and U. Sivan, *Europhys. Lett.* **41**, 653 (1998).
- [175] L. S. Kuzmin, P. Delsing, T. Claeson, and K. K. Likharev, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 2539 (1989).
- [176] L. J. Geerlings and J. E. Mooij, *Physica* **B152**, 212 (1988).
- [177] L. J. Geerlings et al., *Europhys. Lett.* **10**, 79 (1989).
- [178] C. Schönenberger, H. v. Houten, and H. C. Donkersloot, *Europhys. Lett.* **20**, 249 (1992).
- [179] M. Dorogi et al., *Phys. Rev.* **B52**, 9071 (1995).
- [180] P. Radojkovic et al., *J. Vac. Sci. Technol.* **B14**, 1229 (1996).
- [181] D. C. Ralph, C. T. Black, and M. Tinkham, Preprint cond-mat/9701081 (1997).
- [182] H. Bruckl et al., *Surface and Interface Analysis* **25**, 611 (1997).
- [183] G. Markovich et al., *Appl. Phys. Lett.* **70**, 3107 (1997).
- [184] T. Sato and H. Ahmed, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 2759 (1997).
- [185] H. Ahmed, *Microelectronic Engineering* **41**, 15 (1998).
- [186] S.-T. Yau, P. Mulvaney, W. Xu, and G. Spinks, *Phys. Rev.* **B57**, 15124 (1998).
- [187] D. V. Averin, A. N. Korotkov, and Y. Nazarov, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 2818 (1991).
- [188] A. Tager, J. Xu, and M. Moskovits, *Phys. Rev.* **B55**, 4530 (1997).
- [189] M. Matters, J. J. Versluys, and J. E. Mooij, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 2469 (1997).
- [190] J. Shirakashi, K. Matsumoto, N. Miura, and M. Konagai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, 1594 (1998).
- [191] J. Shirakashi, K. Matsumoto, N. Miura, and M. Konagai, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 1893 (1998).
- [192] J. Shirakashi, K. Matsumoto, N. Miura, and M. Konagai, *J. Appl. Phys.* **83**, 5567 (1998).
- [193] K. Matsumoto et al., *Appl. Phys. Lett.* **68**, 34 (1996).
- [194] S. Miyakawa et al., *Transactions of the Institute of Electronics, Information and Communication Engineers C-II* **81**, 285 (1998).
- [195] T. Fujisawa and S. Tarucha, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 526 (1996).

- [196] P. Baumgartner et al., *Appl. Phys. Lett.* **70**, 2135 (1997).
- [197] H. Lüth, *Appl. Surf. Sci.* **130**, 855 (1998).
- [198] B. Lee et al., *Ungyong Mulli* **11**, 310 (1998).
- [199] T. Sakamoto, H. Kawaura, and T. Baba, in: *Silicon Nanoelectronics Workshop 1997*, Workshop Abstracts p. 66-7 (Univ. Tokyo Tokyo, Japan, ADDRESS, 1997).
- [200] T. Sakamoto, H. Kawaura, and T. Baba, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 795 (1998).
- [201] H. Ishikuro and T. Hiramoto, in: *Silicon Nanoelectronics Workshop 1997*, Workshop Abstracts p. 64-5 (Univ. Tokyo Tokyo, Japan, ADDRESS, 1997).
- [202] N. Miura et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, 423 (1998).
- [203] D. Davydov et al., *Phys. Rev.* **B57**, 13550 (1998).
- [204] W. Chen, H. Ahmed, and K. Nakazoto, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 3383 (1995).
- [205] W. Chen and H. Ahmed, *J. Vac. Sci. Technol.* **B13**, 2883 (1995).
- [206] M. Mejias et al., *Microelectronic Engineering* **41**, 563 (1998).
- [207] K. Yano et al., *Appl. Phys. Lett.* **67**, 828 (1995).
- [208] K. Yano et al., *International Electron Devices Meeting*, Technical Digest (Cat. No.95CH35810) p. 525-8 (IEEE, New York, NY, USA, 1995).
- [209] K. Yano et al., *Silicon Nanoelectronics Workshop 1997*, Workshop Abstracts p. 22-3 (Univ. Tokyo Tokyo, Japan, ADDRESS, 1997).
- [210] T. Weimann et al., *Microelectronic Engineering* **41**, 559 (1998).
- [211] D. Klein et al., *Nature* **389**, 699 (1997).
- [212] D. B. Janes et al., *Superlattices Microstruct.* **18**, 275 (1995).
- [213] R. Osifchin et al., *Superlattices Microstruct.* **18**, 283 (1995).
- [214] W. Mahoney et al., in: *Proceedings of the Science and Technology of Atomically Engineered Materials*, edited by P. Jena, S. Khanna, and B. Rao, World Scientific, Singapore (1996), p. 57-65.
- [215] J. Dubois, J. Gerritsen, G. Schmid, and H. van Kempen, *Physica* **B218**, 262 (1996).
- [216] P. Durston, J. Schmidt, R. Palmer, and J. Wilcoxon, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 2940 (1997).
- [217] M. Wybourne et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, 7796 (1997).
- [218] L. Clarke et al., *J. Vac. Sci. Technol.* **B15**, 2925 (1997).
- [219] L. Clarke et al., *Semicond. Sci. Technol.* **13**, 111 (1998).
- [220] L. Chi et al., *Appl. Phys.* **A66**, 187 (1998).
- [221] A. Korotkov, in: *Molecular Electronics*, edited by J. Jartner and M. Ratner, Blackwell Science Ltd., London (1997).
- [222] R. Chen, A. Korotkov, and K. Likharev, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 1954 (1996).
- [223] K. Matsuoka et al., *J. Appl. Phys.* **81**, 2269 (1997).
- [224] H. Fahmy and K. Ismail, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 2613 (1997).
- [225] P.D. Dresselhaus et al., *Phys. Rev. Lett.* **72**, 3226 (1994).
- [226] S. Tiwari et al., *Appl. Phys. Lett.* **69**, 1232 (1996).
- [227] C. D. Chen, Y. Nakamura, and J. S. Tsai, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 2038 (1997).
- [228] L. Geerligs et al., *Phys. Rev. Lett.* **64**, 2691 (1990).
- [229] J. E. Mooij and L. J. Geerligs, *Physica* **B169**, 32 (1991).
- [230] H. Pothier et al., *Physica* **B169**, 573 (1992).

- [231] H. Pothier et al., *Europhys. Lett.* **17**, 249 (1992).
- [232] K. Tsukagoshi, K. Nakazato, H. Ahmed, and K. Gamo, *Phys. Rev.* **B56**, 3972 (1997).
- [233] A. Clark et al., *Appl. Phys. Lett.* **66**, 2588 (1995).
- [234] D. V. Averin, *J. Appl. Phys.* **73**, 1297 (1993).
- [235] G. Hu and R. O'Connell, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 1839 (1995).
- [236] L. Fonseca, A. Korotkov, and K. Likharev, *J. Appl. Phys.* **79**, 9155 (1996).
- [237] M. W. Keller, J. M. Martinis, and R. L. Kautz, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4530 (1998).
- [238] A. Korotkov, *Phys. Rev.* **B49**, 10381 (1994).
- [239] A. Korotkov, Preprint cond-mat/9704223 (1997).
- [240] K. Matsuoka and K. Likharev, *Phys. Rev.* **B57**, 15613 (1998).
- [241] B. Starmark, T. Henning, T. Claeson, and P. Delsing, Preprint cond-mat/9806354, (1998).
- [242] V. Krupenin et al., Preprint cond-mat/9804197 (1998).
- [243] M. R. Graham and H. Ahmed, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 3350 (1998).
- [244] A. Korotkov, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 2593 (1996).
- [245] Y. Y. Wei, J. Weis, K. v. Klitzing, and K. Eberl, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 713 (1997).
- [246] A. Korotkov, Preprint cond-mat/9803038 (1998).
- [247] R. Brown and E. Simanek, *Phys. Rev.* **B34**, 2957 (1986).
- [248] A. A. Odintsov, *Sov. Phys. JETP* **67**, 1265 (1988).
- [249] J. König and H. Schoeller, Preprint cond-mat/9807103 (1998).
- [250] G. Göppert, H. Grabert, N. Prokofev, and V. Svistunov, Preprint cond-mat/9802248 (1998).
- [251] C. P. Herrero, G. Schön, and A. D. Zaikin, Preprint cond-mat/9807112 (1998).
- [252] D. Averin and A. Odintsov, *Phys. Lett.* **A140**, 251 (1989).
- [253] H. Schoeller and G. Schon, *Phys. Rev.* **B50**, 18436 (1994).
- [254] D. S. Golubev and A. D. Zaikin, Preprint cond-mat/9605133 (1996).
- [255] X. Wang, R. Egger, and H. Grabert, *Europhys. Lett.* **38**, 545 (1997).
- [256] W. Hofstetter and W. Zwerger, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 3737 (1997).
- [257] D.S. Golubev et al., Preprint cond-mat/9702101 (1997).
- [258] L. Geerligs, D. Averin, and J. Mooij, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 3037 (1990).
- [259] S. Cronenwett et al., *Phys. Rev. Lett.* **79**, 2312 (1997).
- [260] P. Joyez et al., *Phys. Rev. Lett.* **79**, 1349 (1997).
- [261] D. Chouvaev, L. S. Kuzmin, D. S. Golubev, and A. D. Zaikin, Preprint cond-mat/9803015 (1998).
- [262] G. Göppert, X. Wang, and H. Grabert, *Phys. Rev.* **B55**, 10213 (1997).
- [263] G. Göppert and H. Grabert, Preprint cond-mat/9806117 (1998).
- [264] P. Joyez and D. Esteve, *Phys. Rev.* **B56**, 1848 (1997).
- [265] P. Joyez, D. Esteve, and M. Devoret, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1956 (1998).
- [266] J. Pekola, K. Hirvi, J. Kauppinen, and M. Paalanen, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 2903 (1994).
- [267] K. Hirvi, J. Kauppinen, M. Paalanen, and J. Pekola, *J. Low Temp. Phys.* **101**, 17 (1995).
- [268] K. Hirvi, M. Paalanen, and J. Pekola, *J. Appl. Phys.* **80**, 256 (1996).
- [269] H. O. Müller, U. Hanke, and K. A. Chao, *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 685 (1997).

- [270] K. Hirvi et al., Czechoslovak Journal of Physics **46**, 3345 (1996).
- [271] K. Hirvi, M. Paalanen, and J. Pekola, Czechoslovak Journal of Physics **46**, 591 (1996).
- [272] S. Farhangfar et al., J. Low Temp. Phys. **108**, 191 (1997).
- [273] J. Kauppinen and J. Pekola, Microelectronic Engineering **41**, 503 (1998).
- [274] J. Pekola et al., J. Appl. Phys. **83**, 5582 (1998).

## 10. Publikationen, Tagungsbeiträge und Patente

### 10.1 Publikationen

1. R. Houbertz, Th. Feigenspan, F. Mielke, U. Memmert, U. Hartmann, U. Simon, G. Schön und G. Schmid, *STM investigations on compact Au<sub>55</sub> cluster pellets*, Europhys. Lett. **28**, 641 (1994).
2. Th. Feigenspan, R. Houbertz, und U. Hartmann, *AFM investigations of Au<sub>55</sub> clusters on various substrates*, Nanostruct. Mater. **9**, 367 (1997).
3. U.E. Volmar, U. Weber, R. Houbertz, und U. Hartmann, *Electronic transport in a series of multiple arbitrary tunnel junctions*, Physica B **240**, 38 (1997).
4. U.E. Volmar, U. Weber, R. Houbertz, und U. Hartmann, *I(V) characteristics of one-dimensional tunnel junction arrangements*, Appl. Phys. A **66**, S735 (1998).
5. R. Houbertz, Th. Feigenspan, U. Weber, U.E. Volmar, und U. Hartmann, *Tunneling Spectroscopy of Two-Dimensional Arrangements of Small Metal Clusters at Room Temperature*. (In Vorbereitung)
6. R. Steinkampf, R. Houbertz, und U. Hartmann, *Fiber-based beam-deflection scanning force microscope*. (In Vorbereitung)
7. R. Houbertz, U.E. Volmar, Th. Feigenspan, R. Steinkampf, und U. Hartmann, *Formation of Cluster Nanowires by Atomic Force Microscopy*. (In Vorbereitung)
8. R. Houbertz, U.E. Volmar, und U. Hartmann, *From macroscopic to nanoscopic electronic transport: comparison of compact Au<sub>55</sub> cluster pellets, thin Au<sub>55</sub> films and monolayer Au<sub>55</sub> islands*. (In Vorbereitung)

### 10.2 Konferenz-/Tagungsbeiträge

1. F. Mielke, R. Houbertz, U. Hartmann, U. Simon, G. Schön, und G. Schmid, *STM Untersuchungen an kompakten Au<sub>55</sub> Clusterpellets*, Arbeitsgemeinschaft Elektrochemischer Forschungsinstitutionen (AGEF), Workshop (Forschungszentrum Jülich, März 1994).
2. R. Houbertz, F. Mielke, und U. Hartmann, *STM-Untersuchungen an kompakten Au<sub>55</sub>-Clusterpellets*, Interdisziplinäres Symposium für jüngere Wissenschaftler, 1. Workshop „Metallcluster, Synthesen, Reaktionen und physikalische Eigenschaften“ (Essen, 30.9.-2.10.1994).
3. U. Memmert, R. Houbertz, F. Mielke, Th. Feigenspan, U. Simon, G. Schön, G. Schmid, und U. Hartmann, *STM investigations of compact Au<sub>55</sub> cluster samples*, Topometrix-Workshop (Münster, Okt. 1994).

4. R. Houbertz, F. Mielke, U. Simon, G. Schön, U. Hartmann, und G. Schmid, *STM-Untersuchungen an kompakten Au<sub>55</sub> Clusterproben*, 27. Kolloquium EDO (Saarbrücken, Okt. 1994).
5. U. Hartmann, U. Memmert, und R. Houbertz, *Rastersondenmikroskopie an Au<sub>55</sub>-Clustern*, Nanoscope Usertreffen und RegioSurface (Freiburg, Feb. 1995).
6. T. Feigenspan, R. Houbertz, U. Memmert, und U. Hartmann, *Untersuchungen zum elektronischen Transport in Au<sub>55</sub> Kristallen mittels Rastertunnelmikroskopie*, DPG Frühjahrstagung (Berlin, 1995).
7. S. Lukas, C. Stief, Th. Feigenspan, R. Houbertz, U. Memmert und U. Hartmann, *Elektronische und mechanische Eigenschaften von Au<sub>55</sub>-Clustern*, Interdisziplinäres Symposium für jüngere Wissenschaftler, 2. Workshop, Essen (1995).
8. U. Memmert, T. Feigenspan, R. Houbertz, F. Mielke, und U. Hartmann, *Scanning Probe Microscopy on Au<sub>55</sub> with UHV-STM and AFM*, Omicron-Workshop (Taunusstein, Mai 1995).
9. S. Lukas, Ch. Stief, Th. Feigenspan, R. Houbertz und U. Hartmann, *Transportmessungen an Au<sub>55</sub>-Cluster-Ensembles*, DPG Physikertagung (Regensburg, März 1996).
10. Ch. Stief, S. Lukas und U. Hartmann, *Untersuchungen von Au<sub>55</sub>-Clustern mittels eines Tieftemperatur-RTM*, DPG Physikertagung, Regensburg (1996).
11. Th. Feigenspan, R. Houbertz, und U. Hartmann, *AFM investigations of Au<sub>55</sub> clusters on various substrates*, 3rd International Conference on Nanostructured Materials - Nano96 (Kona, Juli 1996).
11. R. Houbertz, Ch. Stief, Th. Feigenspan, S. Lukas, und U. Hartmann, *Investigation of Au<sub>55</sub> clusters on various substrates*, Nano IV - Fourth International Conference on Nanometer Scale Science & Technology (Beijing, Sept. 1996).
12. R. Houbertz, *Untersuchungen zum elektronischen Transport nanoskaliger Teilchen mittels Rastersondenmikroskopie*, eingeladener Vortrag, Universität Hannover (27.11.96).
13. R. Houbertz, Th. Feigenspan, R. Steinkampf, und U. Hartmann, *Erzeugung von Clusterkapillaren mittels Rasterkraftmikroskopie*, DPG Physikertagung (Münster, März 1997).
14. U.E. Volmar, U. Weber, R. Houbertz, und U. Hartmann, *Elektronischer Transport in Mehrfach-Tunnelübergängen*, DPG Physikertagung (Münster, März 1997).
15. R. Steinkampf, S. Lukas, R. Houbertz, und U. Hartmann, *Aufbau eines Rasterkraftmikroskops mit Fasereinkopplung und Lichtzeigerdetektion*, DPG Physikertagung (Münster, März 1997).
16. Ch. Stief, S. Lukas und U. Hartmann, *Untersuchungen von Au<sub>55</sub>-Clusterensembles bei verschiedenen Temperaturen*, DPG Physikertagung, Münster (1997).
17. S. Lukas, Ch. Stief, M. Hartig, H. Fuchs und U. Hartmann, *STM-Untersuchungen von Au<sub>55</sub>-Clustern zwischen 4 und 300 K*, DPG Physikertagung, Münster (1997).
18. S. Lukas, Ch. Stief und U. Hartmann, *Untersuchung elektronischer Eigenschaften von ligandstabilisierten Au<sub>55</sub>-Clustern*, Interdisziplinäres Symposium für jüngere

- Wissenschaftler, 3. Workshop, „Materialien mit maßgeschneiderten Metall- und Halbleitereigenschaften“, Essen (1997).
19. R. Houbertz, Th. Feigenspan, R. Steinkampf, und U. Hartmann, *Formation of cluster nanocapillaries by AFM*, 9th International Conference on Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy and Related Techniques (Hamburg, 20. - 25 Juli 1997).
  20. U.E. Volmar, U. Weber, R. Houbertz, und U. Hartmann, *I(V) characteristics of one-dimensional tunnel junction arrangements*, 9th International Conference on Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy and Related Techniques (Hamburg, 20. - 25 Juli 1997).
  21. R. Houbertz, Th. Feigenspan, U. Weber, U.E. Volmar, und U. Hartmann, *Tunneling spectroscopy on two-dimensional arrangements of small metal clusters at room temperature*, 9th International Conference on Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy and Related Techniques (Hamburg, 20. - 25 Juli 1997).
  22. S. Lukas, Ch. Stief, and U. Hartmann, *STM investigation of ligand stabilized Au<sub>55</sub> clusters*, STM'97, Hamburg (1997).
  23. S. Lukas, Ch. Stief und U. Hartmann, *Elektronische Eigenschaften von Au<sub>55</sub>-Clustern*, ISI-Seminar, Jülich (1997).
  24. U. Hartmann, *Rastertunnel- und rasterkraftmikroskopische Untersuchungen an ligandstabilisierten Au<sub>55</sub>-Clustern*, Forschungforum, Leipzig (1997).
  25. R. Houbertz, Th. Feigenspan, U. Weber, U.E. Volmar, und U. Hartmann, *Tunneling Spectroscopy on Two-Dimensional Arrangements of Metal Clusters at Room Temperature*, MRS Fall Meeting, Boston, USA (1997).
  26. R. Houbertz, Th. Feigenspan, R. Steinkampf, und U. Hartmann, *Formation of Au<sub>55</sub> Nanocapillaries by Atomic Force Microscopy*, MRS Fall Meeting, Boston, USA (1997).
  27. R. Houbertz, *Vom Atom zum Festkörper - Untersuchungen nm-großer Strukturen mittels Rastersondenmikroskopie*, eingeladener Vortrag, Universität Hamburg (16.12.97).
  28. R. Houbertz, *Untersuchungen zum elektronischen Transport an niedrigdimensionalen Heterosystemen*, eingeladener Vortrag, Universität Rostock (27.01.98).
  29. R. Houbertz, Th. Feigenspan, R. Steinkampf, und U. Hartmann, *Mechanische und elektrische Eigenschaften von Au<sub>55</sub>-Nanodrähten*, DPG Physikertagung, Regensburg (März 1998).
  30. U.E. Volmar, R. Houbertz, und U. Hartmann, *Berechnung ensemble-gemittelter Größen in mesoskopischen Bauelementen*, DPG Physikertagung, Regensburg (März 1998).
  31. S. Lukas, Ch. Stief und U. Hartmann, *Spektroskopische Untersuchungen der elektronischen Eigenschaften von ligandstabilisierten Au<sub>55</sub>-Clustern mittels STM/STS*, DPG Physikertagung, Regensburg (1998).
  32. R. Houbertz, Th. Feigenspan, R. Steinkampf, und U. Hartmann, *Formation of Au<sub>55</sub> nanowires by AFM*, Nano5, Birmingham (Sept. 1998).
  33. S. Lukas, Ch. Stief, and U. Hartmann, *Rastertunnelmikroskopische Untersuchungen an ligandenstabilisierten Au<sub>55</sub>-Cluster*, TopoMetrix Workshop, Saarbrücken (1998).

34. R. Houbertz, *Metal clusters - electronic transport and mechanical properties*, eingeladener Vortrag, Sandia National Labs, Livermore, USA (Okt. 1998).

### **10.3 Patente**

Im Rahmen des vorliegenden Teilprojektes wurden keine patentrechtlichen Anmeldungen vorgenommen.