

Nanostructureren met een atoomkrachtmicroscopie

In nanometergrote structuren treden vele typisch quantummechanische verschijnselen op. Optische- en elektronenstraallithografie worden toegepast om 'nano-apparaten' met grote precisie te maken. Een atoomkrachtmicroscopie biedt soms een goedkoop huis-tuin-en-keukenalternatief, geschikt voor het maken van nano-elektronische structuren.

Jos Giesbers, Uli Zeitler en Jan Kees Maan

Structureren van halfgeleiders

Sinds de ontdekking van atoomkrachtmicroscopie (AFM, zie kader *De atoomkrachtmicroscopie*) in de jaren tachtig door Binnig, Quate en Gerber [1] is deze uitgegroeid tot een onmisbare afbeeldingstechniek. De AFM brengt niet alleen verschillende oppervlakken, of objecten gedeponerd op die oppervlakken in beeld, maar de AFM kan middels de tip gebruikt worden als nanomanipulator, bijvoorbeeld om elektronische structuren te schrijven. De AFM-tip als kraspen is waarschijnlijk de meest eenvoudige methode om oppervlakken te manipuleren [2]. Bij krassen wordt de kracht van de AFM-tip op het oppervlak zo groot gemaakt dat een laterale beweging van die tip materiaal uit het oppervlak wegkrast (figuur 1a). Zachte materialen als fotolac kunnen dan ook zeer eenvoudig weggekrast worden terwijl bij harde materialen, zoals AlGaAs, het krassen meerdere malen (tot 100 x) herhaald zal moeten worden om de gewenste krasdiepte te krijgen.

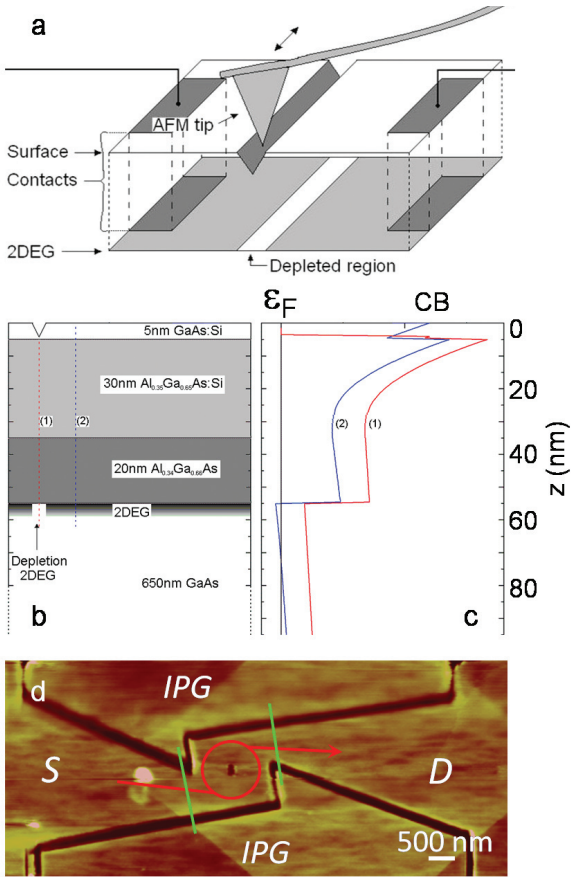
De oppervlaktegevoeligheid van deze techniek is ook direct een beperking voor het maken van elektronische structuren. Alleen het oppervlak wordt gemodificeerd. Het geleidende deel van een substraat moet gevoelig zijn voor kleine veranderingen aan het oppervlak. Alleen dan kan de AFM-tip gebruikt worden om isolerende lijnen te 'schrijven' in het geleidende materiaal. Halfgeleider heterostructuren zoals

AlGaAs (zie kader *Halfgeleider bandstructuren*) met een tweedimensionaal elektronengas (2DEG) direct onder het oppervlak (< 55 nm) zijn hiervoor ideaal. Het wegkrassen van oppervlaktemateriaal leidt direct tot grote veranderingen in de bandstructuur (figuur 1b en c). De geleidingsband die eerst onder de Fermi-energie lag komt er nu boven te liggen met als gevolg dat het tweedimensionale elektronengas verdwijnt. Doordat het oppervlak zeer lokaal is veranderd, zullen deze gevolgen ook zeer lokaal zijn. Dit betekent dat het wegkrassen van materiaal aan het oppervlak met een AFM leidt tot een zeer lokale isolerende barrière in het geleidende tweedimensionale elektronengas. Omdat de AFM-tip in elke gewenste richting kan bewegen, kunnen we zo isolerende lijnen 'schrijven' en, met een juiste keuze van de positie van deze lijnen, kan een geleidende nanostructuur worden uitgesneden (zie figuur 1d). De resolutie van deze techniek is beperkt door de lijnbreedte w van de gekraste lijnen, in ons geval $w_{min} = 250$ nm.

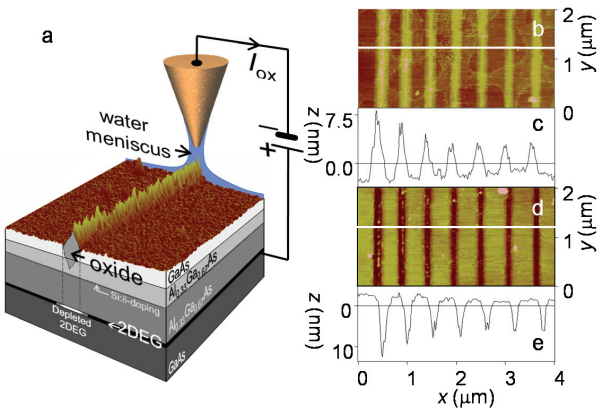
Oxideren met AFM-tips

Een meer geavanceerde techniek voor de fabricage van nanostructuren is lokale anodische oxidatie (LAO) [3]. De techniek berust op dezelfde onderliggende gedachte als het krassen. In dit geval wordt er echter geen oppervlaktemateriaal verwijderd, maar wordt het oppervlak lokaal geoxideerd. De

gevolgen voor de bandstructuur zijn hetzelfde. Door in een vochtige omgeving een oxidatiestroom tussen de AFM-tip en het substraattoepervlak aan te leggen (figuur 2a) kan het substraat lokaal worden geoxideerd. De hoge luchtvochtigheid zorgt voor een watermeniscus tussen de tip en het substraat, de oxidatiestroom reduceert het water aan de tip (anode) tot OH^- , wat vervolgens aan het substraat (kathode) reageert met, in dit geval, het gallium en de arsenide tot oxiden van beide materialen. De mate van oxidatie wordt bepaald door de grootte van de oxidatiestroom. Naarmate deze groter wordt, wordt de oxidelaag groter. Omdat de dichtheid van de oxiden lager is dan dat van het uitgangsmateriaal zullen deze uit het oppervlak geduwd worden. De oxidelijnen zijn daardoor duidelijk zichtbaar op AFM-hoogteplaatjes (figuur 2a, b en c). Met behulp van zoutzuur (HCl) kan het oxide selectief verwijderd worden en wordt de oxidatiediepte zichtbaar (figuur 2d en e). De hoogte van de isolerende barrière in het 2DEG is direct afhankelijk van de oxidatiediepte, wat de oxidatiestroom tot een ideale maat maakt voor de barrièrehoogte. Controle over de oxidatiestroom maakt het dus mogelijk om een bereik van compleet isolerende barrières tot tunnelbarrières te 'schrijven'. Een oxidelijne kan, in tegenstelling tot het krassen, in één vloeiende beweging 'geschreven' worden en heeft dus veel



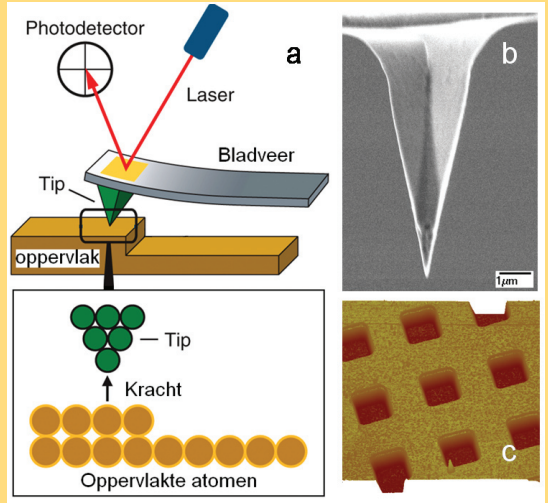
Figuur 1 a) Schematische voorstelling van het krassen met een AFM-tip in een heterostructuur. Direct onder de gekraaste groef verdwijnen de elektronen en ontstaat een barrière. b) Typisch voorbeeld van een heterostructuur gebruikt voor het maken van elektronische structuren. c) De bijbehorende bandstructuur vóór het krassen (blauw) en ná het krassen (rood). Duidelijk zichtbaar is de geleidingsband (CB) die na het krassen boven de Fermi-energie (ϵ_F) komt te liggen met als gevolg dat het tweedimensionale elektronengas verdwijnt. d) AFM-hoogteplaatje van een ringstructuur, de donkere lijnen zijn de dieper gelegen gekraaste groeven. In de figuur zijn het geleidingspad (rood) en de quantum-puntcontacten (groen) aangegeven. De in-plane gates (IPG) kunnen worden gebruikt om de grootte van de structuur verder te beïnvloeden.



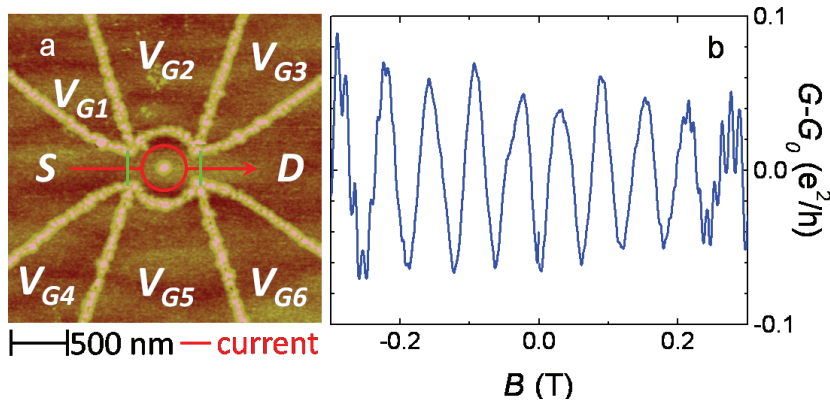
Figuur 2 a) Schematische illustratie van lokale anodische oxidatie met een AFM. Een oxidatiestroom tussen tip en substraat in de aanwezigheid van water zorgt ervoor dat het oppervlak lokaal kan worden geoxideerd. b) Geoxideerde verticale lijnen met aflopende oxidatie stromen. c) Doorsnede langs de witte lijn in b). d) Zelfde geoxideerde lijnen na het etsen met HCl. Het oxide is selectief verwijderd en de doordringdiepte wordt duidelijk zichtbaar. e) Doorsnede langs de witte lijn in d).

De atoomkrachtmicroscop

Atoomkrachtmicroscopie (AFM of *Atomic Force Microscope*) is een afbeeldingstechniek die in de jaren tachtig door Binnig, Quate en Gerber werd uitgevonden. De AFM gebruikt een bladveer met aan het uiteinde een atomair scherpe naald die de hoogteverschillen in beeld brengt (figuur 3a). De naald beweegt zich in een rasterpatroon over het oppervlak en reageert op de atomaire krachten met het oppervlak. De naald beweegt op en neer en daarmee de bladveer. De buiging van de bladveer wordt gemeten met een laser en een lichtgevoelige sensor. De laserbundel reflecteert aan het einde van de bladveer en wordt gedetecteerd door een fotodiode bestaande uit vier kwadranten. Zowel de buiging (kracht loodrecht) als de torsie (wrijving van de tip) van de bladveer kunnen gemeten worden. De laterale resolutie van een AFM is beperkt door de grootte van de tip van de naald, typisch in de orde van 10 nm (figuur 3b). De verticale resolutie is veel beter, zelfs tot sub-nanometers, en wordt uiteindelijk beperkt door de nauwkeurigheid van de fotodetector. De interactie tussen tip en substraat wordt beïnvloed door bijvoorbeeld vanderwaals-, capillaire, chemische, elektrostatische of magnetische krachten. Door een slimme keuze van tip of scanmode kan men verschillende krachten gebruiken om verschillende eigenschappen van het oppervlak te bekijken. Magnetische krachten kunnen in beeld worden gebracht door gebruik te maken van een magnetische tip. Een typisch voorbeeld van een oppervlak bekeken met een standaard AFM-tip is te zien in figuur 3c. We zien hier een raster van vierkante putjes in een silicium substraat. Het scanoppervlak is 30 μm bij 30 μm en de individuele putjes zijn 100 nm diep en 5 μm breed.



Figuur 3 a) Illustratie van de werking van een atoomkrachtmicroscop (bron: <http://nano.tm.agilent.com>). Een atomair scherpe tip tast het oppervlak af en brengt zo de oppervlaktemorfologie van het substraat in beeld (zie tekst). b) Elektronenstraalmicroscopieplaatje van een AFM-tip. c) AFM-hoogteplaatje van een 30 μm bij 30 μm raster van vierkante putjes in een silicium substraat. De individuele putjes zijn 100 nm diep en 5 μm breed.



Figuur 4 a) AFM-hoogteplaatje van een geoxideerde quantumring. Onder de oxides (lichte lijnen) is het tweedimensionaal elektronengas verdwenen, ertussen (donker oranje) blijft een geleidende ring over (aangegeven met de rode lijn). De groene lijnen geven de quantum-puntcontacten aan, aan de in- en uitgang van de ring. De *in-plane gates* kunnen worden gebruikt om de grootte van structuur verder te beïnvloeden. b) Aharonov-Bohm oscillaties van de quantumring uit a) in een magneetveld.

meer 'bewegingsvrijheid' en heeft een goede resolutie ($w_{min} = \pm 30$ nm).

Quantumringen

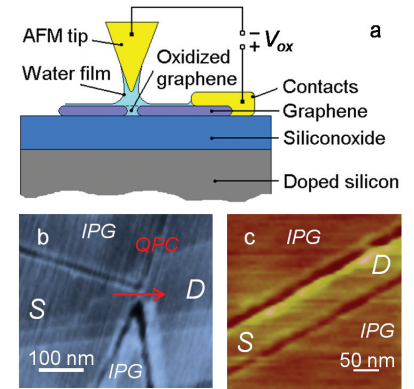
Zeer interessante nanostructuren zijn quantumringen. Figuur 4a laat een voorbeeld van een quantumring zien, gefabriceerd met behulp van LAO met een AFM. Onder de geoxideerde witte lijnen bevinden zich de isolerende barrières met daartussen een hoog-mobiliteit tweedimensionaal elektronengas (donker oranje). De rode lijn geeft het stroompad aan met aan de ingang (S) en uitgang (D) van de ring een quantum-puntcontact (QPC) dat de koppeling met de buitenwereld bepaalt. Deze koppeling kan beïnvloed worden met gates V_{G1} , ..., V_{G6} die zijn uitgesneden in hetzelfde vlak als de ring, zogenaamde *in-plane gates*. Een spanning op deze gates knijpt de ring en/of puntcontacten als het ware samen of maakt ze verder open.

Een puur quantummechanisch effect

zichtbaar in deze ringen is het Aharonov-Bohmeffect (zie figuur 4b). Een elektron gedraagt zich in dit geval als een golf. Het elektron komt de ring binnen en gaat als golf zowel door de bovenste als de onderste arm van de ring (denk aan Youngs dubbelspleet-experiment alleen nu met elektronen). Als gevolg van het magneetveld binnen in de ring, ondergaat het elektron in elke arm een verschillende faseverandering. De resulterende constructieve of destructieve interferentie aan de uitgang van de ring, is meetbaar als een hoge en lage geleiding G door de ring. Omdat de faseverandering direct afhankelijk is van het magneetveld zien we dus oscillaties als functie van het aangelegde veld. Het intrigerende van dit effect is dat de elektronen niet door het magneetveld hoeven te bewegen, ze 'voelen' op afstand dat er een magneetveld aanwezig is in het binnenste van de ring.

Grafeen

Naast het oxideren en structureren van traditionele materialen als AlGaAs hebben we recent laten zien dat het ook mogelijk is om met deze techniek grafeen te structureren [4]. Grafeen is een enkele laag van koolstofatomen gerangschikt in een honingraatrooster met zeer interessante fysische eigenschappen [5, 6]. Elektronen in grafeen gedragen zich als massaloze relativistische deeltjes waardoor het mogelijk wordt om quantum-elektrodynamica te bestuderen in een potloodstreep. Ook hier



Figuur 5 a) Schematische opstelling voor de oxidatie van grafeen. Een oxidatiespanning tussen AFM-tip en grafeenlaag zorgt ervoor dat, in een vochtige omgeving, het grafeen oxideert tot koolstofoxides en hydroxides. b) en c) AFM-hoogteplaatjes van een grafeen quantum-puntcontact en nanolintje. Op de donkere lijnen is het grafeen verdwenen door oxidatie, de lichtere gedeelten zijn het achtergebleven grafeen.

blijkt LAO te werken. Bij meer dan 60% luchtvochtigheid wordt nu een oxidatiespanning (enkele volts) tussen tip en grafeen aangelegd (figuur 5a). Koolstofatomen in het grafeen worden geoxideerd tot koolstofoxides en -hydroxides. Deze reactieproducten ontsnappen van het oppervlak en het grafeen verdwijnt lokaal. De grafeenlaag wordt dus werkelijk 'doorgesneden'. We kunnen zo nanostructuren uitsnijden zoals een quantum-puntcontact of een nanolintje (zie figuur 5b en c). Omdat alleen lokaal grafeen wordt weggeoxideerd, blijven er *in-plane gates* achter die gebruikt kunnen worden om de grafeen nanostructuur verder te beïnvloeden.

De resolutie die behaald wordt bij grafeen blijkt verbluffend goed (lijn-

Jos Giesbers (1981) heeft natuurkunde gestudeerd in Nijmegen en is in 2005 afgestudeerd in AFM-lithografie in halfgeleider heterostructuren. Sindsdien heeft hij dit project voortgezet als onderdeel van zijn promotiewerk aan het Laboratorium voor Hoge Magneetvelden (HFML) van de Radboud Universiteit Nijmegen, waar hij momenteel de laatste hand legt aan zijn proefschrift.



J.Giesbers@science.ru.nl

Jan Kees Maan (1949) is sinds 1992 hoogleraar in de gecondenseerde materie en directeur van het HFML in Nijmegen. Zijn onderzoek betreft de fundamentele eigenschappen van zowel *top-down*-nanostructuren van halfgeleiders als *bottom-up*-systemen gemaakt middels chemische zelforganisatie. Gezien de unieke mogelijkheden van het HFML spelen creatieve toepassing van hoge magneetvelden een belangrijke rol.



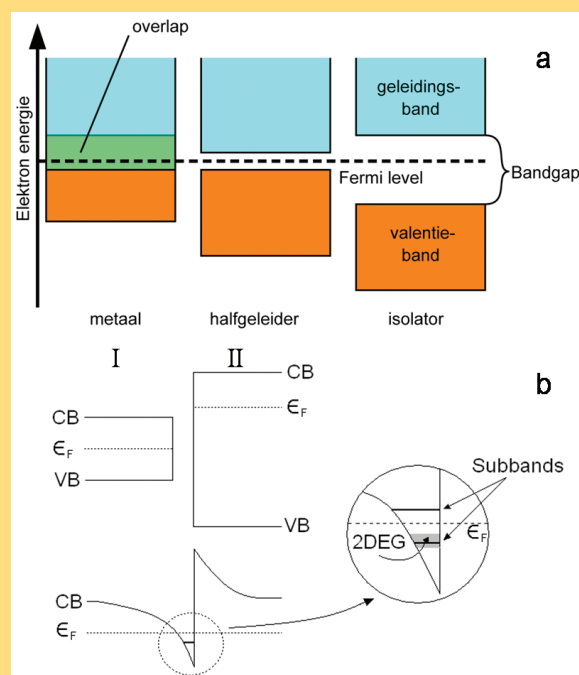
JC.Maan@science.ru.nl

Halfgeleider bandstructuren

Elk materiaal is opgebouwd uit een groot aantal atomen. Deze atomen bestaan uit elektronen gebonden aan een kern. De elektronen in een individueel atoom kunnen maar een bepaalde set atoomorbitalen bezetten. De verschillende configuraties hebben verschillende energieën. In een vaste stof veranderen de discrete energieniveaus in continue energiebanden gescheiden door energiegaps tussen de energiebanden. Aan de hand van de bezetting en ligging van de energiebanden kan onderscheid worden gemaakt tussen metalen, halfgeleiders en isolatoren (zie figuur 6a). Metalen hebben een half gevulde geleidingsband tot aan de Fermi-energie. Isolatoren daarentegen hebben een volle valentieband die door een grote energiegap gescheiden is van de geleidingsband. Pas als elektronen in de geleidingsband terecht komen kan een materiaal stroom geleiden. De grote energiegap bij isolatoren maakt dit onmogelijk. Halfgeleiders hebben ook een energiegap maar deze is veel kleiner en makkelijker te overwinnen voor elektronen.

Deze zogenaamde bandstructuur van halfgeleiders kan worden gemanipuleerd door verschillende materialen samen te voegen tot heterostructuren (zie figuur 6b). In een heterostructuur wordt de bandstructuur zo ontworpen dat de geleidingsband op een bepaald punt onder de Fermi-energie duikt. Dit heeft als gevolg dat op dat punt een gevulde geleidingsband ontstaat die goed zal geleiden. Elders in het materiaal blijft de energiegap en is het materiaal isolerend. Als het punt waarop de geleidingsband onder Fermi-energie ligt erg klein is zal er sprake zijn van quantisatie van de energieniveaus in dat punt, ofwel 'subbanden' ontstaan. Als maar één van deze niveaus bezet is spreken we van een tweedimensionaal

elektronengas in het materiaal (zie figuur 6b). Alle vrije elektronen bevinden zich nu in een tweedimensionaal geleidend vlak in de heterostructuur.



Figuur 6 a) Bandstructuur van een metaal, halfgeleider en een isolator. Alle zijn gevuld met elektronen tot aan de Fermi-energie. b) Twee verschillende materialen met een verschillende energiegap (I, II) worden samengevoegd tot een heterostructuur. Herverdeling van lading zorgt voor buiging van de geleidings- en valentieband, zodat bij de juiste keuze de geleidingsband op één punt onder de Fermi-energie duikt met als gevolg een tweedimensionaal elektronengas.

breedtes < 20 nm) en kan concurreren met state-of-the-art technieken als elektronenstraallithografie. Een groot voordeel ten opzichte van deze technieken is bovendien dat LAO onder omgevingsomstandigheden kan worden uitgevoerd, het resultaat direct

zichtbaar is en het elimineert extra fabricage stappen zoals fotolakprocessering. Omdat grafeen maar een enkele atoomlaag dik is, is de grootste beperking van AFM-structureren – alleen het oppervlak kan worden beïnvloed – niet van toepassing. Dit maakt deze structuringstechniek voor het opkomende grafeen zeer aantrekkelijk.

Conclusie

Atoomkrachtmicroscopie en lithografie zijn zeer effectieve en toegankelijke methoden voor het fabriceren van nano-apparaatjes. Ze openen de mogelijkheid om geavanceerde proof-of-principle-apparaatjes te maken op een simpele manier tegen lage kosten. Met name LAO in grafeen is een veelbelovende techniek die onderzoek in grafeen nano-apparaatjes toegankelijker maakt.

Uli Zeitler (1964) heeft natuurkunde gestudeerd in Konstanz en Grenoble. Na een promotie-onderzoek aan het Max-Planck-Instituut in Grenoble en post-docs in Nijmegen, Nottingham en Hannover is hij sinds 2002 werkzaam als UHD in de gecondenseerde materie bij het HFML in Nijmegen. Zijn onderzoek richt zich op quantumverschijnselen in hoge magneetvelden.



U.Zeitler@science.ru.nl

Referenties

- 1 G. Binnig, C.F. Quade, Ch. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* **56**, (1986) 930-933.
- 2 H.W. Schumacher et al., *Appl. Phys. Lett.* **75**, (1999) 1107-1109.
- 3 R. Held et al., *Appl. Phys. Lett.* **71**, (1997) 2689-2691.
- 4 A.J.M. Giesbers et al., *Solid State Comm.* **147**, (2008) 366-369.
- 5 U. Zeitler, J. Giesbers, J. K. Maan, *NTvN* **73-11**, (2007) 376-380.
- 6 L. Vandersypen, A. Morpuge, *NTvN* **75-01**, (2009) 16-19.