

Optische Kontrolle und metallorganische Modifikation elektrochemisch hergestellter Punktkontakte

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN (Dr. rer. nat.)

von der KIT-Fakultät für Physik des
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)
genehmigte

DISSERTATION

von

Torben Staiger

Tag der mündlichen Prüfung: 17. Juli 2020

Referent: Prof. Dr. Thomas Schimmel

Korreferent: Prof. Dr. Heinz Kalt

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen zu atomaren Transistoren und substratkonsumierenden metallorganischen Schichten (SCMOLs)	5
2.1	Einführung	5
2.2	Ladungstransport durch Punktkontakte	6
2.3	Methoden zur Herstellung von Punktkontakten	10
2.3.1	Mechanische Methode	11
2.3.2	Elektrochemische Methode	12
2.3.3	Lichtinduzierte Methode	12
2.4	Elektrochemische Grundlagen	13
2.4.1	Grundlegende Begrifflichkeiten	13
2.4.2	Elektrochemische Doppelschicht	14
2.4.3	Ladungstransfer über die Phasengrenze	15
2.4.4	Elektrisches Potential einer Metallelektrode	17
2.4.5	Potentialkontrolle bei Zwei-Elektroden- vs. Drei-Elektroden-Anordnung	18
2.5	Atomarer Transistor	19
2.5.1	Einführung	19
2.5.2	Probenpräparation mittels Fotolithografie	20
2.5.3	Probenpräparation mittels Elektronenstrahlithografie	23
2.5.4	Apparativer Aufbau und Steuerungsprogramm	25
2.5.5	Charakterisierung des elektrochemischen Systems atomarer Transistoren mittels zyklischer Voltammetrie	28
2.5.6	Funktionsweise atomarer Transistoren	30
2.6	Substratkonsumierende metallorganische Schichten (SCMOLs)	33
2.6.1	Einführung	33
2.6.2	SCMOL-bildende Moleküle	34
2.6.3	Schichtbildung und Wachstumsverhalten	35
2.6.4	Strukturuntersuchung von SCMOLs	38
3	Optoelektronisches Bauelement auf der Basis eines atomaren Transistors	39
3.1	Einführung	39
3.2	Apparativer Aufbau	41
3.3	Laserinduziertes Schalten atomarer Transistoren	43

3.3.1	Pulslaserinduzierte Schaltvorgänge von Punktkontakten	43
3.3.2	Bistabiles pulslaserinduziertes Schalten mit hoher Zuverlässigkeit	48
3.3.3	Bistabiles cw-laserinduziertes Schalten	51
3.3.4	Zyklische cw-laserinduzierte Leitwertänderung	55
3.3.5	Diskussion des Schaltverhaltens	57
3.4	Elektrochemische Kontrolle atomarer Transistoren unter dem Einfluss von Laserstrahlung	63
3.4.1	Schaltverhalten unter Bestrahlung des Kontaktbereichs mit kontinuierlicher Laserstrahlung	63
3.4.2	Schaltverhalten unter Bestrahlung des Kontaktbereichs mit gepulster Laserstrahlung	66
3.4.3	Diskussion des Schaltverhaltens	70
3.5	Fazit	71
4	Modifikation atomarer metallischer Punktkontakte durch das Wachstum metallorganischer Schichten	75
4.1	Einführung	75
4.2	SCMOL-bildende nicht thiolterminierte Moleküle	76
4.3	Wachstumskinetik und Eigenschaften der SCMOLs	77
4.3.1	Untersuchung des SCMOL-Wachstums	77
4.3.2	EDX-Elementanalyse an SCMOLs	83
4.4	Elektrische Leitfähigkeit der SCMOLs	85
4.4.1	Probenpräparation	85
4.4.2	Messmethode	86
4.4.3	Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit	88
4.4.4	Diskussion	102
4.5	SCMOL-Bildung an Cu-Punktkontakten des atomaren Transistors	103
4.6	Fazit	110
5	Zusammenfassung und Ausblick	113
A	Anhang	117
A.1	Übersicht über die in dieser Arbeit verwendeten Proben	118
A.2	Verzögerung zwischen dem Triggersignal und dem Aussenden des Laserpulses	119
A.3	Abschätzung für die Zeitdauer des Abkühlens der Punktkontakt-Zuleitung	119
A.4	SCMOL-Bildung an Cu-Punktkontakten des atomaren Transistors	120

1 Einleitung

Der atomare Transistor ist ein elektronisches Bauelement aus Metall, mit dem sich ein elektrischer Schaltkreis durch die kontrollierte und reversible Umpositionierung weniger Metallatome zyklisch öffnen und schließen lässt [1–3]. Mit der atomaren Größenordnung des schaltbaren Elements und Betriebsspannungen von weniger als 50 mV dringt der atomare Transistor in Bereiche vor, die mit der konventionellen Mikroelektronik aufgrund physikalischer Grenzen nicht erreicht werden können [4–7]. Damit stellt der atomare Transistor ein neuartiges Konzept zur Miniatürisierung und gleichzeitigen Reduzierung der Leistungsaufnahme elektronischer Bauelemente dar.

Das Bauelement wurde in der Arbeitsgruppe von Professor Dr. Thomas Schimmel entwickelt und basiert auf einem elektrochemisch hergestellten Punktkontakt, ein metallischer Kontakt von atomarer Skala, der zwei ortsfeste Elektroden Source und Drain leitend miteinander verbindet [1–3]. Der Punktkontakt entsteht durch elektrochemische Abscheidung von metallischen Kristallen in eine typischerweise wenige 100 nm große Lücke zwischen den beiden Elektroden und kann durch das externe Potential einer Gate-Elektrode kontrolliert geöffnet und geschlossen werden. Der Leitwert des Punktkontakts nimmt keine beliebigen Werte an, sondern ist für Metalle wie z. B. Gold, Silber und Kupfer quantisiert in ganzzahligen Vielfachen des Leitwertquantums $G_0 = 2e^2/h$. Da der elektrische Strom durch einen Punktkontakt des atomaren Transistors in der Größenordnung von 1 μ A liegt, ergibt sich ein Signal-Rausch-Verhältnis, welches kompatibel mit der heutigen Elektronik ist. Das Bauelement kann bei Raumtemperatur, im flüssigen oder gelierten Elektrolyt, bei Normaldruck und unter Lufteinfluss betrieben werden.

Bisher wurden die Punktkontakte atomarer Transistoren auf Basis von Silber [1–3], Kupfer [8], Blei [9, 10], Eisen [11], Bismut [11] und Zink [11] realisiert. Das Schalten eines Punktkontakts durch Variation des Potentials der Gate-Elektrode basiert nach einem theoretischen Modell auf einer Änderung der Grenzflächenspannung der Metall-Elektrolyt-Grenzfläche infolge der Potentialänderung der Gate-Elektrode [12]. Die Variation der Grenzflächenspannung bewirkt eine Abstandsänderung der unmittelbaren Zuleitungen zum Punktkontakt aufgrund deren Deformation und führt zu einer Änderung der Kontaktkonfiguration. Neben der elektrochemischen Kontrolle des Punktkontakts gelang es auch, die Punktkontakte atomarer Transistoren mithilfe einer mechanischen Methode [13], wie der Methode der mechanisch kontrollierbaren Bruchkontakte (MCBJ, *mechanically controllable break junction*), oder durch externe Magnetfelder über die Magnetostriktion [11] zu kontrollieren.

Mit der elektrochemischen Kontrolle kann ein zuverlässiges Schalten eines Punktkontakts nur über einen Feedback-Mechanismus erzielt werden und der Schaltzeitpunkt ist nur mit einer Genauigkeit von wenigen Sekunden bestimmbar. Zudem ist die Schaltfrequenz, die aufgrund langsamer elektrochemischer Umlagerungsprozesse typischerweise im Bereich kleiner als 1 Hz liegt, nur begrenzt kontrollierbar. Mit der magnetischen Kontrolle konnte der Schaltzeitpunkt zeitlich eingeschränkt und mit einer Genauigkeit von 50 ms bestimmt werden. Jedoch konnte die Schaltfrequenz weder mit der mechanischen noch mit der magnetischen Kontrolle der Punktkontakte signifikant erhöht werden. Da für konkrete Anwendungen eine möglichst präzise Bestimmung des Schaltzeitpunkts und eine hohe Schaltfrequenz von großer Bedeutung sind, wird nach weiteren Kontrollmöglichkeiten des Punktkontakts gesucht. Eine Möglichkeit bietet eine optische Kontrolle des Punktkontakts. Ein optisch kontrolliertes Schalten eines Punktkontakts aus Gold wurde im Jahr 2019 durch eine thermische Expansion infolge plasmonischen Heizens bei Raumtemperatur demonstriert [14]. Für die Realisierung des Schaltens wurden die makroskopischen Punktkontakt-Zuleitungen eines Gold-Bruchkontakts mit einer LED-Lampe bestrahlt. Jedoch lag die Schaltfrequenz unter 1 Hz und der Schaltzeitpunkt auf die Bestrahlung erfolgte um einige s verzögert. Allerdings sollte durch kleinere Punktkontakt-Zuleitungen und eine kleinere bestrahlte Fläche eine Erhöhung der Schaltfrequenz von Punktkontakten realisierbar sein, da die Aufheiz- bzw. Abkühlzeit mit der Größe der Punktkontakt-Zuleitungen abnimmt. So sollten diese Zeiten bei Punktkontakt-Zuleitungen mit einer Größe von 1 μm bis 2 μm , was einer realistischen Größe im Falle des atomaren Transistors entspricht, im ns-Bereich liegen [14, 15].

Ein Ziel dieser Arbeit war, die Kontrollmöglichkeiten des Punktkontakts atomarer Transistoren um eine optische Kontrolle zu erweitern und auf diese Weise eine deutlich präzisere Bestimmung des Schaltzeitpunkts und eine Erhöhung der Schaltfrequenz der Punktkontakte atomarer Transistoren zu erzielen. Durch die optische Kontrolle von Punktkontakten sollte auf Basis des atomaren Transistors ein optoelektronisches Bauelement realisiert werden, welches Licht als Eingangssignal in einen elektrischen Strom als Ausgangssignal übersetzt. Für die Realisierung einer optischen Kontrolle sollten Silberkristalle zur Herstellung des Punktkontakts abgeschieden werden, da in diesem Falle die unmittelbaren Kontakt-Zuleitungen aus Silber in Form von Nanoantennen plasmonisch angeregt werden können und auf diese Weise zu einer Erwärmung führen.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war, elektrochemisch hergestellte Punktkontakte des atomaren Transistors chemisch zu beeinflussen, indem die Konfiguration des Punktkontakts mit einer chemischen Methode verändert werden sollte. Für eine chemische Beeinflussung des Punktkontakts sollten die von Stefan Walheim in der Arbeitsgruppe von Professor Dr. Thomas Schimmel entdeckten substratkonsumierenden metallorganischen Schichten (SCMOLs, *substrate-consuming metal-organic layers*) verwendet werden [16–18]. SCMOLs bilden sich bisher aus zwei- oder mehrfach thiolterminierten Molekülen aus der Lösung oder der Gasphase mit Kupfer- oder Silbersubstraten spontan und selbstorganisierend. Dabei sind die metallorganischen Schichten gegenüber der ursprünglichen Metallschicht dickenverstärkt. Während des Wachstums werden die organischen Moleküle unter Verbrauch des Metallsubstrats in die sich bildende Schicht stöchiometrisch eingebaut. Dieser Wachstumsprozess der SCMOL unterscheidet sich grundlegend von

bislang bekannten Selbstorganisationsprozessen von thiolterminierten organischen Molekülen, die zur Ausbildung einer Monolage führen [19, 20]. Im Rahmen dieser Arbeit sollte die Materialklasse der SCMOLs um SCMOLs basierend auf den nicht thiolterminierten Molekülen Tetrathiafulvalen-Tetracyanochinodimethan (TTF-TCNQ), Tetrathiafulvalen (TTF) oder Tetracyanochinodimethan (TCNQ) erweitert werden. TTF-TCNQ zeichnet sich durch eine metallische elektrische Leitfähigkeit aus [21–23], wodurch erstmals eine elektrisch leitfähige SCMOL hergestellt werden sollte. Auf Grundlage der SCMOLs basierend auf den nicht thiolterminierten Molekülen sollte dann der Einfluss einer nicht thiolterminierten SCMOL-bildenden Lösung auf den Leitwert eines Cu-Punktkontakts des atomaren Transistors untersucht werden. Durch eine SCMOL-Bildung an der Oberfläche des Cu-Punktkontakts sollte sich die Kontaktkonfiguration ändern, was infolge einer Messung des Punktkontakt-Leitwerts dargelegt werden sollte. Auf diese Weise sollte der Punktkontakt des atomaren Transistors ein Sensor für die SCMOL-Bildung mit atomarer Auflösung im Punktkontaktbereich darstellen. Des Weiteren sollte durch eine SCMOL-Bildung am Punktkontakt eine SCMOL-Hülle um den Punktkontakt entstehen, die für eine stabilisierende Wirkung sorgen sollte, sodass eine Konservierung eines Punktkontakts außerhalb einer elektrochemischen Umgebung an Luft erzielt wird. Dies ist ohne diese Stabilisierung bisher aufgrund der auftretenden Kapillarkräfte nicht gelungen, die beim Trocknen des Punktkontakts nach dem Herausnehmen aus der elektrochemischen Umgebung entstehen.

2 Grundlagen zu atomaren Transistoren und substratkonsumierenden metallorganischen Schichten (SCMOLs)

2.1 Einführung

Der atomare Transistor ist ein elektronisches Bauelement, welches einen elektrischen Schaltkreis durch eine reversible Umlagerung weniger Atome oder eines einzelnen Atoms kontrolliert und reversibel schließt und öffnet. Das Schließen und Öffnen des atomaren Kontakts (Punktkontakts) aus z. B. Silber wird durch Variation des externen Potentials einer Gate-Elektrode kontrolliert. Im Vergleich zu Halbleiterbauelementen mit Strukturgrößen auf der Nanometer-Skala (kleinste Strukturgrößen, die mit Lithografieverfahren hergestellt werden können, liegen bei kleiner 10 nm [24–27]) kann mit dem atomaren Transistor eine weitere Miniaturisierung elektronischer Bauelemente erzielt werden. Die Betriebsspannung beträgt weniger als 50 mV und ermöglicht somit eine extrem geringe Leistungsaufnahme. Auf diese Weise können energieeffiziente elektronische Bauelemente auf einer atomaren Skala entwickelt werden. Da beim atomaren Transistor der Schaltprozess digital abläuft, ergeben sich nichtlineare Strom-Spannungs-Charakteristiken, die für digitale Anwendungen und Logikschaltungen erstrebenswert sind. Die Punktkontakte atomarer Transistoren werden aus gewöhnlichen, reichlich vorhandenen, preiswerten und nicht-toxischen Metallen wie Silber oder Kupfer hergestellt.

Nachfolgend sollen die Grundlagen zu atomaren Transistoren beschrieben werden. Dazu wird in Kapitel 2.2 zunächst der Ladungstransport durch Punktkontakte erläutert. Inhaltlich folgt dieses Kapitel den Arbeiten von Wertz [11], Obermair [28] und Gross *et al.* [29]. Anschließend werden die Methoden für die Herstellung von Punktkontakten vorgestellt (siehe Kapitel 2.3). Daraufhin werden in Kapitel 2.4 allgemeine elektrochemische Grundlagen behandelt. Diese folgen inhaltlich den Arbeiten von Wertz [11] und Obermair [28]. Kapitel 2.5 beschreibt die Herstellung und Funktionsweise atomarer Transistoren. Abschließend wird in Kapitel 2.6 die Materialklasse der substratkonsumierenden metallorganischen Schichten (SCMOLs, *substrate-consuming metal-organic layers*) eingeführt, die für die chemische Beeinflussung eines Punktkontakts genutzt werden soll.

2.2 Ladungstransport durch Punktkontakte

Elektrochemisch hergestellte Punktkontakte bilden die Basis atomarer Transistoren. Punktkontakte verbinden zwei makroskopische Elektroden durch eine nanoskopische Verbindung aus nur einem oder wenigen Atomen leitend miteinander. Die Abmessungen eines Punktkontakts liegen in der Größenordnung der Fermi-Wellenlänge λ_F , weshalb der elektronische Ladungstransport durch Punktkontakte mithilfe der Quantenmechanik beschrieben wird und deren Leitwerte quantisiert sind. Die Fermi-Wellenlänge λ_F beträgt für Metalle wie z. B. Silber etwa 0,5 nm [30, 31]. Zudem sind die Abmessungen eines Punktkontakts normalerweise deutlich kleiner als die mittlere freie Weglänge l der Leitungselektronen, sodass sich die Elektronen ballistisch, d. h. ohne Stoßprozesse durch die leitende Verbindung bewegen können. Die mittlere freie Weglänge l beträgt für Metalle typischerweise 1 nm bis 10 nm [32]. Der Leitwert eines metallischen Punktkontakts ist abhängig vom Metall, der Kontaktgeometrie, der Geometrie der unmittelbaren Punktkontakt-Zuleitungen und den Umgebungsbedingungen [33]. Insbesondere die Atomorbitale bestimmen mit einem signifikanten Beitrag zu den Bändern im Bereich des Fermi-Niveaus die Leitwertquantisierung von Punktkontakten [34].

Im Folgenden wird die theoretische Beschreibung des elektrischen Ladungstransports durch idealisierte Punktkontakte mithilfe des Freien-Elektronengas-Modells vorgestellt. Die Beschreibung des Freien-Elektronengas-Modells folgt inhaltlich Wertz [11], Gross *et al.* [29] und Obermair [28]. Das freie Elektronengas beschreibt ein Modell, bei dem sich die Elektronen frei im Leitungsband von Metallen oder Halbmetallen bewegen können. Dabei wird die Wechselwirkung der Elektronen untereinander und mit den Atomrümpfen vernachlässigt. Mit dem Freien-Elektronengas-Modell lassen sich realistische dreidimensionale Modelle von Punktkontakten unter Berücksichtigung der Punktkontakt-Zuleitungen betrachten. Auf Grundlage dieses Modells lassen sich die elektronischen Transporteigenschaften einfacher monovalenter Metalle wie Alkalimetalle sowie Silber, Kupfer und Gold, deren Fermi-Fläche annähernd kugelförmig ist, gut als Näherung beschreiben [35–37]. Im Modell können sich die Elektronen in einem atomaren Kontakt frei und unabhängig voneinander in einem von den positiven Ionen vorgegebenen einschneidenden Potential bewegen, dessen Abmessungen in der Größenordnung der Wellenlänge der Elektronen liegen.

Nachfolgend soll ein eindimensionales Elektronengassystem betrachtet werden, bei dem sich die Elektronen nur in x -Richtung frei bewegen können und ihre Bewegung in y - und z -Richtung durch je zwei unendlich hohe Potentialwälle bei $y = \pm L_y/2$ und $z = \pm L_z/2$ eingeschränkt ist. Zum Lösen der Schrödingergleichung $\hat{H}\Psi = E\Psi$ wird folgender Ansatz für die Wellenfunktion $\Psi(\mathbf{r})$ gewählt:

$$\Psi(\mathbf{r}) = \Phi_{n_1, n_2}(y, z)e^{ik_x x}. \quad (2.1)$$

Als Lösung erhält man die Energieeigenwerte E_{n_1, n_2} , die sich wie folgt berechnen lassen:

$$E_{n_1, n_2} = \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m} + \varepsilon_{n_1, n_2} = \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m L_z^2} n_1^2 + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m L_y^2} n_2^2. \quad (2.2)$$

Dabei charakterisieren die Quantenzahlen n_1 und n_2 ($n_{1,2} = 1, 2, 3, \dots$) die Eigenzustände in der yz -Ebene. Somit ergeben sich parabelförmige Subbänder, die für $k_x = 0$ die Werte ε_{n_1, n_2} besitzen. Im Vergleich zum Fall ohne Einschränkung in y - und z -Richtung, kommt es zu einer Erhöhung der Grundzustandsenergie, die für kleiner werdende Abstände zwischen den Potentialwällen weiter zunimmt und die Abstände zwischen den Subbändern vergrößern würde. Für die Zustandsdichte $D(E)$ gilt:

$$D(E) = \sum_{n_1, n_2} D_{n_1, n_2}^{(1D)}(E),$$

mit
$$D_{n_1, n_2}^{(1D)}(E) = \begin{cases} \frac{L}{2\pi} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{1/2} (E - \varepsilon_{n_1, n_2})^{-1/2} & \text{für } E \geq \varepsilon_{n_1, n_2} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}. \quad (2.3)$$

Ein beispielhafter Verlauf der parabelförmigen Subbänder sowie der zugehörigen Zustandsdichte ist in Abbildung 2.1 schematisch dargestellt. Dabei sind nur die beiden untersten Subbänder besetzt, was durch die Lage des chemischen Potentials μ gekennzeichnet ist. Die Zustandsdichte $D(E)$ ergibt sich aus der Summe der Zustandsdichten der einzelnen Subbänder.

Mithilfe dieser Überlegungen soll nun der Ladungstransport durch einen Punktkontakt berechnet werden. Dazu wird als einfaches Beispiel ein eindimensionaler Leiter (Quantendraht) betrachtet, wie in Abbildung 2.2 schematisch dargestellt. Der Quantendraht verbindet zwei Elektronenreservoirs mit chemischem Potential μ_l und μ_r miteinander. Die Länge des eindimensionalen Leiters L

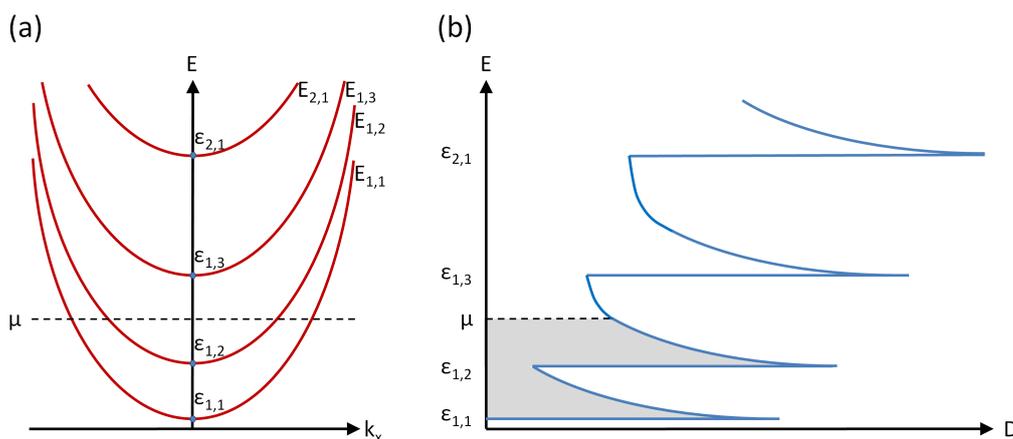


Abbildung 2.1: Aus [11]. Schema der Quantisierung der Energieeigenzustände des eindimensionalen Elektronengassystems. (a) Parabelförmige Subbänder, die den Zusammenhang zwischen E und k_x zeigen. (b) Die Zustandsdichte $D(E)$ des eindimensionalen Elektronengassystems ist die Summe der Zustandsdichten der einzelnen Subbänder.

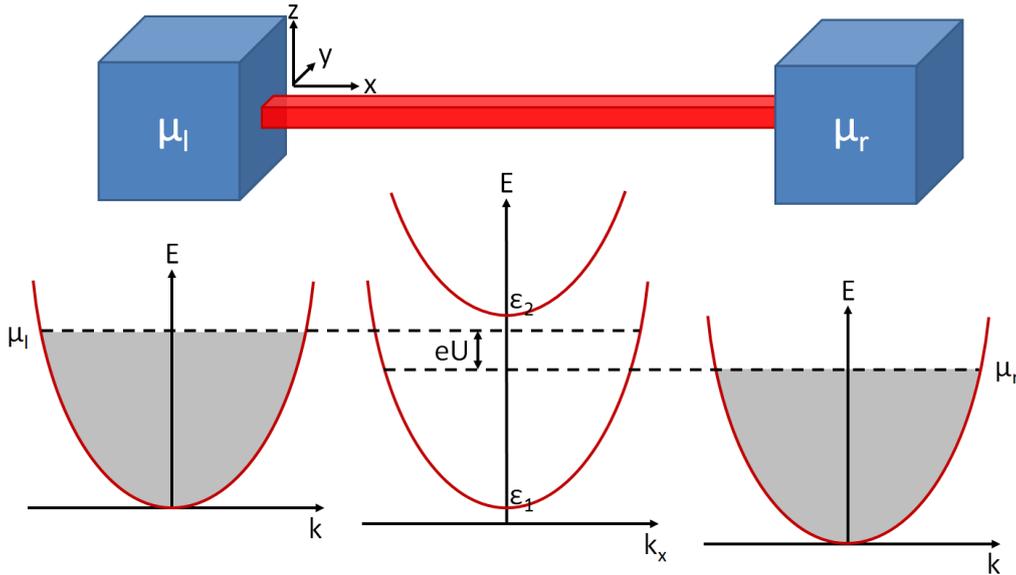


Abbildung 2.2: Aus [11]. Oben: Schematische Darstellung eines eindimensionalen Leiters zwischen zwei Elektrodenreservoirs mit chemischem Potential μ_l und μ_r . Unten: Zusammenhang zwischen E und k für den Quantendraht und die beiden Reservoirs. In den dreidimensionalen Reservoirs besteht eine parabelförmige Dispersion und im Quantendraht liegen Subbänder vor, von denen im betrachteten Beispiel nur das unterste zum Ladungstransport beiträgt.

sei dabei wesentlich kleiner als die mittlere freie Weglänge l . Dadurch finden keine Streuprozesse im Quantendraht statt und die Bewegung der Elektronen erfolgt ballistisch. Zusätzlich soll die Breite des eindimensionalen Leiters kleiner als die Fermi-Wellenlänge λ_F sein, sodass nur das unterste Subband zum elektronischen Transport beiträgt. Der Ladungstransport erfolgt somit in einem einzigen Transportkanal. Eine zwischen den Elektroden angelegte Potentialdifferenz $\Delta\mu = \mu_l - \mu_r$ fällt wegen der ballistischen Ausbreitung der Elektronen nicht längs des Quantendrahts ab, sondern an der Kontaktfläche zu den Reservoirs. Die Potentialdifferenz kann deshalb als Kontaktspannung aufgefasst werden. Die im Quantendraht nach rechts laufenden Elektronen verbleiben aufgrund fehlender Streuprozesse auf dem Potential μ_l und die nach links laufenden auf dem Potential μ_r . Somit besitzen die nach rechts und links laufenden Elektronen unterschiedliche chemische Potentiale.

Für die Stromdichte \mathbf{j}_q als Funktion der mittleren Geschwindigkeit $\langle v \rangle = \langle \hbar \mathbf{k} / m \rangle$ gilt nach dem Sommerfeld-Modell:

$$\mathbf{j}_q = -en\langle v \rangle = -en\frac{\hbar}{m}\langle \mathbf{k} \rangle = -e\frac{1}{V}\sum_{\mathbf{k}\sigma}\frac{\hbar\mathbf{k}}{m}. \quad (2.4)$$

Somit berechnet sich der Strom durch einen Transportkanal wie folgt:

$$\mathbf{I}_q = -e\frac{1}{L}\sum_{\mathbf{k}\sigma}\frac{\hbar(\mathbf{k}^l - \mathbf{k}^r)}{m}. \quad (2.5)$$

Hierbei entsprechen \mathbf{k}^l bzw. \mathbf{k}^r den Wellenvektoren der nach links bzw. rechts laufenden Elektronen und σ dem Spin der Elektronen. Die Summe über die \mathbf{k} -Werte kann mithilfe der Zustandsdichte durch ein Integral ersetzt werden. Durch zusätzliche Summation über die Spin-Freiheitsgrade lässt sich der Strom wie folgt beschreiben:

$$\mathbf{I}_q = -\frac{2e}{2\pi} \int_0^\infty dk \frac{\hbar \mathbf{k}}{m} (f^l(\mathbf{k}) - f^r(\mathbf{k})). \quad (2.6)$$

Des Weiteren wurde $\mathbf{k}^l - \mathbf{k}^r$ durch die Differenz der Besetzungszahlen $f^l(\mathbf{k}) - f^r(\mathbf{k})$ ausgedrückt. Durch die Substitution $dE = (\hbar^2 \mathbf{k}/m) dk$ ergibt sich für den Strom:

$$\mathbf{I}_q = -\frac{2e}{2\pi\hbar} \int_0^\infty d\varepsilon \left(f(E - \mu_l) - f(E - \mu_r) \right). \quad (2.7)$$

Dabei bezeichnen $f(E - \mu_l)$ und $f(E - \mu_r)$ die Fermi-Funktionen. Für hinreichend kleine Temperaturen ($k_B T \ll E_F$) ist das Integral über die Fermi-Funktionen gerade $\Delta\mu = \mu_l - \mu_r = -eU$ und es folgt:

$$I_q = \frac{2e^2}{h} U = G_0 U \quad \text{mit} \quad G_0 \approx \frac{1}{12,9 \text{ k}\Omega}. \quad (2.8)$$

Bei einem ballistischen Ladungstransport trägt somit jedes Subband mit G_0 zum Gesamtleitwert G bei. Sind insgesamt N Subbänder besetzt, berechnet sich der Gesamtleitwert G durch Aufsummieren der N Beiträge zu:

$$G = \frac{2e^2}{h} N. \quad (2.9)$$

Hierbei wurde angenommen, dass die elastische Streuung im Quantendraht und die Reflexion der Elektronen an den Übergängen zwischen Quantendraht und Reservoir vernachlässigt werden können. Wird hingegen die elastische Streuung berücksichtigt, können die Elektronen von einem Subband in ein anderes streuen und der Leitwert G lässt sich mithilfe der Landauer-Büttiker-Gleichung wie folgt berechnen:

$$G = \frac{2e^2}{h} \sum_{n=1}^N T_n \quad \text{mit} \quad T_n = \sum_{m=1}^N |t_{nm}|^2. \quad (2.10)$$

T_n stellt die Transmissionswahrscheinlichkeit eines Elektrons in Subband n dar und t_{nm} den Transmissionskoeffizienten des Übergangs von Subband n in Subband m . Bei perfekter Transmission ist $T_n = 1$ und Gleichung 2.10 reduziert sich auf Gleichung 2.9.

In Abbildung 2.3 sind die basierend auf dem Freien-Elektronengas-Modell berechneten Leitwerte eines kreisrunden Punktkontakts mit Zuleitungen in Form einer hyperbolischen Einschnürung dargestellt [38]. Dabei ist in (a) die hyperbolische Einschnürung für verschiedene Öffnungswinkel skizziert und in (b) der berechnete Leitwert G in Abhängigkeit der Querschnittsfläche des Punktkontakts (*Area*) und des Öffnungswinkels ϑ_0 angegeben. Kleine Öffnungswinkel ergeben

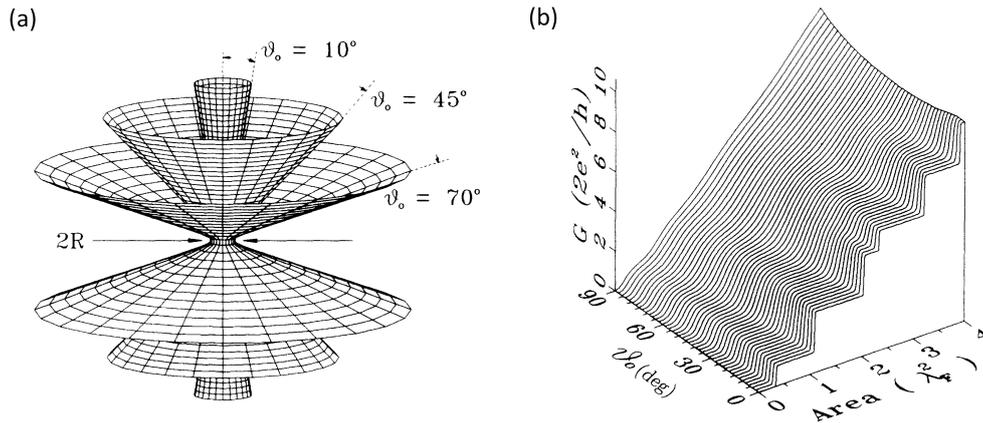


Abbildung 2.3: Aus [38]. (a) Schema eines Kontakts mit Zuleitungen in Form einer hyperbolischen Einschnürung. Die Geometrie der Einschnürung ist durch den Radius R an der schmalsten Stelle der Einschnürung und dem asymptotischen Öffnungswinkel ϑ_0 bestimmt. (b) Berechneter Leitwert G der Einschnürung aus (a) als Funktion der Querschnittsfläche ($Area$) an der schmalsten Stelle der Einschnürung und des Öffnungswinkels ϑ_0 .

den Grenzfall einer annähernd zylinderförmigen Einschnürung, für die eine ausgeprägte Quantisierung des Leitwerts zu erkennen ist und der Leitwert verschiedene ganzzahlige Vielfache des Leitwertquantums G_0 annimmt. Für größer werdende Öffnungswinkel beeinflusst zunehmend die ansteigende Änderung des Potentialverlaufs der Einschnürung den Leitwert und es kommt zur Abrundung der Leitwertstufen. Die Abrundungen können durch eine Kopplung der verschiedenen Moden erklärt werden. Diese Kopplungen der Moden können auftreten, wenn sich das Potential nicht mehr adiabatisch, d. h. hinreichend langsam, ändert. Im Grenzfall eines maximalen Öffnungswinkels ($\vartheta_0 = 90^\circ$) tritt keine Leitwertquantisierung mehr auf. Es ergeben sich zwei Elektroden, die durch eine kreisrunde Öffnung (den Punktkontakt) verbunden und sonst durch eine unendlich dünne Barriere voneinander getrennt sind. Der Grund für das Verschwinden der Leitwertquantisierung ist das Tunneln und Streuen über die Barriere. An diesem Beispiel zeigt sich, dass für eine ausgeprägte Leitwertquantisierung nicht nur ein ballistischer Ladungstransport, sondern auch ein adiabatischer Potentialverlauf der Einschnürung vorauszusetzen ist.

2.3 Methoden zur Herstellung von Punktkontakten

Die Herstellung von metallischen Punktkontakten ist aufgrund deren atomarer Größenordnung und daraus folgend einer Quantisierung des elektronischen Transports durch diese atomaren Kontakte von besonders großem Interesse. Im Wesentlichen wird die Herstellung von Punktkontakten mit einer mechanischen oder elektrochemischen Methode realisiert. Zudem wurde eine Herstellung von Punktkontakten auch mit einer lichtinduzierten Methode erzielt. Diese drei Methoden werden im Folgenden vorgestellt.

2.3.1 Mechanische Methode

Ein mechanischer Ansatz zur Herstellung von Punktkontakten basiert auf einem Rastertunnelmikroskop (STM, *scanning tunneling microscope*) [39–41]. Bei diesem Verfahren wird die metallische Spitze eines STMs wenige Ångström über die Oberfläche eines leitfähigen Substrats gebracht, sodass beim Anlegen einer konstanten Spannung zwischen Spitze und Substrat ein Tunnelstrom in Abhängigkeit des Spitze-Substrat-Abstands gemessen werden kann. Anschließend wird der Abstand zwischen Spitze und Substrat verringert bis ein mechanischer Kontakt entsteht. Dies geht mit einem abrupten Anstieg des Stroms bzw. des Leitwerts einher. Wird die Spitze nach dem ersten Kontakt weiter in das Substrat gedrückt, kann ein stufenförmiges Ansteigen des Leitwerts beobachtet werden, da der Kontaktdurchmesser zunimmt. Bei rückläufiger Spitzenbewegung verringert sich der Kontaktdurchmesser, bis der Kontakt letztendlich reißt. Dabei kann ein stufenförmiges Abnehmen des Stroms bzw. Leitwerts beobachtet werden.

Des Weiteren können mit dem Ansatz der mechanisch kontrollierbaren Bruchkontakte (MCBJ, *mechanically controllable break junction*) [42–46] Punktkontakte hergestellt werden. Ein experimenteller Aufbau zur Realisierung mechanisch kontrollierbarer Bruchkontakte ist in Abbildung 2.4 skizziert. Ein dünner Metalldraht, der in der Mitte seiner Länge auf einen kleineren Durchmesser eingekerbt ist, wird durch jeweils einen Tropfen Epoxydharz neben der Einkerbung auf einem elastischen Substrat befestigt. Das Substrat samt fixiertem Draht wird in einer Dreipunkt-Biegeanordnung befestigt, indem das Substrat von oben durch zwei Halterungen fixiert wird und von unten auf Höhe der Einkerbung ein Piezoelement drückt. Durch eine positive bzw. negative Änderung der Auslenkung des Piezoelements wird das Substrat gebogen bzw. geht in horizontale Stellung zurück. Durch die Biegung wird der Metalldraht gedehnt, was bis zum Bruch des Drahts an der Einkerbung führen kann. Kurz bevor der Metalldraht bricht oder durch das erneute Zusammenführen kann sich ein Punktkontakt mit nur wenigen Atomen im Kontaktdurchmesser bilden. Die Leitwertbestimmung erfolgt durch Messung des durch den Bruchkontakt fließenden Stroms, indem an den Bruchkontakt eine konstante Spannung angelegt wird.

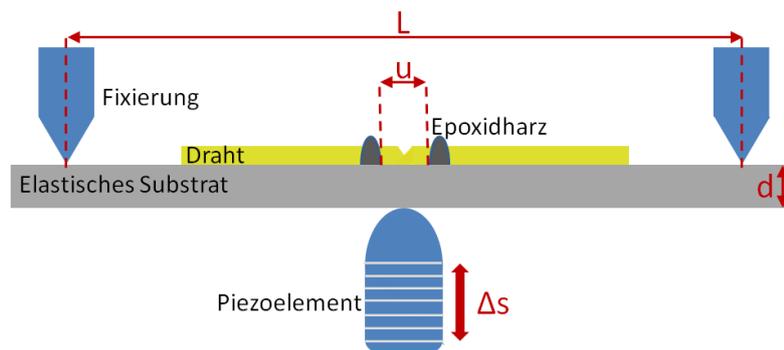


Abbildung 2.4: Aus [11]. Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus zur Herstellung von Punktkontakten mittels mechanisch kontrollierbarer Bruchkontakte.

2.3.2 Elektrochemische Methode

Elektrochemische Verfahren zur Herstellung von Punktkontakten werden durch elektrochemische Abscheidung und Auflösung metallischer Atome realisiert [47–51]. Bei der elektrochemischen Abscheidung werden Metallionen aus einem Elektrolyt in einen Spalt zwischen zwei Elektroden elektrochemisch abgeschieden, bis die Elektroden durch Metallatome leitend miteinander verbunden sind. Der minimale Querschnitt dieser Verbindung kann aus nur wenigen Metallatomen, einem Punktkontakt, bestehen. Im Gegensatz dazu wird bei der elektrochemischen Auflösung eine makroskopische Metallverbindung zwischen zwei Elektroden innerhalb eines Elektrolyts so lange elektrochemisch aufgelöst, bis der minimale Querschnitt der metallischen Verbindung auf atomarer Skala ist. In den beiden Verfahren kann nach der Herstellung der Punktkontakte der minimale Kontaktquerschnitt über metallspezifische Steuerpotentiale zum elektrochemischen Abscheiden und Auflösen kontrolliert werden. Dabei wird das Steuerpotential an eine externe Elektrode angelegt, die sich im Elektrolyt befindet. Der Leitwert des Punktkontakts wird durch Messung des durch den Punktkontakt fließenden Stroms bestimmt.

2.3.3 Lichtinduzierte Methode

Im Folgenden wird die Möglichkeit der Herstellung von Punktkontakten durch thermische Expansion der Punktkontakt-Zuleitung infolge von Lichtabsorption anhand zweier Beispiele aus der Literatur beschrieben.

Eine thermische Expansion eines Festkörpers resultiert aus einem unsymmetrischen Wechselwirkungspotential zwischen den Atomen des Festkörpers. Die Atome des Festkörpers schwingen jeweils um ihre Ruhelage. Wenn dem Festkörper nun Wärmeenergie zugeführt wird, steigt die kinetische und potentielle Energie der Atome, wobei die Gesamtenergie der Atome abhängig von der Temperatur ist. Die Schwingungsamplitude der Atome wird dabei umso größer, je höher die Temperatur ist. Somit wird aufgrund des unsymmetrischen Potentials der Abstand zwischen den Atomen im Mittel größer und es kommt bei Erwärmung zur Expansion des Festkörpers. [52]

Bei einem Festkörper in Form metallischer Nanostrukturen kann eine Temperaturerhöhung insbesondere durch die Anregung von Partikelplasmonen aufgrund der Absorption von Licht erreicht werden. Trifft Licht bzw. eine elektromagnetische Welle auf eine metallische Nanostruktur, kommt es zu einer Oszillation des Elektronengases. Stimmt die Eigenfrequenz der Oszillation des Elektronengases mit der Frequenz der elektromagnetischen Welle überein, sind die Plasmonen in Resonanz. Dadurch wird Licht der Resonanzfrequenz verstärkt absorbiert und es kommt zur Erwärmung [53–55].

Ein Schalten eines Punktkontakts aus Gold konnte durch dessen Bestrahlung mit einer LED-Lampe bei Umgebungsbedingungen infolge plasmonischen Heizens demonstriert werden [14]. Ein dünner Golddraht mit einer Einkerbung wurde mit der Methode der mechanisch kontrollierbaren Bruchkontakte so eingestellt, dass zwischen den Zuleitungen zum Punktkontakt eine

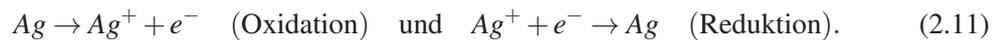
winzige Lücke entstand. Wurde der unterbrochene Golddraht abwechselnd mit der LED-Lampe bestrahlt und nicht bestrahlt, konnte ein Schalten des Kontakts realisiert werden. Der Leitwert des Kontakts betrug im geschlossenen Zustand ungefähr $80 G_0$ und in den Öffnungsvorgängen konnten Leitwertniveaus bei ganzzahligen Vielfachen von G_0 beobachtet werden. Das Schalten wurde durch die thermische Expansion der Kontakt-Zuleitungen durch die Anregung von Plasmonen erklärt.

Ein Punktkontakt konnte auch durch die Bestrahlung einer STM-Spitze aus Platin-Iridium oder Wolfram mit Nanosekunden-Laserpulsen realisiert werden [56]. Dabei befand sich die STM-Spitze unmittelbar über einem Goldsubstrat. Durch thermische Expansion der Spitze konnte ein Kontakt hergestellt werden, sodass bei dessen Öffnungsvorgang durch thermische Kontraktion Punktkontakte mit einem quantisierten Leitwert bei ganzzahligen Vielfachen von G_0 beobachtet werden konnten.

2.4 Elektrochemische Grundlagen

2.4.1 Grundlegende Begrifflichkeiten

Die Elektrochemie befasst sich mit dem Zusammenhang zwischen elektrischen und chemischen Vorgängen, wie z. B. einem elektrischen Ladungstransport über eine Phasengrenze, der durch chemische Reaktionen hervorgerufen wird. Als Phasengrenze wird eine Fläche zwischen zwei Phasen bezeichnet. Beispielhaft sei eine Metallelektrode aus Silber (feste Phase) in einen silberionenhaltigen Elektrolyt (flüssige Phase) eingetaucht. Der elektrische Ladungstransport über die Phasengrenze ist erst durch eine chemische Reaktion möglich, da es sich bei der Elektrode um einen Elektronenleiter und bei dem Elektrolyt um einen Ionenleiter handelt. Die zugehörigen Reaktionsgleichungen für den Ladungstransfer zwischen Ionen in der Lösung und der Elektrode lauten:



Bei der Oxidation gibt ein neutrales Silberatom ein Elektron, welches in der Elektrode bleibt, ab und geht als positiv geladenes Silberion in die Lösung über. Im Gegensatz dazu nimmt bei der Reduktion ein Silberion aus der Lösung ein Elektron aus der Elektrode auf und lagert sich als neutrales Silberatom an der Elektrode an. Abbildung 2.5 zeigt einen schematischen Aufbau einer einfachen elektrochemischen Zelle, die eine experimentelle Anordnung zur Durchführung elektrochemischer Experimente darstellt. Die elektrochemische Zelle besteht aus einer Arbeits- und einer Gegenelektrode, die sich in einem wässrigen Elektrolyt befinden. Die Oxidation und Reduktion an der Arbeitselektrode-Elektrolyt-Phasengrenze können durch Anlegen einer Spannung U zwischen den beiden Elektroden gesteuert werden. Dabei kann der über die Phasengrenze fließende Strom gemessen werden. Mithilfe des Faradayschen Gesetzes lässt sich die über die Phasengrenze transportierte Ladung wie folgt berechnen:

$$Q = \int dt I = n N_i F. \quad (2.12)$$

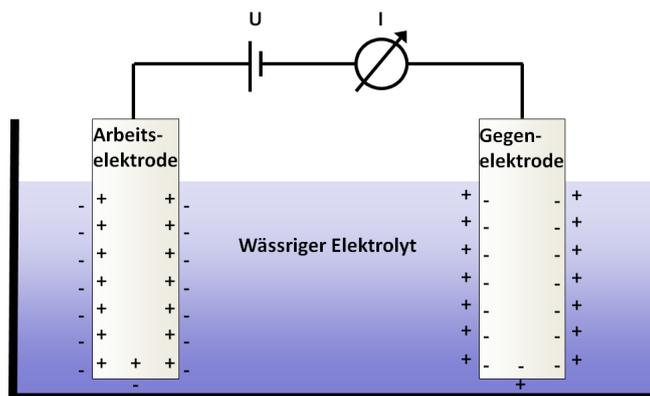


Abbildung 2.5: Aus [11]. Schematischer Aufbau einer einfachen experimentellen Anordnung zur Durchführung elektrochemischer Experimente (elektrochemische Zelle). Ein Gefäß ist mit einem wässrigen Elektrolyt befüllt. In der Elektrolytlösung befindet sich eine Arbeits- und eine Gegenelektrode. Durch Anlegen einer Spannung U zwischen Arbeits- und Gegenelektrode lässt sich das Potential der Arbeitselektrode in Bezug auf die Gegenelektrode vorgeben und damit die Oxidation und Reduktion an der Arbeitselektrode-Elektrolyt-Phasengrenze steuern. Zudem können die Oxidations- bzw. Reduktionsströme gemessen werden.

Dabei ist n die Anzahl der Elektronen, die pro Reaktion transferiert werden, N_i die Stoffmenge der an der Elektrode umgesetzten Spezies i und F die Faradaysche Konstante.

2.4.2 Elektrochemische Doppelschicht

Die elektrochemische Doppelschicht bildet sich an der Grenzfläche zwischen einer Elektrode und einem Elektrolyt, wobei sich zwei entgegengesetzt geladene Schichten gegenüberstehen. Sie stellt den relevanten Bereich bei der Betrachtung der elektrochemischen Reaktionen dar. In Abbildung 2.6 (oben) ist eine schematische Darstellung der Doppelschicht an einer Metall-Elektrolyt-Phasengrenze für eine positiv geladene Metallelektrode (gegenüber dem Elektrolyt) skizziert. Durch die positiv geladene Elektrode lagern sich teilweise und voll solvatisierte, d. h. teilweise oder voll mit einer Hülle von Wassermolekülen umgebene Anionen an die Metallelektrode an. Voll solvatisierte Anionen, die aufgrund ihrer elektrischen Ladung rein elektrostatisch an die Metallelektrode gebunden sind (Physisorption), werden als nichtspezifisch adsorbierte Ionen bezeichnet. Die nichtspezifisch adsorbierten Ionen bilden die äußere Helmholtzschicht. Besteht eine schwächere Bindung zwischen den Wassermolekülen und dem Anion, wird die Solvathülle teilweise abgetrennt und das Anion kann eine chemische Bindung mit der Elektrode eingehen (Chemisorption). In diesem Fall handelt es sich um spezifisch adsorbierte Anionen, die die innere Helmholtzschicht bilden. Diese spezifisch adsorbierten Anionen überkompensieren in der Regel die Oberflächenladung der Metallelektrode, weshalb es zu einer zusätzlichen Anlagerung von Kationen kommt. Außerhalb der beiden Helmholtzschichten, die als starr angenommen werden, schließt sich ein diffuser Bereich an. In diesem diffusen Bereich werden die Wirkung eines elektrischen Felds zwischen den Elektroden, diffusive Prozesse und die Brownsche Molekularbewegung berücksichtigt.

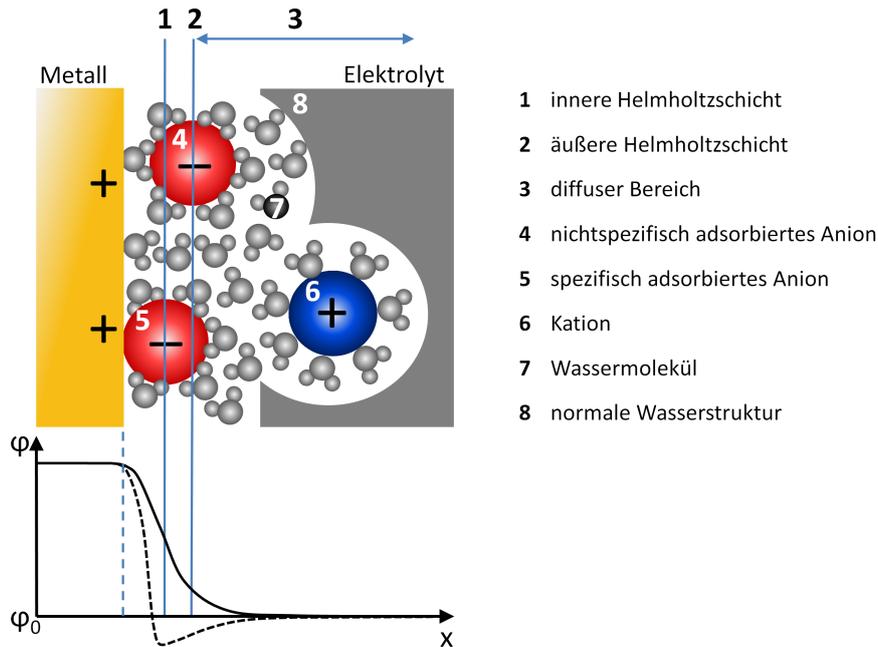


Abbildung 2.6: Aus [11]. Oben: Schematische Darstellung der elektrochemischen Doppelschicht an einer Metall-Elektrolyt-Phasengrenze mit Berücksichtigung der inneren und äußeren Helmholtzschicht sowie eines diffusen Bereichs. Nichtspezifisch und spezifisch adsorbierte Anionen lagern sich an der positiv geladenen Metallelektrode (Anode) an. Die spezifisch adsorbierten Anionen sind dafür verantwortlich, dass sich zusätzlich Kationen anlagern. Unten: Skizze des Potentialverlaufs φ über die Metall-Elektrolyt-Phasengrenze für den Fall von nichtspezifisch (durchgezogene Linie) und spezifisch (gestrichelte Linie) adsorbierten Anionen.

Der Verlauf des elektrischen Potentials φ über die Metall-Elektrolyt-Phasengrenze für nichtspezifisch (durchgezogene Linie) und spezifisch (gestrichelte Linie) adsorbierte Ionen ist in Abbildung 2.6 (unten) skizziert. Für spezifisch adsorbierte Anionen ist ein Überschwingen des Potentials erkennbar, welches durch die Überkompensation dieser Anionen in Bezug auf die Oberflächenladung erklärt wird. Im diffusen Bereich gleicht sich das Potential dem Wert des Potentials der Elektrolytlösung φ_0 an.

Die elektrochemische Doppelschicht kann in einem vereinfachten Modell als Plattenkondensator beschrieben werden. Der Plattenabstand ist dabei von atomarer Größenordnung und wird als Radius eines voll solvatisierten Ions angenommen. Typische experimentelle Werte der Doppelschichtkapazität liegen zwischen $20 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ und $50 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ und für die elektrische Feldstärke ergeben sich Werte von ungefähr $3 \cdot 10^7 \text{ V}/\text{cm}$ beim Anlegen einer Spannung von 1,5 V [57, 58].

2.4.3 Ladungstransfer über die Phasengrenze

Eine elektrochemische Reaktion an der Elektrode-Elektrolyt-Phasengrenze zur kathodischen Abscheidung von Silber auf eine Elektrode bzw. zur Auflösung von Silber kann in vier Teilprozesse unterteilt werden. Diese Teilprozesse sind in Abbildung 2.7 schematisch dargestellt.

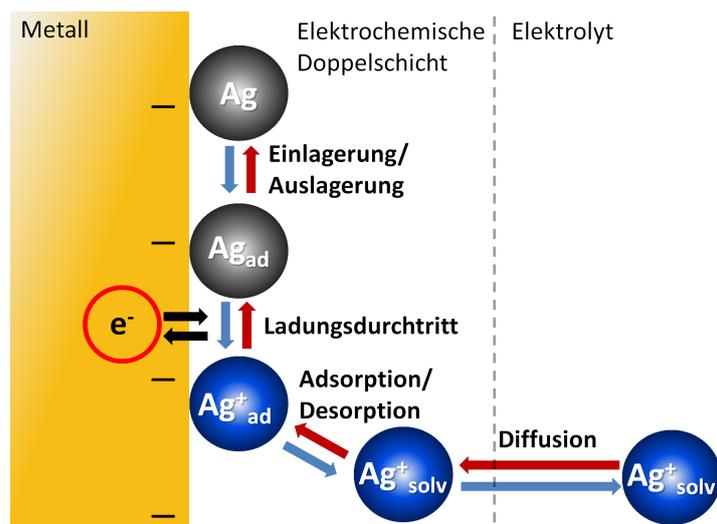


Abbildung 2.7: Aus [11]. Schematische Darstellung der Teilprozesse zur kathodischen Abscheidung eines voll solvatisierten Silberkations aus einem Elektrolyt auf eine Kathode bzw. zur Auflösung eines neutralen Silberatoms von der Kathode.

Im Folgenden werden die Teilschritte für die Abscheidung eines voll solvatisierten Silberkations auf die Metallelektrode gemäß der Reaktionsgleichung $Ag_{\text{solv}}^+ + e^- \rightarrow Ag$ erläutert:

- Im ersten Teilschritt diffundieren voll solvatisierte Silberkationen aus dem Elektrolyt in den Bereich der elektrochemischen Doppelschicht.
- Die Silberkationen verlieren im Nahbereich der Elektrode teilweise ihre Solvathülle und können an die Elektrodenoberfläche adsorbieren.
- Im dritten Teilschritt findet der Ladungsdurchtritt statt. Dabei kann das adsorbierte Silberkation ein Elektron aus der Elektrode unter Bildung eines ladungsneutralen Silberatoms aufnehmen.
- Der letzte Teilschritt ist durch die Einlagerung des Silberatoms in das Kristallgitter gekennzeichnet. Die Einlagerung kann entweder am Ort der Adsorption oder durch Oberflächenwanderung an einer energetisch günstigen Stelle (z. B. Stufe oder Gitterfehler) stattfinden.

Diese beschriebenen Teilschritte erfolgen für die Auflösung eines Silberatoms von der Metallelektrode ($Ag \rightarrow Ag_{\text{solv}}^+ + e^-$) in umgekehrter Weise.

Jeder dieser genannten Teilschritte kann kinetischen Hemmungen unterliegen, die die Reaktionsgeschwindigkeit der elektrochemischen Reaktion verringern. In den meisten Fällen dominiert eine Hemmung eines Teilschritts den Gesamtprozess. Für eine Übersicht der auftretenden Hemmungen wird an dieser Stelle auf die Arbeit von Obermair [28] verwiesen.

2.4.4 Elektrisches Potential einer Metallelektrode

Das Potential einer Metallelektrode stellt eine wichtige Größe in Bezug auf die Kontrolle elektrochemischer Reaktionen dar. Das Gleichgewichtspotential einer Metallelektrode E_0 , bei dem ein Gleichgewicht aus Reduktion und Oxidation an der Phasengrenze der Elektrode besteht, lässt sich mithilfe der Nernstschen Gleichung bestimmen. Es gilt:

$$E_0 = E_{00} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Me}^{z+}}}{a_{\text{Me}}}. \quad (2.13)$$

Dabei gibt E_{00} das Standardpotential eines Me/Me^{z+} -Redoxpaares an, R die universelle Gaskonstante, T die Temperatur, z die Anzahl der Elektronen pro Ion, F die Faradaysche Konstante, $a_{\text{Me}^{z+}}$ die Aktivität der Metallionen in Lösung und a_{Me} die Aktivität des Metalls. Sind nur wenige Ionen im Elektrolyt gelöst, entspricht $a_{\text{Me}^{z+}}$ der Ionenkonzentration in der Lösung $c_{\text{Me}^{z+}}$. Wird zusätzlich das Elektronengas im Inneren der Metallelektrode als reine Phase betrachtet, nimmt a_{Me} den Wert eins an.

Das Potential einer Elektrode kann nur in Bezug auf eine weitere Elektrode, eine Referenzelektrode, angegeben werden. Dazu wird die Potentialdifferenz zwischen den beiden Elektroden gemessen. Eine Potentialdifferenz $\Delta\phi_{\text{AE}}$ ($\Delta\phi_{\text{RE}}$) zwischen einer Arbeitselektrode (Referenzelektrode) und einem Elektrolyt kann im Gegensatz dazu nicht bestimmt werden, da das Potential des Elektrolyts nicht gemessen werden kann. Als Standard-Referenzelektrode wird in der Elektrochemie eine Normal-Wasserstoffelektrode verwendet, die per Definition ein Potential von 0 V hat. Zur Angabe des Elektrodenpotentials der Arbeitselektrode (in Bezug auf die Referenzelektrode) wird die Potentialdifferenz zwischen den beiden Elektroden stromlos gemessen. Diese Potentialdifferenz entspricht der Differenz von $\Delta\phi_{\text{AE}}$ und $\Delta\phi_{\text{RE}}$. Unter Berücksichtigung der Festlegung des Potentials der Referenzelektrode ergibt sich daraus das Potential der Arbeitselektrode (in Bezug auf die Referenzelektrode).

Beim Nernstschen Gleichgewichtspotential heben sich die resultierenden elektrischen Ströme über die Phasengrenze einer Elektrode auf, da an der Phasengrenze ein Gleichgewicht aus Reduktion und Oxidation besteht. Wird die Elektrode mittels Anlegen einer externen Spannung auf ein niedrigeres Potential als ihr Gleichgewichtspotential gesetzt, kommt es zu einer Erhöhung der Reduktionsprozesse zu Ungunsten der Oxidationsprozesse und es fließt ein Nettostrom. In diesem Fall wird das Elektrodenpotential E von sogenannten Überspannungen bestimmt, womit die Abweichung des Elektrodenpotentials bei Stromfluss $E(I)$ vom Gleichgewichtspotential E_0 gemeint ist. Die wesentlichen Ursachen für die Überspannungen sind verschiedene kinetische Hemmungen der in Kapitel 2.4.3 beschriebenen Teilprozesse.

Bei einer Abscheidung von Metallionen auf ein Fremdmittel kann die Abscheidung bei Potentialen beginnen, die oberhalb des Gleichgewichtspotentials liegen. Diese Art der Abscheidung wird Unterpotentialabscheidung genannt.

2.4.5 Potentialkontrolle bei Zwei-Elektroden- vs. Drei-Elektroden-Anordnung

Um elektrochemische Prozesse an der Arbeitselektrode zu steuern, ist es notwendig, die Potentialdifferenz zwischen Arbeitselektrode und Elektrolyt $\Delta\phi_{AE}$ durch Anlegen einer externen Spannung zu kontrollieren. Die Potentialdifferenz lässt sich am einfachsten mit der in Abbildung 2.5 dargestellten elektrochemischen Zelle in Zwei-Elektroden-Anordnung (Arbeits- und Gegenelektrode) kontrollieren. Abbildung 2.8 (a) zeigt die gleiche elektrochemische Zelle in Zwei-Elektroden-Anordnung mit einem typischen schematischen Potentialverlauf $\phi(x)$ bei einer angelegten Spannung U_1 . Durch die angelegte externe Spannung kommt es vor den Elektroden im Bereich der Doppelschicht jeweils zu einem Spannungsabfall $\Delta\phi_{AE1}$ bzw. $\Delta\phi_{GE1}$. Zudem findet ein vom Strom abhängender Spannungsabfall über den Elektrolyt $\Delta\phi_{Elektrolyt1}$ aufgrund des durch Diffusion begrenzten Ladungstransports der Ionen statt. Im Falle eines elektrochemischen Gleichgewichts (kein resultierender Nettostrom) findet kein Spannungsabfall über den Elektrolyt statt.

Wird die externe Spannung zwischen der Arbeits- und Gegenelektrode auf den Wert U_2 geändert, verändert sich dadurch auch der Spannungsabfall vor der Arbeitselektrode auf den Wert $\Delta\phi_{AE2}$, der Spannungsabfall der Gegenelektrode auf den Wert $\Delta\phi_{GE2}$ und der Spannungsabfall über den Elektrolyt auf den Wert $\Delta\phi_{Elektrolyt2}$. Abbildung 2.8 (b) zeigt schematisch den Potentialverlauf für die Spannung $U_2 > U_1$. Mit einer Zwei-Elektroden-Anordnung lässt sich durch

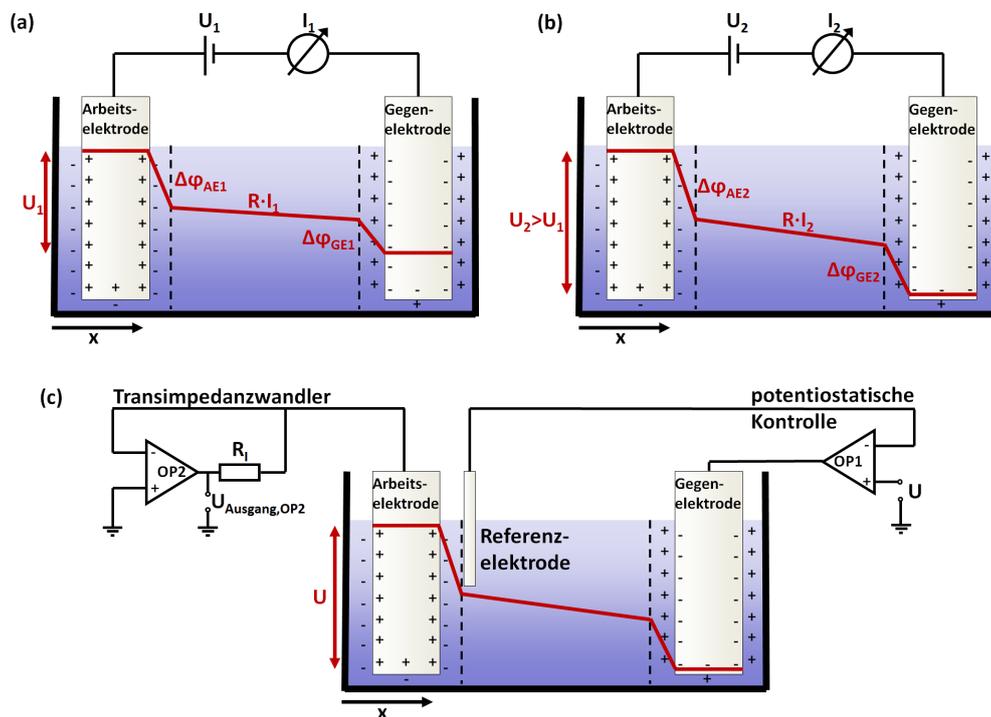


Abbildung 2.8: Aus [11]. Skizze einer elektrochemischen Zelle in Zwei-Elektroden-Anordnung in (a) und (b) bzw. Drei-Elektroden-Anordnung in (c) mit entsprechendem Potentialverlauf $\phi(x)$. In (c) ist zusätzlich die Schaltung zur Kontrolle von $\phi(x)$ (mithilfe potentiostatischer Kontrolle) und zur Messung des durch die Zelle fließenden elektrischen Stroms (mithilfe Transimpedanzwandler) schematisch dargestellt.

eine Änderung der externen Spannung jedoch nur die Summe aller beteiligten Spannungsabfälle kontrollieren. Somit ist die Kontrollierbarkeit der für die elektrochemischen Prozesse wichtigen Potentialdifferenz $\Delta\varphi_{\text{AE}}$ begrenzt.

Um die Kontrollierbarkeit von $\Delta\varphi_{\text{AE}}$ zu erhöhen, wird die elektrochemische Zelle um eine zusätzliche Elektrode, eine Referenzelektrode, erweitert. Eine schematische Darstellung einer Drei-Elektroden-Anordnung ist in Abbildung 2.8 (c) skizziert. Die Referenzelektrode wird dabei möglichst nahe an die Arbeitselektrode gebracht und misst potentiometrisch (stromlos) das Potential der Arbeitselektrode $\Delta\varphi_{\text{AE}}$ in Bezug auf ihr eigenes Potential $\Delta\varphi_{\text{RE}}$. Die Differenz aus $\Delta\varphi_{\text{AE}}$ und $\Delta\varphi_{\text{RE}}$ wird mit einer extern angelegten Spannung U verglichen und bei Abweichung durch Änderung des Potentials der Gegenelektrode bis zur Gleichheit angepasst. Da $\Delta\varphi_{\text{RE}}$ konstant (Referenzelektrode wird stromlos betrieben), also unabhängig von der Spannung U ist, bewirkt eine Änderung der Spannung eine Änderung von $\Delta\varphi_{\text{AE}}$ in gleichem Maße. Durch den Stromfluss zwischen Arbeits- und Gegenelektrode kommt es zu einem Spannungsabfall über den Elektrolyt. Die Gegenelektrode, die der Funktion einer Opferelektrode entspricht, hält die Metallionenkonzentration im Elektrolyt konstant. Diese Art der Kontrolle von $\Delta\varphi_{\text{AE}}$ wird mittels eines Potentiostats realisiert. Dabei basiert die potentiostatische Kontrolle auf einem Operationsverstärker (OP1 in Abbildung 2.8 (c)). Die Messung des Stroms über die Arbeitselektrode-Elektrolyt-Phasengrenze wird über einen Transimpedanzwandler (basierend auf OP2 und R_I in Abbildung 2.8 (c)) realisiert. Der Transimpedanzwandler hält dabei das Arbeitselektrodenpotential konstant.

Bei einer Drei-Elektroden-Anordnung hat sich die Normal-Wasserstoffelektrode für die Verwendung der Referenzelektrode als aufwendig zu realisieren erwiesen, da sich die Elektrode in einem Innenelektrolyt befindet, der von der eigentlichen Messlösung getrennt ist. Die Ionen werden dabei z. B. durch eine Salzbrücke zwischen den beiden Lösungen ausgetauscht. Eine einfachere Anwendung lässt sich mithilfe einer Pseudo-Referenzelektrode realisieren, bei der die Elektrode direkt in die Messlösung eingetaucht wird. Als Elektrodenmaterial wird häufig das dem Metallsalz im Elektrolyt entsprechende Metall verwendet. Pseudo-Referenzelektroden ermöglichen sehr genaue und reproduzierbare Differenzmessungen, da sie ein konstantes Potential haben. Jedoch ist dieses konstante Potential unbekannt und von der Zusammensetzung und Konzentration des Elektrolyts abhängig. Zur Kennzeichnung von deren Verwendung wird die Einheit „Volt vs. Me/Me^{z+}“ angegeben (Me steht für das jeweilige Elektrodenmaterial).

2.5 Atomarer Transistor

2.5.1 Einführung

Der atomare Transistor ist ein aktives elektronisches Bauelement auf atomarer Skala, welches einen elektrischen Schaltkreis kontrolliert öffnet und schließt [1, 2]. Mit einem elektrochemischen Verfahren wird ein metallischer Punktkontakt aus z. B. Silber in einen ca. 100 nm großen

Spalt zwischen einer Source- und einer Drain-Elektrode abgeschieden, sodass dieser Punktkontakt Source und Drain leitend miteinander verbindet. Durch Variation eines elektrischen Kontrollpotentials, welches an eine unabhängige Gate-Elektrode angelegt wird, kann eine gezielte und reversible Umlagerung weniger Atome – oder sogar nur eines einzelnen Atoms – des Kontakts stattfinden. Somit stellt der atomare Transistor einen atomaren Schalter zur Steuerung eines Stromkreises dar, dessen elektrische Ströme im geschlossenen Zustand im Mikroampere-Bereich liegen.

Die Herstellung der ortsfesten Elektroden Source und Drain, die durch einen Spalt voneinander getrennt sind, ist in Kapitel 2.5.2 und Kapitel 2.5.3 durch zwei unterschiedliche Lithografiemethoden beschrieben. Kapitel 2.5.4 behandelt den apparativen Aufbau zur experimentellen Herstellung und Kontrolle von Punktkontakten und die Mess- und Steuerelektronik. In Kapitel 2.5.6 wird die Funktionsweise atomarer Transistoren auf Basis eines Punktkontakts aus Silber vorgestellt. Zudem wird ein experimentelles Schaltbeispiel gezeigt.

2.5.2 Probenpräparation mittels Fotolithografie

Die Probenpräparation zur Herstellung zweier Elektroden auf einem Substrat, die durch einen ca. 100 nm breiten Spalt voneinander getrennt sind, wurde bisher mithilfe eines Schattenbeschichtungsverfahrens [11, 28] hergestellt. Da die Reproduzierbarkeit der Herstellung mit diesem Verfahren eine gewisse Variation der Elektrodenstrukturen zur Folge hatte, wurden die Proben für diese Arbeit mit lithografischen Herstellungsmethoden erstellt. Insgesamt wurden zwei verschiedene Probentypen hergestellt. Ein Probentyp (Probentyp 1) wurde mithilfe der Fotolithografie hergestellt und der andere Probentyp (Probentyp 2) mithilfe der Elektronenstrahlolithografie (siehe Kapitel 2.5.3). Nachfolgend wird Probentyp 1 mit dessen Herstellungsverfahren vorgestellt.

Abbildung 2.9 zeigt schematisch die Teilprozessschritte der Fotolithografie zur Herstellung von mikrostrukturierten Proben aus Gold. Zunächst wird ein mit einem lichtempfindlichen Fotolack beschichtetes Silizium-Substrat durch eine Fotomaske hindurch selektiv mit UV-Licht belichtet. Durch das UV-Licht wird der Fotolack chemisch verändert, sodass sich seine Löslichkeit in einer für den Fotolack speziellen Entwicklerlösung signifikant verändert. Generell wird zwischen einem Positiv- und einem Negativlack unterschieden. Bei Verwendung eines Positivlacks wird der belichtete Lack unter Einfluss der Entwicklerlösung entfernt und nur die unbelichteten Strukturen des Fotolacks bleiben auf dem Substrat erhalten. Dieser Fall ist in Abbildung 2.9 dargestellt. Bei einem Negativlack wird der Fotolack durch Belichtung unlöslich. Dadurch wird unter Einfluss der Entwicklerlösung der unbelichtete Lack entfernt und die belichteten Strukturen des Fotolacks bleiben auf dem Substrat erhalten. Auf diese Weise wird die zweidimensionale Struktur der Fotomaske auf den Fotolack übertragen. Im Anschluss wird auf das Substrat mit strukturierendem Fotolack mittels physikalischer Gasphasenabscheidung (PVD, *physical vapour deposition*) eine Goldschicht aufgebracht. In einem Lift-off-Prozess wird abschließend der auf dem Substrat verbliebene Fotolack mit einem weiteren Lösungsmittel entfernt. Zurück bleibt eine strukturierte

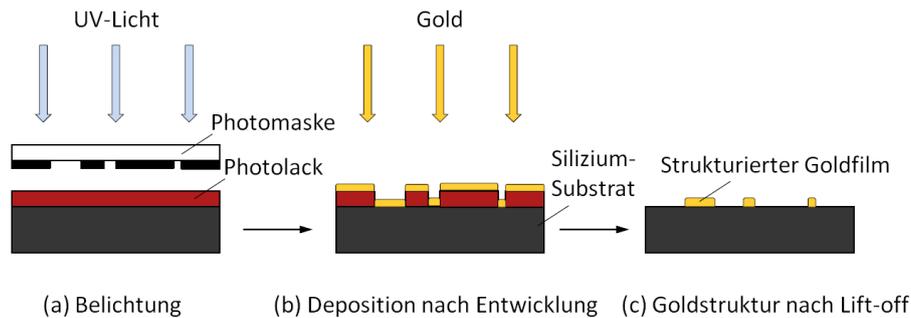


Abbildung 2.9: Aus [11]. Vereinfachte schematische Darstellung von Teilprozessschritten der Fotolithografie zur Herstellung zweidimensionaler Goldstrukturen auf Silizium-Substrat. (a) Der auf das Si-Substrat aufgebrachte Fotolack (in diesem Beispiel ein Positivlack) wird durch eine Fotomaske hindurch teilweise mit UV-Licht belichtet. (b) Der belichtete Fotolack wird beim Entwickeln in einer Entwicklerlösung vom Substrat entfernt. Danach wird eine Goldschicht auf das strukturierte Substrat gedampft. (c) Abschließend wird der restliche Fotolack (unbelichtet) durch einen Lift-off-Prozess in einem weiteren Lösungsmittel entfernt und ein strukturierter Goldfilm bleibt übrig.

Goldschicht auf dem Substrat. Im Folgenden wird der fotolithografische Herstellungsprozess des Probenotyps 1 detailliert vorgestellt.

Erstellung des Layouts der Elektrodenstruktur

Zuerst wurde mit dem grafischen Zeichnungseditor *AutoCAD* der Firma AutoDesk das Layout der Elektrodenstruktur an einem Computer erstellt.

Fotolack auf Silizium-Wafer aufbringen

Als Substrat wurde ein Vier-Zoll-Silizium-Wafer mit einer Dicke von $525\ \mu\text{m}$ verwendet. Auf dem Wafer war eine durch thermische Oxidation $300\ \text{nm}$ dicke SiO_2 -Schicht. Mit dem Rotationsbeschichtungsverfahren wurde der Positiv-Fotolack *S1805* von Microposit auf das Substrat aufgebracht. Dazu wurde der Fotolack auf das Substrat aufgetropft. In einem ersten Schritt wurde das Substrat für $3\ \text{s}$ mit $300\ \text{rpm}$ (Umdrehungen pro Minute) rotiert und in einem zweiten Schritt für $90\ \text{s}$ mit $4500\ \text{rpm}$. Laut Datenblatt entstand dadurch eine $400\ \text{nm}$ bis $500\ \text{nm}$ dicke Lackschicht [59]. Danach wurde das präparierte Substrat für $60\ \text{s}$ auf einer $115\ ^\circ\text{C}$ heißen Heizplatte erhitzt, um überschüssiges Lösungsmittel zu entfernen.

Herstellung der Fotomaske

Für die Belichtung des Fotolacks wurde zunächst eine Fotomaske hergestellt. Die Herstellung der Fotomaske erfolgte mithilfe eines Lithografieprozesses. Der Maskenrohling bestand aus einer quadratischen Glasscheibe mit einer Kantenlänge von fünf Zoll, auf der eine Chromschicht und auf dieser ein Fotolack (*S1805*) aufgebracht war. Der Fotolack des Maskenrohlings wurde mit dem zweidimensionalen Laserschreiber *DWL66* von Heidelberg Instruments Pixel für Pixel nach dem Layout der Elektrodenstruktur belichtet. Auf die Fotomaske wurden Elektrodenstrukturen für insgesamt 64 Proben geschrieben. Nach der Belichtung erfolgte die Entwicklung des Fotolacks. Im Anschluss wurde die freiliegende Chromschicht durch nasschemisches Ätzen entfernt.

Nach Entfernung des restlichen Fotolacks verblieb ein negatives Abbild der Elektrodenstrukturen als Chromschicht auf dem Glas. Anschließend wurde die Maske in bidestilliertem Wasser gereinigt.

Belichtung des Fotolacks durch Fotomaske

Für die Belichtung des Fotolacks auf dem Si-Substrat wurde der Maskaligner *MA6* von SUSS MicroTec verwendet. Als Lichtquelle diente ein Helium-Cadmium-Laser der Wellenlänge von 442 nm. Das Substrat wurde zur Belichtung mit einem speziellen Vakuum-Halter gegen die Maske gedrückt. Auf diese Weise wurde die höchst mögliche Auflösung erreicht.

Entwicklung des Fotolacks

Zur Strukturierung des Fotolacks wurde dieser nach der selektiven Belichtung für 60 s in der Entwicklerlösung *MF-319* von Microposit entwickelt und dann in bidestilliertem Wasser gereinigt, um den Entwicklungsprozess zu stoppen.

Golddeposition durch Bedampfung

Anschließend wurde mithilfe des PVD-Verfahrens eine 40 nm dicke Goldschicht mit dem *PVD 75* von Kurt J. Lesker auf das präparierte Substrat aufgedampft. Bei diesem Verfahren wurde in ausreichendem Abstand zum Substrat eine Goldquelle mit einem fokussierten Elektronenstrahl unter Vakuumatmosphäre mit einem Druck von ungefähr 10^{-6} mbar bis 10^{-7} mbar verdampft. Für die bessere Haftung der Goldschicht auf dem Substrat wurde zuerst eine etwa 3 nm dicke Chromschicht als Haftvermittler aufgedampft.

Lift-off-Prozess

Im nächsten Schritt wurde der Lift-off-Prozess zur Loslösung der nicht entwickelten Bereiche des Fotolacks durchgeführt. Dafür wurde der Wafer für einige min in N-Methyl-2-pyrrolidon und in ein Ultraschallbad gelegt. Zurück blieb die strukturierte Goldschicht auf dem Substrat. Eine Probe mit strukturierter Goldschicht zeigt Abbildung 2.10 (a). Es sind zwei quadratische Kontaktierungs pads und die Verbindungsleiterbahnen zur Source- und Drain-Elektrode zu erkennen. Source und Drain befinden sich am Ende der Verbindungsleiterbahn.

Isolierung der Goldstrukturen und Zuschneiden des Wafers

Für eine Verwendung der Proben wurde teilweise eine 3 μm bis 5 μm dicke SU-8-Schicht zur elektrischen Isolation durch einen weiteren fotolithografischen Prozess aufgebracht. Die beiden Kontaktierungs pads sowie Source und Drain, die einen rechteckigen Bereich um den Spalt darstellen, wurden dabei nicht mit der Isolationsschicht überzogen. Zur Aushärtung der Isolationsschicht wurde der Wafer für ein bis zwei Stunden bei 210 °C in einem Ofen gebacken. Danach wurde der Si-Wafer mit einer Schneidevorrichtung in einzelne, quadratische Chips mit einer Kantenlänge von ca. 8 mm zugeschnitten.

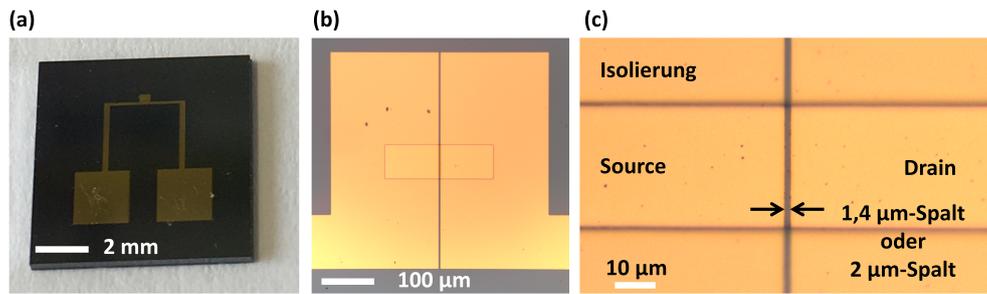


Abbildung 2.10: (a) Lichtbild einer Probe vom Typ 1 mit Kontaktierungspads und Verbindungsleiterbahnen zur Source- und Drain-Elektrode, die sich am Ende der Verbindungsleiterbahn befinden. (b) Lichtmikroskopischer Bildausschnitt des Übergangs der Verbindungsleiterbahnen zu Source und Drain. (c) Beschriftetes lichtmikroskopisches Bild im Bereich von Source und Drain, die durch einen Spalt von 1,4 µm oder 2 µm voneinander getrennt sind.

Fixierung elektrischer Zuleitung und deren Isolierung

Für die Fertigstellung der Proben wurde jeweils eine elektrische Zuleitung an die Kontaktierungspads gelötet und diese sowie der Lötzinn elektrisch und chemisch mit einem Polymerlack isoliert, sodass nur der rechteckige Bereich um den Spalt zwischen Source und Drain unisoliert blieb (siehe Abbildung 2.10 (b) und (c)). Die Länge des unisolierten rechteckigen Bereichs variierte zwischen 64 µm und 200 µm und die Breite zwischen 128 µm und 200 µm.

2.5.3 Probenpräparation mittels Elektronenstrahlithografie

Probentyp 2 wurde mithilfe der Elektronenstrahlithografie hergestellt, um eine kleinere Spaltbreite zwischen Source und Drain im Bereich von 100 nm zu realisieren. Der Probentyp 2 wird im Folgenden mit seinem Herstellungsverfahren vorgestellt. Schematische Teilprozessschritte der Elektronenstrahlithografie sind in Abbildung 2.11 dargestellt. Bei diesem Verfahren wird eine elektronenstrahlempfindliche Schicht (Elektronenstrahllack bzw. Resist), die auf einem Substrat aufgebracht ist, selektiv mit einem Elektronenstrahl belichtet. Durch die Belichtung wird der Elektronenstrahllack chemisch verändert, sodass sich seine Löslichkeit in einem für den Resist speziellen Lösungsmittel signifikant verändert. Auch bei diesem Verfahren kann entweder ein Positiv- oder ein Negativresist verwendet werden. Die Verwendung eines Positivresists führt dazu, dass die belichteten Bereiche des Elektronenstrahllacks beim nachfolgenden Entwicklungsprozess vom Substrat gelöst werden. Dieser Fall ist in Abbildung 2.11 dargestellt. Es folgt die Metallbedampfung (in diesem Fall Gold) des Substrats mit strukturiertem Resist mittels PVD-Verfahrens und anschließendem Lift-off-Prozess des restlichen Resists mithilfe eines weiteren Lösungsmittels. Auf dem Substrat verbleibt eine strukturierte Goldschicht. Nachfolgend werden die Prozessschritte zur Herstellung des Probentyps 2 mittels Elektronenstrahlithografie detailliert vorgestellt.

Erstellung des Layouts der Elektrodenstruktur

Zuerst wurde mit dem grafischen Zeichnungseditor *AutoCAD* der Firma AutoDesk das Layout der Elektrodenstruktur an einem Computer erstellt.

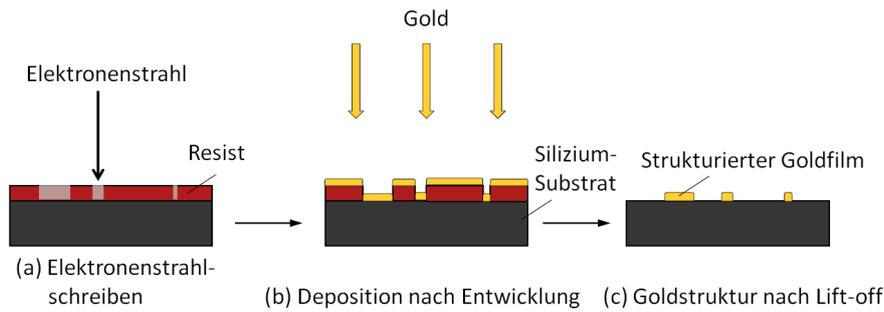


Abbildung 2.11: Vereinfachte schematische Darstellung von Teilprozessschritten der Elektronenstrahlolithografie zur Herstellung von zweidimensionalen Goldstrukturen auf Silizium-Substrat. (a) Der auf das Si-Substrat aufgebrachte Resist (Positivlack) wird teilweise mit einem Elektronenstrahl belichtet. (b) Durch eine Entwicklerlösung kann der belichtete Resist vom Substrat entfernt werden und anschließend wird eine Goldschicht auf das strukturierte Substrat gedampft. (c) In einem Lift-off-Prozess wird der restliche Resist (unbelichtet) durch ein Lösungsmittel entfernt und ein strukturierter Goldfilm verbleibt auf dem Substrat.

Resist auf Silizium-Wafer aufbringen

Auch in diesem Fall wurde ein Vier-Zoll-Silizium-Wafer als Substrat verwendet. Auf dem Wafer befand sich eine durch thermische Oxidation 1 μm dicke SiO_2 -Schicht. Der Wafer wurde zunächst für 10 min in Sauerstoffplasma gereinigt. Anschließend wurde der Elektronenstrahlack auf den Wafer aufgebracht. Mit dem Rotationsbeschichtungsverfahren wurde ein zweilagiger Elektronenstrahlack mit einer Sollschichtdicke von 300 nm auf das Substrat aufgetragen. Als Lack wurde der Positivresist Polymethylmethacrylat (PMMA) verwendet. Der Wafer wurde vor der Beschichtung mit Resist für 2 min auf eine 180 °C warme Heizplatte gelegt. Nach kurzem Abkühlen wurde PMMA für 60 s bei 775 rpm (Umdrehungen pro Minute) auf den Wafer aufgeschleudert. Dann wurde der Wafer 5 min bei 180 °C getempert. Die zweite PMMA-Schicht wurde für 60 s bei 2000 rpm aufgeschleudert. Anschließend wurde der Wafer für 5 min bei 180 °C getempert.

Elektronenstrahl-schreiben

Die Elektronenstrahlolithografie wurde mit dem System *EBPG5200* von der Firma Raith GmbH durchgeführt. Dabei wird der Elektronenstrahl über das mit Resist beschichtete Substrat gerastert und die Flächen gemäß dem Layout belichtet, an denen sich später die Strukturen befinden sollen. Auf den Vier-Zoll-Wafer wurden Elektrodenstrukturen für insgesamt 64 Proben geschrieben.

Entwicklung des Resists

Die Sprühentwicklung des Resists erfolgte mit Methylisobutylketon und Isopropanol im Mischungsverhältnis 1:3 für 45 s.

Golddeposition durch Bedampfung

Nach dem Entwicklungsprozess wurde auf das Substrat mit strukturiertem Resist ein Goldfilm mithilfe physikalischer Gasphasenabscheidung aufgedampft. Zur besseren Haftung wurde zuerst

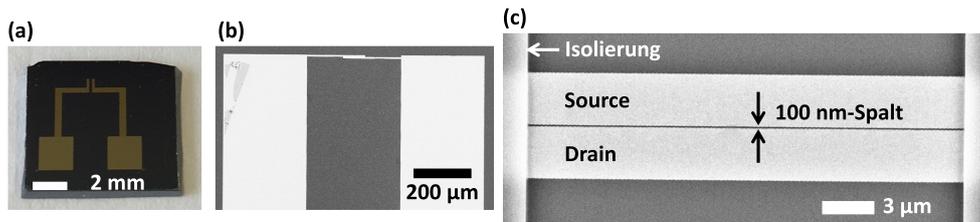


Abbildung 2.12: (a) Lichtbild einer Probe vom Typ 2 mit Kontaktierungspads und Verbindungsleiterbahnen zu Source und Drain. Source und Drain befinden sich am Ende der Verbindungsleiterbahn. (b) REM-Bild des Übergangs der Verbindungsleiterbahnen zu Source und Drain. (c) Beschriftetes REM-Bild im Bereich von Source und Drain, die durch einen Spalt von 100 nm voneinander getrennt sind.

eine etwa 5 nm dicke Chromschicht als Haftvermittler und darauf die etwa 40 nm dicke Goldschicht aufgedampft.

Lift-off-Prozess

Im nächsten Schritt wurde der Lift-off-Prozess in Aceton zur Loslösung der nicht entwickelten Bereiche des Resists durchgeführt. Anschließend wurde der Wafer zur Reinigung mit Isopropanol abgespült. Zurück blieb auf dem Substrat die strukturierte Goldschicht. Eine Probe mit strukturierter Goldschicht ist in Abbildung 2.12 (a) dargestellt. Das Lichtbild zeigt zwei quadratische Kontaktierungspads und die Verbindungsleiterbahnen zur Source- und Drain-Elektrode, die sich am Ende der Verbindungsleiterbahn befinden.

Zuschneiden des Wafers, Fixierung elektrischer Zuleitung und Isolation der Goldstrukturen

Danach wurde der Si-Wafer mit einem Diamantschneider in einzelne, quadratische Chips mit einer Kantenlänge von 13 mm zugeschnitten. Für die Fertigstellung der Proben wurde jeweils eine elektrische Zuleitung an die Kontaktierungspads gelötet. Abschließend wurden die Goldstrukturen elektrisch und chemisch mit einem Polymerlack isoliert, sodass nur ein kleiner Bereich um den Spalt zwischen Source und Drain unisoliert blieb (siehe Abbildung 2.12 (c)).

2.5.4 Apparativer Aufbau und Steuerungsprogramm

Abbildung 2.13 zeigt schematisch den apparativen Aufbau zur Herstellung und Kontrolle von Ag-Punktkontakten. Ein Gefäß aus Polytetrafluorethylen (PTFE, Teflon[®]) oder Polyhexamethylenadipinsäureamid (Nylon[®]) ist mit einem wässrigen silberionenhaltigen Elektrolyt befüllt. Der Elektrolyt besteht typischerweise aus 2 mmol/l AgNO₃ und 140 mmol/l HNO₃, gelöst in bidestilliertem Wasser. Eine Probe (siehe Kapitel 2.5.2 und 2.5.3) befindet sich im Elektrolyt und die beiden Arbeitselektroden Source und Drain sind jeweils mit der Messelektronik verbunden. Zusätzlich ist eine Gegenelektrode (Gate) aus einem Silberdraht mit der Reinheit von 99,9985 % in den Elektrolyt eingetaucht. Die Gate-Elektrode ist mit der Steuerelektronik verbunden, die die elektrochemischen Prozesse an Source und Drain steuert. Der Leitwert eines elektrochemisch

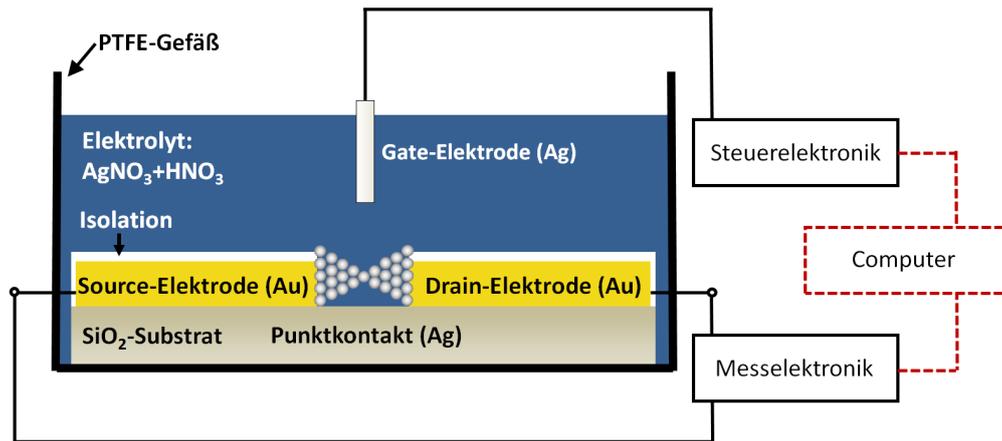


Abbildung 2.13: Nach [11]. Schematische Darstellung des apparativen Aufbaus zur Realisierung atomarer Transistoren auf der Basis von Ag-Punktkontakten. Ein PTFE-Gefäß ist mit einem wässrigen silberionenhaltigen Elektrolyt befüllt. Eine Probe mit zwei Arbeitselektroden Source und Drain ist in den Elektrolyt eingetaucht. Zur Herstellung und Kontrolle des Ag-Punktkontakts, der Source und Drain leitend miteinander verbindet, ist eine Gegenelektrode (Gate) aus Silber in den Elektrolyt eingetaucht und mit der Steuerelektronik verbunden. Source und Drain sind zur Messung des Punktkontakt-Leitwerts mit der Messelektronik verbunden. Steuer- und Messelektronik sind an einen Computer angeschlossen, der das Potential der Elektrode vorgibt und den gemessenen Leitwert aufzeichnet.

hergestellten Punktkontakts wird mit der Messelektronik gemessen. Die Mess- und Steuerelektronik sind an einen Computer angeschlossen, der den gemessenen Leitwert aufzeichnet und das elektrochemische Potential vorgibt.

Eine vereinfachte Skizze der Mess- und Steuerelektronik ist in Abbildung 2.14 dargestellt. Die Herstellung und Kontrolle eines Punktkontakts und somit die Steuerung der elektrochemischen Abscheide- und Auflösprozesse erfolgt durch das Anlegen eines Potentials U_G an die Gegenelektrode (Gate) mithilfe einer Spannungsquelle. Das Gate-Potential U_G wird zur Steuerung der elektrochemischen Prozesse von einem Computer vorgegeben. Die Gate-Elektrode wird in die Nähe des Spalts zwischen Source und Drain gebracht und hat die Funktion einer Opferelektrode mit dem Ziel, die Ionenkonzentration im Elektrolyt konstant zu halten.

Die Messung des Leitwerts G zwischen Source und Drain erfolgt über einen Transimpedanzwandler. Die Source-Elektrode wird durch eine externe Spannungsquelle auf ein Potential von $-12,9\text{ mV}$ gelegt. Der nichtinvertierende Eingang des Operationsverstärkers (OP2) liegt auf Masse. Die Drain-Elektrode ist an den invertierenden Eingang sowie über einen Widerstand R_I am Ausgang des Operationsverstärkers angeschlossen. Dabei wird das Potential des Ausgangs von OP2 so geregelt, dass die Potentiale der beiden Eingänge von OP2 übereinstimmen und dadurch die Drain-Elektrode auf einem virtuellen Massepotential liegt. Der durch den Punktkontakt fließende Strom I wird durch den Transimpedanzwandler in eine zum Strom proportionale Spannung $U_{\text{Ausgang,OP2}}$ umgewandelt. Diese Spannung wird zur Bestimmung des Leitwerts gemessen. Der Leitwert G des Punktkontakts berechnet sich aus dem Quotienten des durch den Punktkontakt fließenden Stroms I und der Messspannung U_{Mess} von $-12,9\text{ mV}$ zwischen Source und Drain wie folgt:

$$G = \frac{1}{R} = \frac{I}{U_{\text{Mess}}} = \frac{U_{\text{Ausgang,OP2}}}{U_{\text{Mess}} R_I}. \quad (2.14)$$

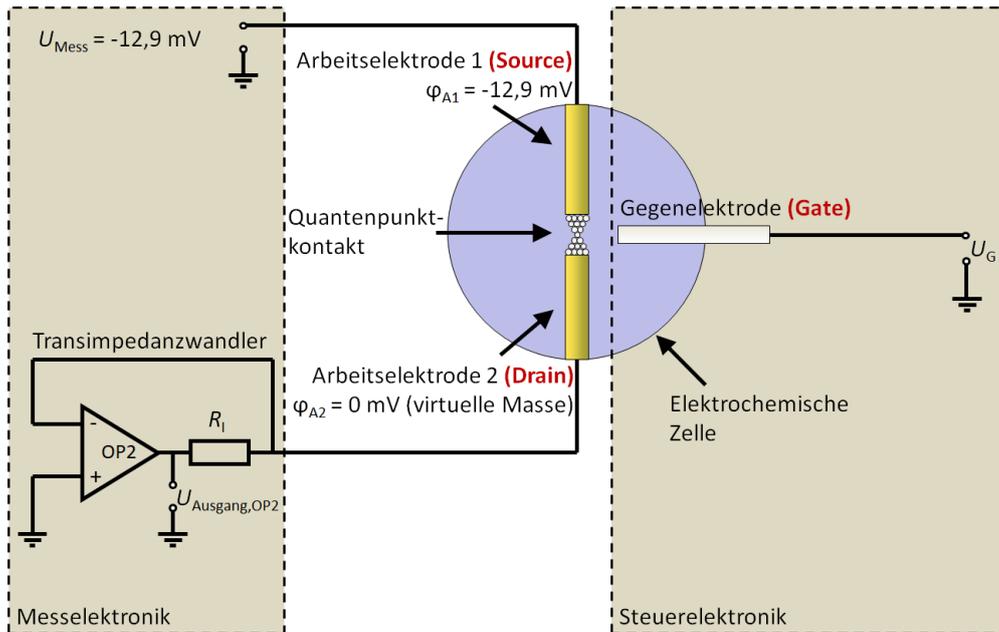


Abbildung 2.14: Nach [11]. Vereinfachte Skizze der Mess- und Schaltung. Zur Bestimmung des Leitwertes G zwischen Source und Drain wird eine konstante Spannung von $-12,9 \text{ mV}$ zwischen die beiden Arbeitselektroden angelegt. Der durch den Punktkontakt fließende Strom I wird mithilfe eines Transimpedanzwandlers in eine zum Strom proportionale Spannung U_{Ausgang} umgewandelt. Dabei verbleibt Drain auf virtueller Masse. Der Leitwert G des Punktkontakts wird über den Strom I bzw. über die dazu proportionale Spannung U_{Ausgang} berechnet. Zur Kontrolle der elektrochemischen Prozesse wird ein Potential U_G an die Gate-Elektrode angelegt.

Dabei wurde der Innenwiderstand von Source, Drain und der Verbindungsleiterbahnen für die Berechnung des Leitwertes vernachlässigt, da er in der Größenordnung von 10Ω lag.

In Abbildung 2.15 wird der Zusammenhang der Potentiale von Source, Drain und Gate zueinander schematisch aufgezeigt. Source und Drain verbleiben auf ihren Potentialen und unterscheiden sich um die konstante Messspannung von $-12,9 \text{ mV}$. Zur Kontrolle der elektrochemischen Abscheide- und Auflösprozesse wird das Gate-Potential U_G variiert.

Die Steuerung des Gate-Potentials U_G und die Aufzeichnung der Ausgangsspannung $U_{\text{Ausgang,OP2}}$ zur Berechnung des Leitwertes erfolgt mithilfe eines Mess- und Steuerungsprogramms in LabVIEW über einen Computer. Das Gate-Potential U_G wird direkt vom Steuerungsprogramm vorgegeben und die Ausgangsspannung $U_{\text{Ausgang,OP2}}$ wird vom Programm in den entsprechenden Leitwert umgerechnet, sodass dessen zeitlicher Verlauf auf dem Bildschirm des Computers dargestellt werden kann. Das Gate-Potential (Sollwert) und die Ausgangsspannung werden mit einer Analog-Digital-Wandlerkarte (*PCI-6031E* oder *PCI-6221* von National Instruments [60, 61]) mit einem Zeittakt von minimal 10 ms stabil ausgegeben bzw. aufgenommen. Die Steuerung von U_G kann entweder manuell im Steuerungsprogramm vorgenommen oder automatisiert betrieben werden. Bei der automatisierten Steuerung wird U_G in Bezug auf den momentanen Leitwert geregelt. Dies erfolgt durch Festlegung zweier Leitwertgrenzen. Die beiden Grenzen teilen den messbaren Leitwertbereich in drei Bereiche auf, für die jeweils ein Gate-Potential U_G vorgegeben wird. Somit führt eine Änderung des Leitwertes von einem Bereich in einen anderen zu einer

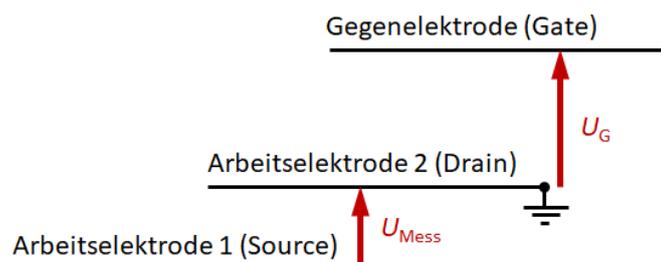


Abbildung 2.15: Aus [11]. Schema des Bezugs der Potentiale von Source, Drain und Gate zueinander. Die Drain-Elektrode dient als Bezugspunkt und unterscheidet sich von der Source-Elektrode um den konstanten Wert der Messspannung U_{Mess} . Die Kontrolle der elektrochemischen Prozesse erfolgt durch Variation des Gate-Potentials U_G .

Änderung von U_G . Die Änderungsgeschwindigkeit von U_G kann im Programm eingestellt werden.

Mit einer zweiten Wandlerkarte (*PCI-6120* von National Instruments [62]) kann die Ausgangsspannung $U_{\text{Ausgang,OP2}}$ und das Gate-Potential U_G optional mit einem Zeittakt von minimal 2,5 μs gemessen werden. Diese Messpunkte werden von einem zusätzlichen Computer und einem zweiten LabVIEW-Programm gespeichert.

2.5.5 Charakterisierung des elektrochemischen Systems atomarer Transistoren mittels zyklischer Voltammetrie

Die zyklische Voltammetrie ist ein experimentelles Verfahren zur Charakterisierung elektrochemischer Systeme. Mit diesem Verfahren können Reduktions- und Oxidationsprozesse an einer Arbeitselektrode in Abhängigkeit vom Potential der Arbeitselektrode identifiziert werden. In einer Drei-Elektroden-Anordnung (siehe Kapitel 2.4.5) wird das Elektrodenpotential mit der Zeit dreiecksförmig verändert und gleichzeitig der resultierende Strom durch die elektrochemische Zelle gemessen, sodass ein Stromdichte-Potential-Verlauf in einem Diagramm dargestellt werden kann. Dieses Diagramm wird Zykelvoltammogramm genannt. Ein zyklisches Durchlaufen des betrachteten Potentialbereichs vor der Aufzeichnung des Zykelvoltammogramms ist notwendig, damit adsorbierte Verunreinigungen auf der Arbeitselektrode entfernt werden [63] und der Stromdichte-Potential-Verlauf unabhängig vom Startpotential wird.

Abbildung 2.16 zeigt beispielhaft ein Zykelvoltammogramm, welches mit einer Arbeitselektrode aus polykristallinem Gold in einem wässrigen silberionenhaltigen Elektrolyt aufgenommen wurde. Der Stromdichte-Potential-Verlauf wurde im Bereich zwischen dem kathodischen Grenzpotential E_k von $-0,85 \text{ V vs. Ag/Ag}^+$ und dem anodischen Grenzpotential E_a von $1,25 \text{ V vs. Ag/Ag}^+$ bei einer Potentialänderungsrate von 60 mV/s unter Luftatmosphäre bei Raumtemperatur und Normaldruck gemessen. Der Elektrolyt bestand aus 2 mmol/l Silbernitrat und 100 mmol/l Salpetersäure, gelöst in bidestilliertem Wasser. Die Referenz- und Gegenelektrode waren jeweils aus hochreinem Silber. Die Aufzeichnung des Zykelvoltammogramms erfolgte im Uhrzeigersinn (siehe Pfeile) und das Elektrodenpotential E wird jeweils vs. Ag/Ag^+

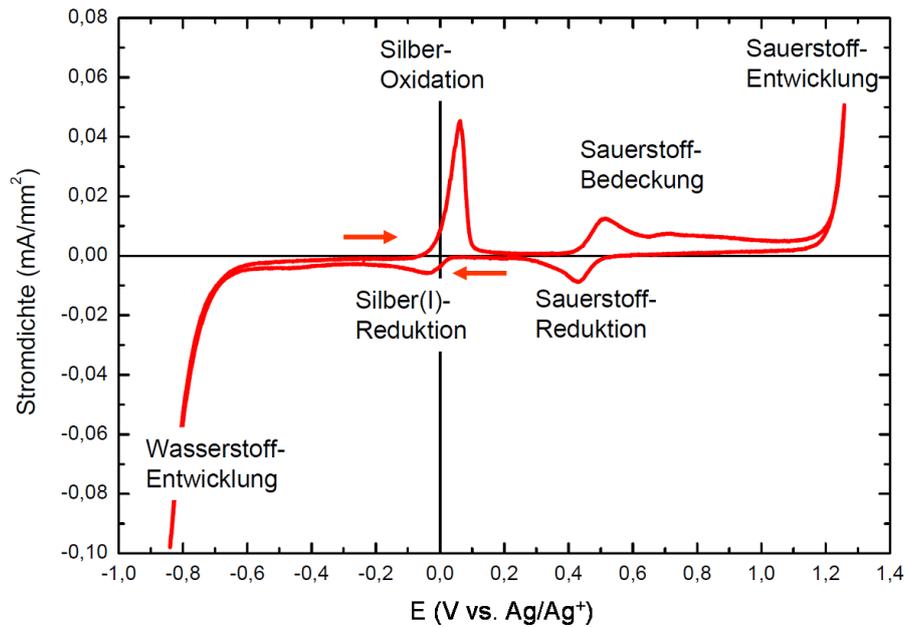
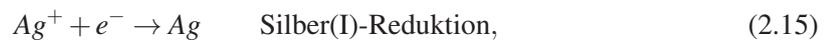


Abbildung 2.16: Aus [64]. Zyklovoltammogramm an einer Arbeitselektrode aus Gold in einem wässrigen silberionenhaltigen Elektrolyt. Die Referenz- und Gegenelektrode sind aus Silber. Im Schaubild ist die Stromdichte j in Abhängigkeit des Arbeitselektroden-Potentials E aufgetragen, welches in Bezug auf die Ag-Referenzelektrode angegeben ist. Die Stromdichte-Potential-Abhängigkeit ergibt sich aus der Durchlaufrichtung im Uhrzeigersinn (siehe Pfeile) mit einer Potentialänderungsrate von 60 mV/s. Mit der zyklischen Voltammetrie können elektrochemische Reaktionen an der Metall-Elektrolyt-Phasengrenze identifiziert werden.

angegeben. Der Stromdichte-Potential-Verlauf kann in drei charakteristische Potentialbereiche aufgeteilt werden, auf die im Folgenden näher eingegangen wird.

Der Potentialbereich des Zyklovoltammogramms zwischen $-0,3\text{ V}$ und $0,3\text{ V}$ kennzeichnet die Reduktion bzw. Oxidation von Silber. Für negative Potentiale ist die Stromdichte negativ, was der Reduktion (Abscheidung) von Silber auf der Arbeitselektrode aus dem silber(I)-ionenhaltigen Elektrolyt entspricht. Bei positiven Potentialen ist die Stromdichte positiv und es kommt zur Oxidation (Auflösung) des zuvor abgeschiedenen Silbers. Die Reaktionsgleichungen für die Reduktions- und Oxidationsprozesse lauten:



Bei Elektrodenpotentialen, die kleiner als $-0,3\text{ V}$ sind, wird der Stromdichte-Potential-Verlauf durch den Aufbau und Abbau von Wasserstoff-Deckschichten bzw. von der Wasserstoffentwicklung bestimmt. Die Wasserstoffbedeckung ist im Diagramm nicht deutlich beobachtbar, da die Stromdichte beim Einsetzen der Wasserstoffbedeckung der Stromdichte der Silberreduktion überlagert ist. Die Wasserstoffentwicklung beginnt ungefähr bei Potentialen kleiner als $-0,7\text{ V}$ und geht mit einem starken Anstieg der kathodischen Stromdichte einher. Die chemischen

Reaktionen der Wasserstoffbedeckung und -entwicklung werden durch folgende Reaktionsgleichungen beschrieben:



Der Stromdichte-Potential-Verlauf für Potentiale größer als 0,3 V wird von der Sauerstoffbedeckung, -entwicklung und -reduktion dominiert. In Durchlaufrichtung ist jeweils bei 0,52 V (erster Schritt der Sauerstoffbedeckung) und 0,71 V (zweiter Schritt der Sauerstoffbedeckung) ein Maximum der anodischen Stromdichte zu erkennen. Ab einem Potential von ungefähr 1,2 V erfolgt ein starker Anstieg der anodischen Stromdichte durch die Sauerstoffentwicklung. Die Stromdichte nimmt nach Umkehr des Potentials ab, bis bei 0,44 V ein Maximum folgt. Dies entspricht der Sauerstoffreduktion und die zuvor aufgebaute Sauerstoff-Deckschicht wird wieder abgebaut. Für die Reaktionsgleichungen der relevanten chemischen Reaktionen gilt:



2.5.6 Funktionsweise atomarer Transistoren

Zunächst müssen Source und Drain leitend miteinander verbunden werden, indem Silberkristalle elektrochemisch in den Spalt zwischen den beiden Elektroden abgeschieden werden. Dazu liegt an der Gate-Elektrode ein Potential U_G zwischen 8 mV und 30 mV an. Während des elektrochemischen Abscheideprozesses lagern sich Silberatome auf den Goldelektroden und in dem Spalt ab. Nachdem Source und Drain erstmalig leitend miteinander verbunden sind, wird ein Stabilisierungsprozess durchgeführt, bei dem für weitere 5 min bis 45 min Silberatome abgeschieden werden. Nach dem erstmaligen leitenden Kontakt nimmt der Leitwert G_{SD} des Kontakts den Sättigungsleitwert an, was einem Leitwert außerhalb des messbaren Bereichs entspricht. Durch den Stabilisierungsprozess soll der Durchmesser der Source-Drain-Verbindung, welche die spätere unmittelbare Zuleitung zum Punktkontakt darstellt, vergrößert und dadurch deren mechanische Stabilität erhöht werden, was sich nach experimentellen Untersuchungen positiv auf das Schaltverhalten des Punktkontakts auswirken kann [11]. Da zwischen Source und Drain die Messspannung U_G von $-12,9$ mV zur Messung des Source-Drain-Leitwerts G_{SD} anliegt, befinden sich Source und Drain auf unterschiedlichen Potentialen (siehe Abbildung 2.15). Folglich wird auf Source im Allgemeinen mehr Silber abgeschieden als auf Drain. Um ein gleichmäßigeres Abscheiden von Silber auf Source und Drain zu erreichen, wird die Messspannung mehrmals nach einem gleichen Zeitintervall umgepolt, sodass die Rollen der beiden Elektroden vertauscht werden. Im Anschluss wird das Gate-Potential U_G auf -35 mV gelegt, um die zuvor abgeschiedenen

Silberkristalle wieder aufzulösen. Dieser elektrochemische Auflöseprozess erfolgt so lange, bis der Leitwert G_{SD} auf $0 G_0$ fällt und der Kontakt somit geöffnet ist.

Nach dem Stabilisierungsprozess wird das Gate-Potential U_G mithilfe des automatisierten Steuerungsprogramms geregelt, um ein zyklisches Schalten zwischen einem leitenden und nichtleitenden Zustand zu erzielen. Die automatisierte Steuerungssoftware regelt dabei das Gate-Potential U_G in Abhängigkeit des gemessenen Leitwerts G_{SD} . Hierfür wird eine untere und eine obere Leitwertgrenze im Steuerungsprogramm definiert, sodass der messbare Leitwertbereich in drei Bereiche aufgeteilt wird. Dabei sollte mit der unteren Leitwertgrenze der Mindestleitwert des geschlossenen Kontakts festgelegt werden. Für die drei Leitwertbereiche wird jeweils ein Gate-Potential vorgegeben, welches je nachdem in welchem Leitwertbereich der gemessene Leitwert sich befindet, eingenommen wird. Somit wird im Leitwertbereich zwischen $0 G_0$ und der unteren Leitwertgrenze ein Gate-Potential U_G zum Schließen des Kontakts, im Leitwertbereich zwischen der unteren und oberen Leitwertgrenze ein Potential zum Öffnen und im Leitwertbereich zwischen der oberen Leitwertgrenze und dem maximal messbaren Leitwert ein Potential zum beschleunigten Öffnen angelegt. Dadurch wird bei einer Änderung des Leitwerts von einem Bereich in den anderen das Gate-Potential U_G entsprechend des eingestellten Werts automatisiert geändert. Auf diese Weise wird der Punktkontakt nach dem Stabilisierungsprozess automatisiert und zyklisch zwischen einem geschlossenen und einem geöffneten Zustand geschaltet. Zu Beginn dieser Phase der automatisierten Steuerung ist der Leitwert des geschlossenen Kontakts außerhalb des messbaren Bereichs und nimmt den Sättigungsleitwert an. Nach mehreren Schaltzyklen, bei denen der Leitwert des geschlossenen Kontakts in Sättigung ist, kann sich ein Punktkontakt mit einem Leitwert kleiner als dem Sättigungsleitwert einstellen. Im Folgenden variiert der Leitwert des geschlossenen Kontakts von Zyklus zu Zyklus, bis sich eine Konfiguration mit konstantem Leitwert des geschlossenen Kontakts von aufeinanderfolgenden Zyklen einstellt. Dieses bistabile Schalten des Punktkontakts kann durch den beschriebenen Trainingsprozess realisiert werden.

Ein Beispiel eines bistabilen Schaltprozesses des atomaren Transistors zeigt Abbildung 2.17. Der Source-Drain-Leitwert G_{SD} des Punktkontakts variiert zwischen $0 G_0$ und $6 G_0$. Zur Realisierung des bistabilen Schaltprozesses wurde in dem Steuerungsprogramm die untere Leitwertgrenze auf $2,6 G_0$ gesetzt. Für den Leitwertbereich $G < 2,6 G_0$ wurde ein Gate-Potential U_G von 8 mV im Steuerungsprogramm gewählt und für $G > 2,6 G_0$ ein Gate-Potential U_G von -30 mV . In Abbildung 2.17 (a) ist der zeitliche Verlauf des Gate-Potentials U_G (oben) und des gleichzeitig gemessenen Leitwerts G_{SD} (unten) des ersten Schaltzyklus von (b) dargestellt. Der Kontakt war zu Beginn geöffnet und der Leitwert betrug $0 G_0$. Das Gate-Potential U_G lag entsprechend auf 8 mV , um ein Schließen des Kontakts auszulösen. Der Schaltvorgang in den Ein-Zustand erfolgte bei $t = 8 \text{ s}$ und der Leitwert des Punktkontakts im Ein-Zustand betrug $6 G_0$. Während des Schaltvorgangs wurde die untere Leitwertgrenze überschritten, sodass die automatisierte Steuerungssoftware das Gate-Potential von 8 mV auf -30 mV mit einer Potentialänderungsrate von 50 mV/s änderte. Mit diesem Potential wurde ein Schalten in den geöffneten Aus-Zustand mit einem Leitwert von $0 G_0$ erreicht. Dieser Schaltvorgang fand bei $t = 18 \text{ s}$ statt. Dabei wurde die

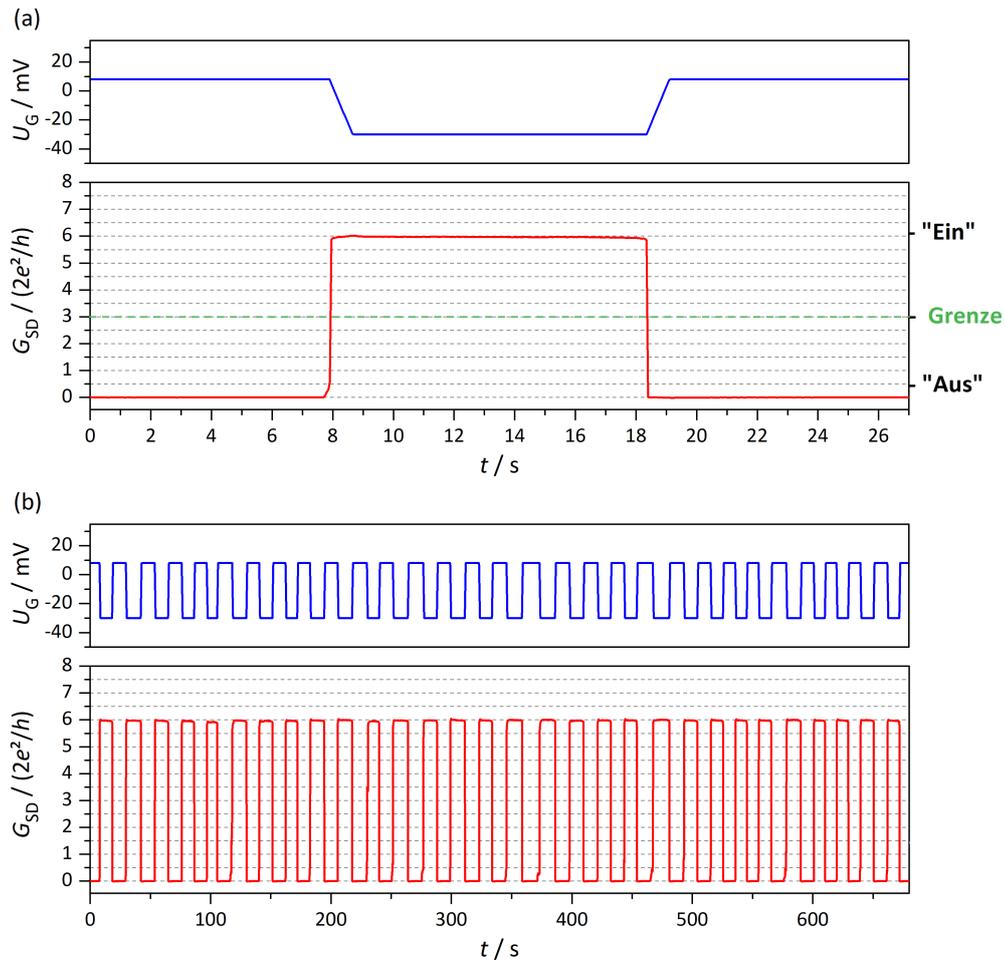


Abbildung 2.17: Aus [65]. Bistabiles Schalten des atomaren Transistors: Der Source-Drain-Leitwert G_{SD} wird zwischen $0 G_0$ und $6 G_0$ durch Variation des externen Gate-Potentials U_G kontrolliert. (a) Zeitlicher Verlauf des Gate-Potentials U_G (oben) und des gleichzeitig gemessenen Source-Drain-Leitwerts G_{SD} (unten) für einen Schaltzyklus. Zu Beginn ist der atomare Transistor im nichtleitenden Aus-Zustand mit Leitwert $0 G_0$. Um den leitenden Ein-Zustand des atomaren Transistors zu erreichen, liegt U_G auf 8 mV. Bei $t = 8$ s erfolgt der Schaltvorgang in den Ein-Zustand mit einem Leitwert von $6 G_0$. Dabei wird die untere Leitwertgrenze von $2,6 G_0$ überschritten, wodurch U_G zum erneuten Schalten in den Aus-Zustand auf -30 mV geändert wird. Dieser Schaltvorgang findet bei $t = 18$ s statt. Dabei wird die untere Leitwertgrenze unterschritten und U_G wird wieder auf 8 mV erhöht. (b) Durch zyklisches Wiederholen des in (a) beschriebenen Ablaufs erfolgt ein bistabiler Schaltprozess des atomaren Transistors mit 30 Schaltzyklen.

untere Leitwertgrenze unterschritten und U_G mit der Potentialänderungsrate von 50 mV/s auf 8 mV gesetzt. Durch zyklisches Wiederholen dieses beschriebenen Ablaufs wurde ein bistabiler Schaltprozess mit 30 Schaltzyklen realisiert, welcher in Abbildung 2.17 (b) gezeigt ist.

Mit diesem Vorgehen konnten bistabile Schaltprozesse eines Punktkontakts aus Silber zwischen einem nichtleitenden Zustand (geöffneter Aus-Zustand) mit einem Leitwert von $0 G_0$ und einem leitenden Zustand (geschlossener Ein-Zustand) mit einem Leitwert von ganzzahligen Vielfachen von $1 G_0$ realisiert werden [12, 66]. Der zugrunde liegende Schaltmechanismus von bistabilen Schaltprozessen lässt sich nach einem Modell von Xie *et al.* [12] durch eine reversible Spitzenreorganisation der Punktkontakt-Zuleitungen unter Einfluss des Gate-Potentials erklären und nicht etwa durch elektrochemische Abscheidung und Auflösung von Silberatomen im Punktkontakt-Bereich. Nach diesem Modell führt eine Variation des Gate-Potentials zu einer

Veränderung der Grenzflächenspannung der Metall-Elektrolyt-Grenzfläche. Die Veränderung der Grenzflächenspannung resultiert wiederum in einer Deformation der unmittelbaren Zuleitungen zum Punktkontakt, wodurch es zu einer mechanisch verursachten Änderung des Abstands zwischen den Zuleitungen kommt.

Atomare Transistoren wurden bisher nicht nur auf der Basis von Punktkontakten aus Silber realisiert, sondern auch auf Basis von Blei [9, 10], Kupfer [8], Eisen [11], Bismut [11] und Zink [11]. Zudem wurden atomare Transistoren auch auf Basis eines Quasi-Feststoff-Elektrolyts hergestellt [67], was hinsichtlich einer Integration in elektronische Bauelemente praktikabler ist. Neben einer Kontrolle atomarer Transistoren über ein elektrochemisches Potential, konnten auch mechanisch [13, 68] und magnetisch [11] kontrollierte Punktkontakte atomarer Transistoren realisiert werden.

2.6 Substratkonsumierende metallorganische Schichten (SCMOLs)

2.6.1 Einführung

In diesem Unterkapitel wird die in der Arbeitsgruppe von Professor Dr. Thomas Schimmel patentierte Materialklasse der substratkonsumierenden metallorganischen Schichten (SCMOLs, *substrate-consuming metal-organic layers*) vorgestellt [16, 17]. Das Wachstum der ersten SCMOL wurde von Stefan Walheim am Institut für Nanotechnologie entdeckt. Anschließend wurde von Stefan Walheim, Matthias Barczewski, Marcel Mayor und Thomas Schimmel der Wachstumsmechanismus untersucht. Diese metallorganischen Schichten bilden sich selbstorganisierend und substratverbrauchend aus bisher zwei oder mehrfach thiolterminierten organischen Molekülen und metallischen Oberflächen, die als Substrat dienen. Für das Substrat eignen sich Kupfer- und Silberfilme [18, 69, 70]. Die Dicke der resultierenden Schicht wird unter anderem durch die Dicke des als Substrat verwendeten Metalls, die Menge des zur Verfügung stehenden organischen Moleküls und die Wachstumsdauer bestimmt und kann bis zu einigen 100 nm dick sein. Da die Moleküle während des Wachstums an der Grenzfläche zum Substrat und nicht an der Oberfläche eingebaut werden, müssen die Moleküle durch die entstandene Schicht hindurch diffundieren, was mit zunehmender Schichtdicke das Schichtwachstum begrenzt. Außerdem können die Moleküle auch lateral in der Schicht diffundieren, sodass Defekte an der Grenzfläche quasi ausgeheilt werden können und sich beim Wachstum nicht fortpflanzen. Die Materialeigenschaften der SCMOL sind durch die Wahl des Metalls und des organischen Moleküls gezielt bestimmbar und durch die Möglichkeiten der chemischen Synthese potentiell nicht begrenzt. Bei den chemisch verwandten metallorganischen Gerüsten (MOFs, *metal-organic frameworks*), die ebenfalls wie die SCMOLs zu den Koordinationspolymeren gehören, existieren bisher mehr als 100.000 Verbindungen [71]. Darüber hinaus kann das Substrat mit gewöhnlichen Lithografiemethoden vorstrukturiert werden, um ein selektives SCMOL-Wachstum zu erzielen. Die lithografischen Möglichkeiten wurden in der Dissertation von M. Barczewski beschrieben [18].

2.6.2 SCMOL-bildende Moleküle

Für die erstmalige Bildung einer SCMOL wurde als organisches Molekül das Coumarinderivat (CD) 6-Mercaptohexyl Coumarin-3-Carboxylat verwendet [18]. Die Synthese des Moleküls wurde in [72] beschrieben. Die Strukturformel zweier Monomere, welche jeweils ein Alkanthiol als Rest besitzen, sind im oberen Teil der Abbildung 2.18 dargestellt. Das Molekül wurde für die Bildung der SCMOL in Toluol mit einer Konzentration von 1,6 mmol/l gelöst. Da die Monomere nicht über zwei Thiolendgruppen verfügen und somit nicht für die Bildung einer SCMOL geeignet sind, wurde mithilfe der Photodimerisation [73, 74] aus je zwei Monomeren CD-Photodimer hergestellt. Dazu wurde die Lösung mit Licht der Wellenlängen > 300 nm bestrahlt. Abbildung 2.18 zeigt schematisch den Vorgang der Photodimerisation. Die Photodimerisation ist reversibel, sodass bei Bestrahlung der CD-Lösung mit Licht der Wellenlängen < 300 nm die Dimerbindung wieder aufbricht. CD-Photodimer können an ihren beiden Thiolen eine Thiolatbindung zu einem Metall eingehen und dadurch eine SCMOL bilden.

Des Weiteren wurden unterschiedlich lange α - ω -Alkandithiole für die SCMOL-Bildung verwendet [75]. Die Alkandithiole bestehen aus einer gesättigten Kohlenwasserstoffkette mit jeweils einer Thiolgruppe an beiden Enden. In Abbildung 2.19 (a) ist beispielhaft die Strukturformel von 1,9-Nonandithiol dargestellt. Zudem wurden 1,4-Dithioerythritol (DTE) und 4,5-Diamino-2,6-dimercaptopyrimidin (DDP) für die SCMOL-Bildung verwendet [70], deren Strukturformeln in Abbildung 2.19 (b) bzw. (c) dargestellt sind. DTE besteht aus einer vieratomigen Kohlenstoffkette mit jeweils einer Hydroxylgruppe an den mittleren beiden Kohlenstoffatomen. Die Länge des Moleküls beträgt 757 pm [70]. Die Moleküllänge bezeichnet dabei den Abstand zwischen den beiden H-Atomen der Thiolgruppe. DDP besteht aus einer Pyrimidin-Struktur mit zwei Thiol- und zwei Aminogruppen und die Moleküllänge beträgt 594 pm [70].

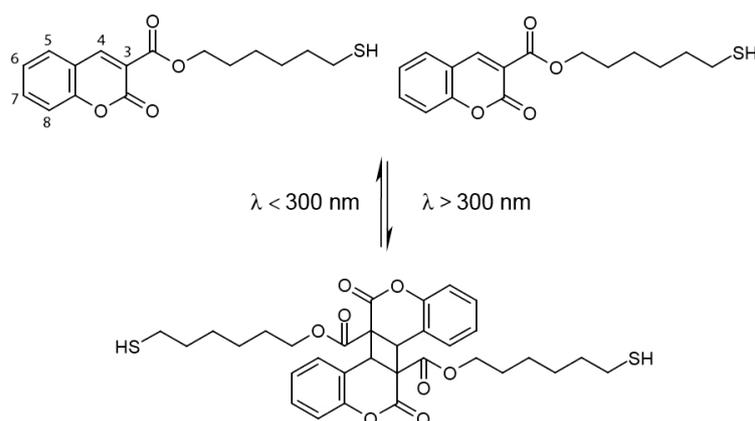


Abbildung 2.18: Aus [18]. Schema der Photodimerisation von Coumarinderivat (CD) und Strukturformel des Coumarinderivat-Photodimers. Bei Bestrahlung einer Lösung mit Licht der Wellenlängen > 300 nm bilden sich jeweils aus zwei Monomeren ein Photodimer. Die Photodimere zerfallen bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlängen < 300 nm wieder in Monomere. Mit CD-Photodimeren als organisches Molekül wurde erstmals eine SCMOL hergestellt.

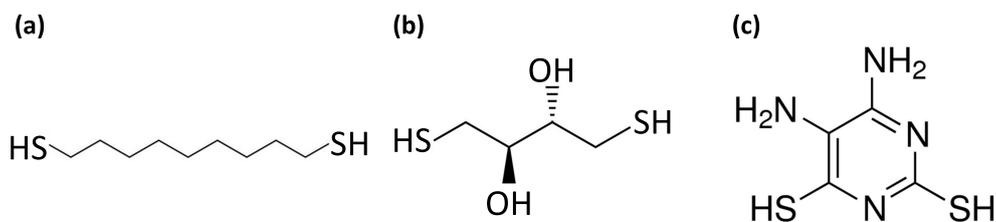


Abbildung 2.19: Strukturformeln von (a) 1,9-Nonandithiol, (b) 1,4-Dithioerythritol und (c) 4,5-Diamino-2,6-dimercaptoprimidin. Mit diesen drei Thiolen können jeweils SCMOLs hergestellt werden.

2.6.3 Schichtbildung und Wachstumsverhalten

Zur Bildung einer SCMOL wurde das SCMOL-bildende Molekül in einem vom Molekül abhängenden Lösungsmittel (z. B. Wasser oder Toluol) gelöst. Das organische Molekül 1,4-Dithioerythritol (DTE) wurde beispielsweise in bidestilliertem Wasser gelöst. Ein Silizium-Substrat wurde mit einer einige nm dicken Kupfer- oder Silberschicht bedampft und anschließend in die entsprechende SCMOL-bildende Lösung (SCMOL-bildendes Molekül gelöst in Lösungsmittel) gelegt. Das Wachstum der SCMOL kann unter anderem über die Zeit in Lösung, die Schichtdicke des aufgedampften Metalls, die Art des aufgedampften Metalls, die Art des SCMOL-bildenden Moleküls sowie über die Konzentration der Lösung gesteuert werden.

Auf Grundlage der bisherigen Ergebnisse ist der Wachstumsmechanismus der SCMOLs durch die Diffusion der organischen Moleküle durch die bereits gebildete SCMOL gekennzeichnet. Dieser Wachstumsmechanismus, bei dem die SCMOL an der Metalloberfläche gebildet wird, wurde in der Dissertation von M. Barczewski beschrieben und indirekt nachgewiesen [18]. In der Dissertation von B. Riedel wurde ein direkter Nachweis der Hypothese beschrieben [70]. Der direkte Nachweis erfolgte, indem auf eine 10 nm dicke Silberschicht eine 10 nm dicke Kupferschicht aufgedampft wurde und anschließend eine SCMOL hergestellt wurde. Eine Messung mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) an dieser SCMOL zeigte eine Erhaltung der Reihenfolge von Silber unter Kupfer nach dem SCMOL-Wachstum mit der silberhaltigen Schicht unter der kupferhaltigen Schicht der SCMOL. Somit sollten hauptsächlich SCMOL-bildende Moleküle an die Metall-SCMOL-Grenzfläche diffundieren und nicht Metallatome an die Oberfläche. Wenn Metallatome an die Oberfläche diffundieren würden, wäre eine umgekehrte SCMOL-Reihenfolge zu erwarten gewesen.

Abbildung 2.20 zeigt schematisch die Schichtbildung einer SCMOL, die durch die Diffusion der organischen Moleküle durch die bereits gebildete SCMOL gekennzeichnet ist. Bei der Schichtbildung der SCMOL kommt es zuerst durch eine Thiolatverbindung der Thiolgruppen der SCMOL-bildenden Moleküle mit den Metallatomen der Metalloberfläche zur Ausbildung einer ersten selbstorganisierenden Monolage (Abbildung 2.20 a)). Im Anschluss diffundieren die organischen Moleküle durch die entstandene Schicht an die Metalloberfläche und bilden erneut Thiolatverbindungen aus, die über eine μ^3 -Verbrückung mit dem bereits gebildeten Thiolat verbunden werden. Dabei wird die bereits bestehende Schicht nach oben geschoben (Abbildung 2.20 b)),

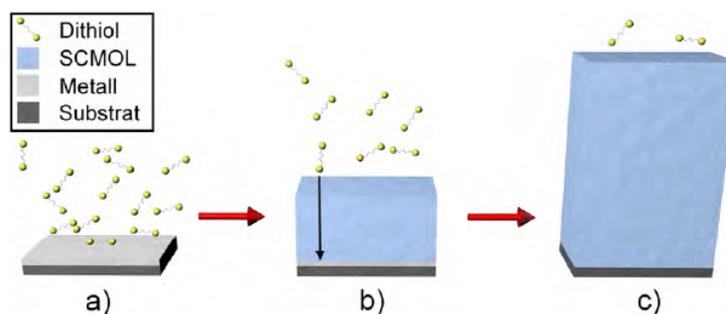


Abbildung 2.20: Aus [76]. Schematische Darstellung der Schichtbildung einer SCMOL. a) Ein mit Silber oder Kupfer bedampftes Silizium-Substrat wird in eine wässrige Lösung gelegt, in der das SCMOL-bildende Molekül (z. B. DTE) gelöst ist. Die Moleküle bilden an der Metalloberfläche eine Monolage aus. b) Die Moleküle diffundieren durch die bereits entstandene SCMOL an die Metall-SCMOL-Grenzschicht, reagieren an dieser Stelle und schieben die bestehende SCMOL nach oben. c) Sind alle Metallatome in die Schicht eingebaut oder sind alle organischen Moleküle in der Lösung aufgebraucht, stoppt das Wachstum der SCMOL. Die entstandene SCMOL ist gegenüber der Dicke der verbrauchten Metallschicht um einen molekülspezifischen Faktor dickenverstärkt.

wobei die organischen Moleküle stöchiometrisch eingebaut werden. Das Metallsubstrat wird im Laufe dieser selbstorganisierenden chemischen Reaktion nach und nach konsumiert. Sofern sich kein oxidierbares Metall mehr unter der gebildeten SCMOL befindet, stoppt der Wachstumsprozess und es wird von einer ausgewachsenen SCMOL gesprochen (Abbildung 2.20 c)). Die SCMOL ist gegenüber der Dicke der verbrauchten Metallschicht um einen molekülspezifischen Faktor dickenverstärkt.

Abbildung 2.21 zeigt Beispiele von SCMOLs, die auf einem mit Kupfer bedampften Si-Substrat in einer DTE-Lösung gewachsen sind [76]. Es sind vier Cu-DTE-SCMOLs mit einer Schichtdicke von ca. 50 nm, ca. 70 nm, ca. 90 nm und ca. 110 nm abgebildet. Diese metallorganischen Schichten sind aus ca. 5 nm, ca. 7 nm, ca. 9 nm und ca. 11 nm Kupfer in einer DTE-Lösung gewachsen, sodass die Kupferschicht mehrfach dickenverstärkt wurde. Der molekülspezifische Schichtdickenverstärkungsfaktor für DTE beträgt ungefähr zehn. Die SCMOLs zeigen eine unterschiedliche Farbe, die durch Interferenz an dünnen Schichten entsteht und abhängig von der Schichtdicke und dem Brechungsindex der dünnen Schicht ist [77].

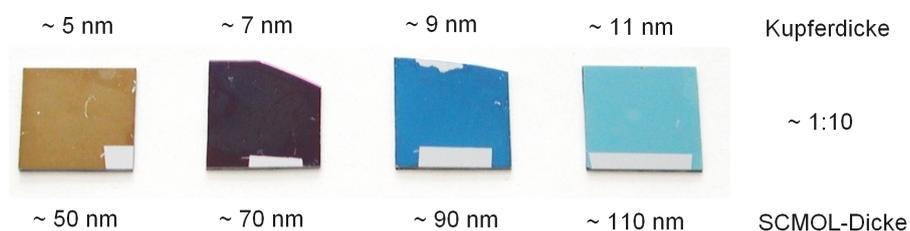


Abbildung 2.21: Aus [76]. Lichtbild von vier Cu-DTE-SCMOLs mit einer Schichtdicke von ca. 50 nm, ca. 70 nm, ca. 90 nm und ca. 110 nm. Die vier SCMOLs sind aus ca. 5 nm, ca. 7 nm, ca. 9 nm und ca. 11 nm Kupfer auf Si-Substrat in einer DTE-Lösung gewachsen. Der Schichtdickenverstärkungsfaktor für DTE ist ungefähr zehn. Je nach Schichtdicke der SCMOL ist eine Veränderung der Interferenzfarbe der Schicht zu beobachten.

SCMOLs können in Lösung [69, 70] oder aus der Gasphase [18] wachsen und die SCMOL-bildenden Moleküle werden stöchiometrisch in die SCMOL eingebaut. SCMOLs wurden bisher mit Kupfer und Silber als zu konsumierendes Substrat hergestellt. Auf Goldsubstraten konnte bisher keine SCMOL-Bildung beobachtet werden [18, 70]. Eine mögliche Voraussetzung für das zu konsumierende Substrat für die SCMOL-Bildung könnte die Metalloxidation sein. Die SCMOL-Bildung sollte nicht nur mit Molekülen mit zwei oder mehreren Thiolendgruppen möglich sein, sondern auch mit organischen Molekülen mit zwei oder mehreren funktionellen Endgruppen, welche Elemente der VI. Hauptgruppe aufweisen [17]. Allgemein lässt sich die Wachstumsgeschwindigkeit einer SCMOL beschleunigen, je höher die Temperatur während der Schichtbildung ist [69, 70]. Dieser Sachverhalt wurde quantitativ in der Dissertation von P. Vincze beschrieben. Je nach Wahl des organischen Moleküls und des Metalls ergeben sich für die Bildung der SCMOL unterschiedliche Wachstumszeiten.

Zudem kann das Wachstum einer SCMOL elektrochemisch beschleunigt werden. Die Wachstumsbeschleunigung ist durch eine Oxidation der Metallschicht erklärbar [69, 70]. Der schematische Aufbau zum elektrochemisch beschleunigten Wachstum einer SCMOL ist in Abbildung 2.22 dargestellt. Die Probe, welche ein mit Silber oder Kupfer bedampftes Si-Substrat ist, wird als Anode an ein Gleichspannungsnetzgerät kontaktiert. Ein Golddraht dient als Kathode. Die Probe und der Golddraht werden in eine SCMOL-bildende Lösung eingetaucht. In der Lösung ist zusätzlich zum organischen Molekül noch NaCl als Elektrolyt gelöst. Durch Anlegen einer Spannung von 1 V bildet sich eine SCMOL elektrochemisch beschleunigt, wobei die positive Spannung eine stärkere Oxidation der Metallschicht während des Wachstums bewirkt. Auf diese Weise konnte eine aus Silber und dem organischen Molekül DTE gewachsene SCMOL 34-mal so schnell wachsen wie eine SCMOL ohne Anlegen einer Spannung von 1 V [70].

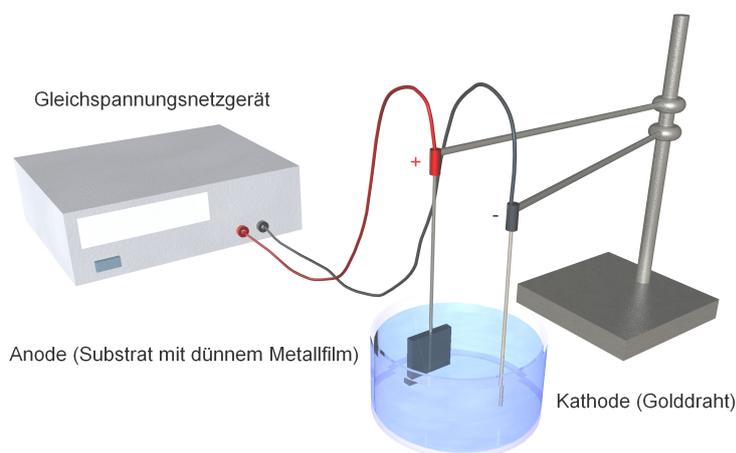


Abbildung 2.22: Aus [69]. Schematische Darstellung des Aufbaus zum elektrochemisch beschleunigten SCMOL-Wachstum. Das mit Silber oder Kupfer beschichtete Silizium-Substrat wird als Anode an ein Gleichspannungsnetzgerät kontaktiert. Als Kathode dient ein Golddraht. Das mit Silber oder Kupfer beschichtete Si-Substrat und der Golddraht werden in die Lösung eingetaucht. In der Lösung ist neben dem organischen Molekül noch NaCl als Elektrolyt gelöst. Damit kommt es beim Anlegen einer Spannung von 1 V zu einem elektrochemisch beschleunigten SCMOL-Wachstum.

2.6.4 Strukturuntersuchung von SCMOLs

Um ein Verständnis für den strukturellen Aufbau einer SCMOL zu erlangen, wurden verschiedene Strukturuntersuchungen an den zuerst beschriebenen CD-Photodimer-basierten SCMOLs durchgeführt [18]. Mit Ag-CD-SCMOL ist eine SCMOL gemeint, die aus einem mit Silber bedampften Si-Substrat in einer CD-Lösung gewachsen ist.

Eine Analyse der Elementverhältnisse einer Ag-CD-SCMOL mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) ergab ein Ag:S-Verhältnis von ca. eins, was auf einen stöchiometrischen Einbau des Silbers in die SCMOL schließen lässt. Diese Vermutung wurde mithilfe der Rutherford-Rückstreu-Spektrometrie (RBS) überprüft, mit der die Elementverteilung in dünnen Schichten tiefaufgelöst bestimmt werden kann. Dazu wurden zwei unterschiedlich dicke Ag-CD-SCMOLs in Bezug auf eine Referenzprobe analysiert. Durch die Untersuchung mit RBS konnte gezeigt werden, dass Silber und Schwefel gleichmäßig über die gesamte Dicke der Schicht verteilt waren. Somit war zwischen dem Substrat und der SCMOL keine reine Silberschicht mehr vorhanden. Das gemessene Ag:S-Elementverhältnis betrug ca. eins und stimmte mit dem Verhältnis aus der EDX-Messung überein. Das als Haftvermittler aufgedampfte Titan wurde nicht in die SCMOL eingebaut, sondern verblieb zwischen der Substratoberfläche und der SCMOL.

Weitere Untersuchungen mithilfe der Röntgendiffraktometrie ermittelten eine Korrelationslänge der Silberatome von 2,7 nm in der Ag-CD-SCMOL, was etwas länger als die Länge des CD-Photodimers mit 2,5 nm war. Zudem ließ die Röntgenstrukturanalyse darauf schließen, dass die SCMOL nur nahgeordnet war und die Streuelemente homogen lateral in der SCMOL verteilt waren. Des Weiteren deutete die Analyse auf eine Anisotropie in der Anordnung der streuenden Elemente hin. Dieses Ergebnis konnte durch senkrecht auf der Substratoberfläche stehende silberhaltige Platten oder Stäbe erklärt werden.

Die Ergebnisse der Strukturuntersuchungen wurden dahingehend interpretiert, dass das Elementverhältnis Ag:S von eins in Verbindung mit der gleichmäßigen Verteilung des Silbers in der SCMOL durch eine Thiolat-Bindung zwischen dem Schwefel der CD-Moleküle und dem Silber erklärt wird. Die Bildung von Thiolatverbindungen aus zweifach thiolterminierten Molekülen wurde in der Literatur auch bei Kristallen nachgewiesen, die als Ausfällung bei der Vermischung von Silbernitrat und Alkanthiolen bzw. -dithiolen entstehen [78, 79]. Chemisch betrachtet sind SCMOLs also Thiolate, wie sie als Pulver in diesen Experimenten synthetisiert wurden. Der neue Aspekt der SCMOLs ist, dass sich diese Koordinationspolymere selbstorganisiert in Form einer dünnen Schicht auf dem Substrat aufbauen [80].

3 Optoelektronisches Bauelement auf der Basis eines atomaren Transistors

3.1 Einführung

Atomare Transistoren werden verlässlich über einen Feedback-Mechanismus des elektrischen Potentials der Gate-Elektrode gesteuert. Hierbei kann ein reproduzierbares Schalten eines Punktkontakts zwischen zwei stabilen quantisierten Leitwertniveaus erzielt werden. Jedoch ist der Schaltzeitpunkt nur mit einer Genauigkeit von wenigen ns bestimmbar und die Schaltfrequenz ist aufgrund langsamer elektrochemischer Umlagerungsprozesse, die den Schaltvorgang auslösen, nur begrenzt kontrollierbar. Die Schaltfrequenz kann mit der elektrochemischen Methode zur Kontrolle des Punktkontakts nur in geringem Maße durch z. B. eine größere Potentialdifferenz des Gate-Potentials zum Schließen und Öffnen des Kontakts erhöht werden und ist bislang auf wenige Hz limitiert. Für konkrete Anwendungen sind die Kontrolle über den Schaltzeitpunkt und höhere Schaltfrequenzen aber von großer Bedeutung, weshalb nach weiteren Kontrollmöglichkeiten gesucht wird. So wurde bereits eine mechanische und magnetische Kontrolle der Punktkontakte atomarer Transistoren demonstriert [11, 13]. Mit diesen beiden Methoden konnte jedoch keine signifikante Erhöhung der Schaltfrequenz erreicht werden. Allerdings konnte der Schaltzeitpunkt mit der magnetischen Kontrolle des Punktkontakts mit einer Genauigkeit von 50 ns aktiv bestimmt werden. Eine weitere Möglichkeit der Punktkontaktkontrolle bietet eine optische Kontrolle mit Licht durch die Ausnutzung thermischer Effekte, indem der Kontakt durch eine thermische Expansion geschlossen und durch eine thermische Kontraktion geöffnet wird. Eine optische Kontrolle verspricht zum einen eine aktive Kontrolle des Schaltzeitpunkts und zum anderen eine Erhöhung der Schaltfrequenz, da ein Erwärmen und Abkühlen eines Silberkristalls mit einem Durchmesser von 1 μm bis 2 μm , was einer realistischen Größe im Falle des atomaren Transistors entspricht, im ns-Bereich erfolgen sollte [14]. Folglich können Schaltfrequenzen im MHz-Bereich erreicht werden.

Der Einfluss von Licht auf den Leitwert von Punktkontakten wurde unter anderem in zwei Publikationen untersucht [14, 81]. Zhang *et al.* gelang es im Jahre 2019 einen Punktkontakt durch plasmonisches Heizen bei Umgebungsbedingungen zu schalten [14]. Ein Punktkontakt aus Gold wurde mithilfe der Methode der mechanisch kontrollierbaren Bruchkontakte (MCBJ) hergestellt. Durch die subatomare Präzision der MCBJ-Methode wurde eine Lücke von einigen Å zwischen den Kontakt-Zuleitungen realisiert. Daraufhin konnte durch abwechselnde Bestrahlung und Unterbrechung der Bestrahlung des Kontaktbereichs mit einer LED-Lampe der Punktkontakt geschaltet werden. Der Leitwert im geschlossenen Zustand des Kontakts betrug ungefähr $80 G_0$ und

die Schaltfrequenz betrug weniger als 1 Hz. Zudem fand der Schaltzeitpunkt einige s nach dem Start der Bestrahlung statt. Ittah *et al.* beobachteten bei der Bestrahlung atomarer Goldkontakte mit einem Leitwert von $1 G_0$ mit einem Laser verschiedener Wellenlängen jeweils eine Erhöhung des Leitwerts dieser Kontakte, was je nach Wellenlänge der Laserstrahlung auf einen photoassistierten oder photoinduzierten Transport zurückzuführen war [81]. Darüber hinaus wurde der Effekt der thermischen Expansion der Spitze eines Rastertunnelmikroskops (STM) demonstriert, die sich unmittelbar über einer Metalloberfläche befand und mit Laserpulsen einer Pulsdauer von ns oder kürzer bestrahlt wurde [56, 82]. Durch die Laserbestrahlung der Spitze und der daraus resultierenden thermischen Expansion der Spitze fiel der Kontaktwiderstand drastisch und es war ein Schalten von einem geöffneten Kontakt im Tunnelregime zu einem Kontakt von atomarer Größenordnung möglich. Ein reproduzierbares Schalten wurde hingegen nicht gezeigt.

Ein wesentliches Ziel dieser Arbeit war eine aktive optische Kontrolle von Punktkontakten des atomaren Transistors durch die Ausnutzung laserinduzierter thermischer Effekte zu realisieren. Dabei sollte mit dem atomaren Transistor ein deutlich vereinfachter Aufbau gegenüber der Bruchkontakt-Methode verwendet werden und durch kleinere Punktkontakt-Zuleitungen sowie eine bedeutend kleinere bestrahlte Fläche eine Minimierung der Schaltverzögerung und damit eine Erhöhung der Schaltfrequenz im Vergleich zur Literatur [14] ermöglicht werden. Da sich der Punktkontakt in einer elektrochemischen Umgebung befand, konnten Defekte, die während einer optischen Kontrolle im Bereich des Punktkontakts entstanden, aufgrund elektrochemischer Austauschströme rasch ausheilen und folglich wurde die Stabilität der Punktkontakt-Zuleitungen erhöht [28]. Durch die optische Kontrolle eines Punktkontakts sollte der atomare Transistor zu einem optoelektronischen Bauelement erweitert werden, indem Licht als Eingangssignal in einen elektrischen Strom als Ausgangssignal übersetzt werden sollte. Der Punktkontakt sollte durch die Abscheidung von Silberkristallen hergestellt werden, da in diesem Fall die unmittelbaren Ag-Punktkontakt-Zuleitungen in Form von Nanoantennen plasmonisch angeregt werden können und somit zu einer Erwärmung führen. Dabei sollte die optische Kontrolle der Punktkontakte mit einem gepulsten Superkontinuum-Laser oder einem Dauerstrichlaser erzielt werden.

Des Weiteren sollte das Schaltverhalten eines Punktkontakts bei einer elektrochemischen Kontrolle unter dem Einfluss von Laserbestrahlung des Kontaktbereichs untersucht werden. Durch eine permanente Laserbestrahlung des Kontaktbereichs während elektrochemisch kontrollierter Schaltprozesse wird dem Kontaktbereich thermische Energie zugeführt, wodurch die Energiebarriere zum Auslösen des Schaltvorgangs leichter überwunden werden sollte, was zu einer effektiven Verringerung der Potentialdifferenz des Gate-Potentials zum Schalten des Punktkontakts führen sollte. Damit könnten neue Schalteigenschaften von Punktkontakten des atomaren Transistors erzielt werden.

Im Folgenden wird in Kapitel 3.2 der apparative Aufbau behandelt. Kapitel 3.3 beschreibt laserinduzierte Schaltvorgänge von Ag-Punktkontakten des atomaren Transistors. Kapitel 3.4.1 und 3.4.2 behandeln jeweils die Untersuchung des Schaltverhaltens eines Ag-Kontakts bei einer Überlagerung der elektrochemischen Kontrolle und Laserbestrahlung des Kontaktbereichs mit

kontinuierlicher bzw. gepulster Laserstrahlung. Abschließend wird in Kapitel 3.5 ein Fazit gezogen. Die Untersuchungen zum Einfluss von Laserstrahlung auf Punktkontakte atomarer Transistoren wurden gemeinsam mit Jeremias Resch, Marius Neugschwender und Pirmin Kessler (im Rahmen der Dissertation betreute Bachelor- und Masterarbeiten) [83–85] durchgeführt. Die Ergebnisse, die dabei entstanden sind, werden teilweise schon in deren Arbeiten vorgestellt.

3.2 Apparativer Aufbau

Der grundlegende Aufbau zur Kontrolle der Punktkontakte atomarer Transistoren (siehe Abbildung 2.13) wurde für die Realisierung eines optisch kontrollierten Schaltens des Punktkontakts um optische Komponenten für die Fokussierung der Laserstrahlung auf den Kontaktbereich erweitert. Abbildung 3.1 zeigt in Form einer schematischen Skizze den apparativen Aufbau zur optischen Kontrolle atomarer Transistoren.

Ein Nylon-Gefäß diente als elektrochemische Zelle, das mit einem wässrigen silberionenhaltigen Elektrolyt (2 mmol/l AgNO_3 und zwischen 14 mmol/l und 140 mmol/l HNO_3 gelöst in bidestilliertem Wasser) befüllt war. Eine Probe, auf der sich die Source- und Drain-Elektrode befanden, war auf dem Boden der elektrochemischen Zelle fixiert und von Elektrolyt umgeben. Eine Gate-Elektrode aus einem hochreinen Silberdraht (Reinheit: 99,9985 %) mit einem Durchmesser von 0,25 mm war in den Elektrolyt eingetaucht. Die elektrochemische Zelle befand sich auf einem Piezokreuztisch (Physik Instrumente), welcher auf dem Objektstisch eines DMLM-Mikroskops (Leica Microsystems) positioniert war. Der Piezokreuztisch ermöglichte eine Positionierung des Laserstrahls auf den Punktkontaktbereich. Die Optik des Mikroskops wurde genutzt, um den Laserstrahl auf den Kontaktbereich zu fokussieren. Dazu wurde der Laserstrahl über einen Lichtwellenleiter und mithilfe eines Adapters in den Tubus des Mikroskops eingekoppelt, sodass der Laserstrahl durch die optischen Komponenten des Mikroskops geführt wurde. Ein Wasserimmersionsobjektiv mit 63-facher Vergrößerung fokussierte den Laserstrahl auf den Bereich eines elektrochemisch hergestellten Punktkontakts zwischen Source und Drain. Hierfür konnte über das Bild der CCD-Mikroskopkamera die Position des Laserstrahls in der Fokusebene durch den Piezokreuztisch verändert werden.

Als Laserquelle stand ein gepulster Superkontinuum-Laser *SuperK COMPACT* der Firma NKT Photonics [86] und ein Diodenlaser *TA-SHG pro* der Firma Toptica Photonics [87] zur Verfügung. Der gepulste Superkontinuum-Laser hat ein optisches Spektrum von 450 nm bis 2400 nm mit einer Leistung größer 110 mW. Die Wiederholungsrate der Pulse ist variabel zwischen 1 Hz und mindestens 20 kHz einstellbar mit einer Pulsdauer kleiner 2 ns. Somit beträgt die Energie eines Laserpulses 5,5 μJ . Aufgrund der Dauer der Laserpulse von kleiner 2 ns sollte durch die Bestrahlung des Bereichs eines Punktkontakts in einer kurzen Zeitspanne thermische Energie zugeführt werden, was zu einer schnellen Erwärmung und einer darauffolgenden Abkühlung des Bereichs um den Punktkontakt führen sollte. Daraus folgend sollten hohe Schaltfrequenzen des Punktkontakts erreicht werden. Der Diodenlaser emittiert kontinuierlich mit einer Wellenlänge von 405 nm

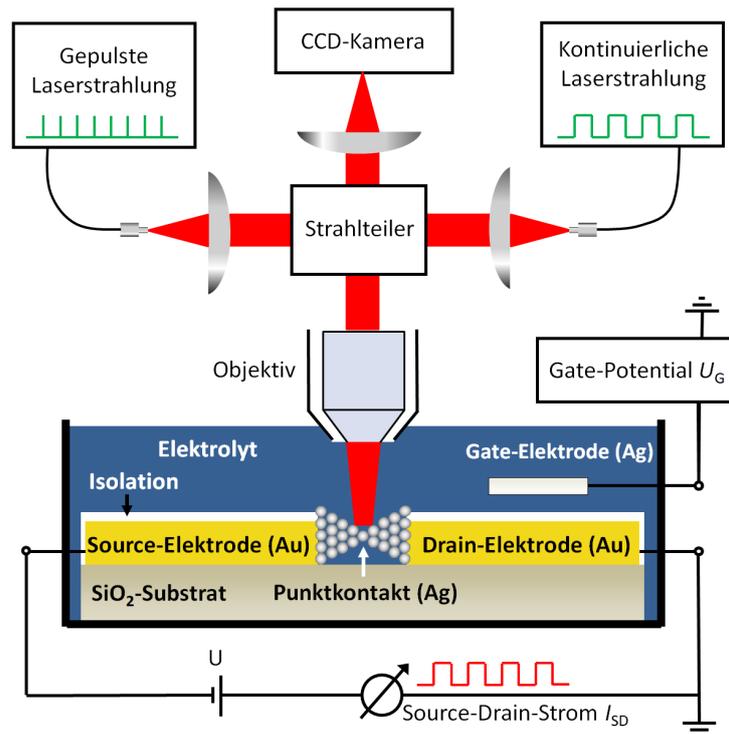


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus zum laserinduzierten Schalten von Punktkontakten atomarer Transistoren. Eine elektrochemische Zelle war mit einem silberionenhaltigen Elektrolyt befüllt. Eine Probe mit den Elektroden Source und Drain war auf dem Boden der elektrochemischen Zelle fixiert und vom Elektrolyt umgeben. Zudem war eine Gate-Elektrode in den Elektrolyt eingetaucht. Gepulste oder kontinuierliche Laserstrahlung wurde in den Tubus eines Mikroskops eingekoppelt und folgt dessen Strahlengang. Mithilfe eines Immersionsobjektivs wurde die Laserstrahlung auf den Bereich eines elektrochemisch hergestellten Punktkontakts fokussiert.

und einer einstellbaren Leistung zwischen 250 mW und 800 mW, wobei alle im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse mit einer Leistung von 250 mW erzielt wurden. Der Dauerstrichlaser sollte durch die Bestrahlung des Bereichs eines Punktkontakts aufgrund der Lichtabsorption der Silberkristalle (Silber absorbiert hauptsächlich im blauen Spektralbereich) zu einer konstanten Energiezufuhr und damit zu einer konstanten Temperaturerhöhung führen. Der Durchmesser des Laserspots in der Fokusebene des Mikroskops betrug für den Superkontinuum-Laser und für den Diodenlaser ungefähr 16 μm .

Durch die optischen Komponenten des Mikroskops entsprach die eingestellte Leistung des Laserstrahls jeweils nicht der Leistung, die in der Fokusebene am Kontaktbereich ankam. Der Laserstrahl des Superkontinuum-Lasers und des Diodenlasers wurde durch die optischen Komponenten des Mikroskops einschließlich des Immersionsobjektivs sowie den Elektrolyt abgeschwächt. Der Laserstrahl des Diodenlasers wurde zusätzlich noch durch Kopplungsverluste in einen Lichtwellenleiter abgeschwächt. Für den Diodenlaser wurde die Abschwächung des Laserstrahls bis in die Fokusebene des Mikroskops (ohne Elektrolyt) gemessen und betrug ungefähr 99 %. Für den Superkontinuum-Laser wurden teilweise zusätzliche Graufilter im optischen Strahlengang verwendet, um die Leistung der auf den Punktkontaktbereich emittierten Laserpulse zu reduzieren, weshalb mindestens von einem ähnlichen Leistungsverlust auszugehen ist. Des Weiteren wurde

bei manchen Experimenten auch bewusst die Fokusebene verlassen, um weitere Leistungsverluste der Laserstrahlung in der Fokusebene bzw. im Punktkontaktbereich zu erzielen.

Zur optischen Kontrolle atomarer Transistoren und zur Datenaufnahme wurde die in Kapitel 2.5.4 beschriebene Mess- und Steuerapparatur um die Steuerung der Laseremission und die Aufnahme des Lasersignals erweitert. Die Emission des Superkontinuum-Lasers wurde über einen Funktionsgenerator kontrolliert und die Emission des Diodenlasers über die Firmensoftware mit einem Computer. Wie in Kapitel 2.5.4 beschrieben, gab es zwei LabVIEW-Programme zur Messung des Leitwerts und Steuerung des Gate-Potentials, die jeweils über einen Computer kontrolliert wurden. Eines wurde als Mess- und Steuerungsprogramm genutzt, welches in einem Zeittakt von 50 ms Daten ausgab bzw. aufnahm. Dieses Mess- und Steuerungsprogramm wurde verwendet, um den Leitwert zwischen Source und Drain zu messen. Des Weiteren wurde mit diesem Programm das elektrische Potential der Gate-Elektrode vorgegeben und aufgezeichnet. Darüber hinaus wurde das Signal des Diodenlasers mit diesem Programm synchronisiert aufgenommen. Das zweite LabVIEW-Programm wurde ausschließlich zur Datenaufnahme in einem Zeittakt von 2,5 μ s verwendet. Mit diesem Programm wurden der Leitwert und der Sollwert des Gate-Potentials zusätzlich mit dem schnelleren Zeittakt aufgezeichnet. Zudem wurde das Signal des Funktionsgenerators, der den Pulslaser steuerte, mit diesem Zeittakt aufgenommen.

Bei der Kontrolle des Superkontinuum-Lasers gab es aufgrund des Güteschalters des Pulslasers eine Verzögerung zwischen dem elektronischen Triggersignal des Funktionsgenerators und dem Aussenden des Laserpulses. Zudem gab es einen zeitlichen Jitter von kleiner 2 μ s. Um die Verzögerung zwischen dem elektronischen Triggersignal des Funktionsgenerators und dem Aussenden des Laserpulses zu bestimmen, wurde das optische Signal des Pulslasers mit einer Fotodiode (*PDA 100A-EC*, Thorlabs Inc.) und einem Oszilloskop aufgenommen und mit dem Triggersignal des Funktionsgenerators verglichen. Die Verzögerung zwischen dem elektronischen Triggersignal des Funktionsgenerators und dem Aussenden des Laserpulses ist abhängig von der Wiederholungsrate der Laserpulse und ist im Anhang in Abbildung A.1 für fünf verschiedene Wiederholungsraten der Laserpulse beispielhaft dargestellt. Für die Darstellung der Ergebnisse in diesem Kapitel wurden die Daten des aufgezeichneten Lasersignals (Triggersignal des Funktionsgenerators) jeweils um den minimalen Wert dieser Verzögerung korrigiert.

3.3 Laserinduziertes Schalten atomarer Transistoren

3.3.1 Pulslaserinduzierte Schaltvorgänge von Punktkontakten

Es wurden pulslaserinduzierte Schaltvorgänge von Ag-Punktkontakten in Form von transienten Kontaktsignalen und bistabilem Schalten durch die Bestrahlung des Bereichs eines Punktkontakts mit gepulster Laserstrahlung einer bestimmten Wiederholungsrate erzielt. Dabei konnte die Schaltfrequenz des Punktkontakts aktiv durch die Frequenz der Laserpulse (bis zu 20 kHz) vorgegeben und des Weiteren der Schaltzeitpunkt aktiv bestimmt werden. Somit wurde auf Basis des

atomaren Transistors ein optoelektronisches Bauelement realisiert, welches Licht als Eingangssignal in einen elektrischen Strom als Ausgangssignal übersetzt.

Für die Durchführung der Experimente wurde zunächst die in Kapitel 2.5.6 beschriebene Technik zur Herstellung und Kontrolle von Ag-Punktkontakten angewandt. Um pulslaserinduzierte Schaltvorgänge eines Punktkontakts des atomaren Transistors zu erzielen, musste zunächst eine Feinabstimmung des Abstands der Punktkontakt-Zuleitungen vorgenommen werden, da bei einer Bestrahlung des Kontaktbereichs mit gepulster Laserstrahlung der Kontaktleitwert nur phasenweise eine Reaktion zeigte, die auf die Laserpulse zurückzuführen ist. Ein Beispiel einer phasenweise dem elektrochemisch kontrollierten Schalten überlagerten Reaktion des Kontaktleitwerts auf die Laserbestrahlung des Kontaktbereichs zeigt Abbildung 3.2. In Abbildung 3.2 (a) und (b) ist oben jeweils der zeitliche Verlauf des Gate-Potentials U_G (blau), in der Mitte jeweils der zeitliche Verlauf der Laserstrahlung (grün) und unten jeweils der Verlauf des simultan gemessenen Leitwerts des Kontakts G_{SD} (rot) dargestellt. Abbildung 3.2 (a) zeigt vier elektrochemisch kontrollierte Schaltereignisse des Kontakts. Zusätzlich wurde der Kontaktbereich mit gepulster Laserstrahlung mit einer Wiederholungsrate von 1 kHz bestrahlt, wobei die einzelnen Pulse in der Abbildung zeitlich nicht aufgelöst werden können. Einige ms vor den Schließflanken sind jeweils zusätzliche Leitwertänderungen beobachtbar, die auf einer kleineren Zeitskala stattfinden und in dieser Darstellung nicht aufgelöst werden können. Einen 35 ms langen Ausschnitt um die erste Schließflanke aus Abbildung 3.2 (a) ist in (b) dargestellt. An der Gate-Elektrode liegt ein Potential zum Schließen des Kontakts an, sodass der Abstand zwischen den Kontakt-Zuleitungen im dargestellten zeitlichen Ausschnitt vom geöffneten Zustand bis zum geschlossenen Zustand verkleinert wird. Zu Beginn des 35 ms langen Ausschnitts verbleibt der Leitwert bei $0G_0$. Ab $t \approx 0,17$ s ist jede ms eine Leitwertänderung in Form eines transienten Kontaktsignals zu beobachten, das mit den aufeinanderfolgenden Laserpulsen im Abstand von 1 ms korreliert. Eine Reaktion des Leitwerts auf die Bestrahlung des Kontaktbereichs mit Laserpulsen konnte somit nur unmittelbar vor einer Schließflanke beobachtet werden, was auf einen hinreichend kleinen Abstand zwischen den Kontakt-Zuleitungen in diesem Bereich schließen lässt, um ein laserinduziertes Schalten eines Punktkontakts zu realisieren. Solch ein hinreichend kleiner Abstand zwischen den Kontakt-Zuleitungen musste durch eine Feinabstimmung des Abstands der Punktkontakt-Zuleitungen dauerhaft eingestellt werden, um ein dauerhaftes pulslaserinduziertes Schalten des Punktkontakts zu realisieren.

Für eine Feinabstimmung des Abstands der Punktkontakt-Zuleitungen wurde ein so genannter Trainingsprozess durchgeführt, bei dem durch eine elektrochemische Kontrolle und gleichzeitige Bestrahlung des Kontaktbereichs mit Laserpulsen verschiedene Kontaktkonfigurationen im geschlossenen und geöffneten Zustand durchlaufen wurden, bis sich eine stabile Konfiguration mit hinreichend kleinem Abstand der Punktkontakt-Zuleitungen einstellte, bei der dauerhaft laserinduziert geschaltet werden konnte. Dann wurde die elektrochemische Kontrolle deaktiviert, indem das Gate-Potential U_G auf einem konstanten Wert gehalten wurde.

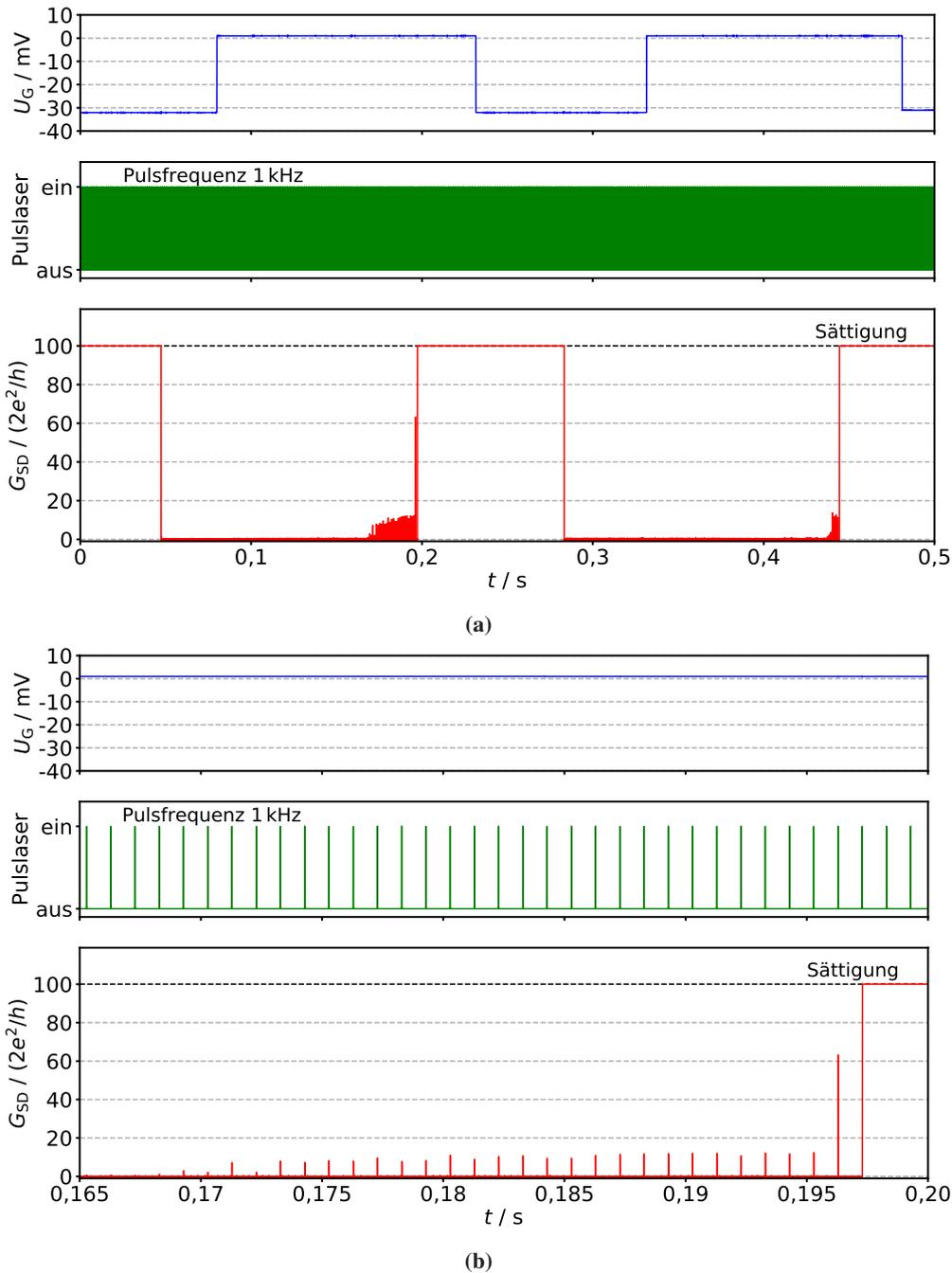


Abbildung 3.2: Demonstration einer phasenweise dem elektrochemisch kontrollierten Schalten überlagerten Reaktion des Kontaktleitwerts auf die Laserbestrahlung des Kontaktbereichs. Oben ist jeweils der zeitliche Verlauf des Gate-Potentials U_G (blau), in der Mitte jeweils der zeitliche Verlauf der Laserstrahlung (grün) und unten jeweils der Verlauf des simultan gemessenen Leitwerts des Kontakts G_{SD} (rot) dargestellt. (a) Es sind vier elektrochemisch kontrollierte Schaltereignisse bei gleichzeitiger Bestrahlung des Kontaktbereichs mit gepulster Laserstrahlung mit einer Wiederholungsrate von 1 kHz dargestellt, wobei die einzelnen Pulse zeitlich nicht aufgelöst werden können. Einige ms vor den beiden Schließflanken sind zusätzliche Leitwertänderungen beobachtbar, die auf einer kleineren Zeitskala auftreten und in dieser Darstellung nicht aufgelöst werden können. (b) 35 ms langer Ausschnitt um die erste Schließflanke aus (a). An der Gate-Elektrode liegt ein Potential zum Schließen des Kontakts an, um den Kontakt von einem geöffneten Zustand in einen geschlossenen Zustand zu bringen. Zu Beginn des zeitlichen Ausschnitts ist kein Einfluss der Laserpulse auf den Kontaktleitwert beobachtbar. Ab $t \approx 0,17$ s ist jede ms eine Reaktion des Kontaktleitwerts in Form eines transienten Kontaktsignals zu beobachten, welches durch die Laserpulse in einem Abstand von 1 ms induziert wurde. Eine Reaktion des Kontaktleitwerts auf die Bestrahlung des Kontaktbereichs mit Laserpulsen konnte nur unmittelbar vor einer Schließflanke erzielt werden, was auf einen hinreichend kleinen Abstand zwischen den Kontakt-Zuleitungen hindeutet, der eine notwendige Voraussetzung zur Realisierung laserinduzierter Schaltprozesse atomarer Transistoren ist.

Nach der Durchführung einer Feinabstimmung des Abstands der Punktkontakt-Zuleitungen konnten durch die Bestrahlung des Bereichs eines Punktkontakts mit gepulster Laserstrahlung mit einer bestimmten Wiederholungsrate entweder Schaltvorgänge des Ag-Punktkontakts in Form von transienten Kontaktsignalen (siehe Abbildung 3.3 (a)) oder bistabilem Schalten (siehe Abbildung 3.3 (b)) realisiert werden.

Ein Ausschnitt eines pulslaserinduzierten Schaltens in Form von transienten Kontaktsignalen ist beispielhaft in Abbildung 3.3 (a) dargestellt. Um den Kontakt optisch zu kontrollieren, wurde der Kontaktbereich mit gepulster Laserstrahlung mit einer Wiederholungsrate von 20 kHz bestrahlt. Das Gate-Potential U_G lag während der optischen Kontrolle auf einem konstanten Wert von -8 mV und damit war die elektrochemische Kontrolle deaktiviert. In dem 1,6 ms langen Ausschnitt sind 32 transiente Kontaktsignale mit einer Frequenz von 20 kHz dargestellt, die durch die aufeinanderfolgenden Laserpulse induziert wurden. Der zeitliche Ausschnitt ist einem pulslaserinduzierten Schaltprozess mit 34.736 transienten Kontaktsignalen entnommen. Dabei induzierte jeder Laserpuls ein transientes Kontaktsignal. Die transienten Kontaktsignale wurden aktiv durch die Laserpulse vorgegeben und ihre Frequenz entspricht der Wiederholungsrate der Laserpulse.

Die transienten Kontaktsignale liefen auf einer Zeitskala kleiner als $7,5 \mu\text{s}$ ab. Über die genaue Form der transienten Kontaktsignale sowie über deren maximal angenommenen Leitwert konnte keine genauere Aussage getroffen werden, da die Hardware der verwendeten Messapparatur keine ausreichende Zeitaufösung aufwies.

Abbildung 3.3 (b) zeigt beispielhaft ein pulslaserinduziertes bistabiles Schalten eines Punktkontakts. Die Abbildung zeigt in dem 1,6 ms langen Ausschnitt acht optisch kontrollierte Schaltzyklen mit einer Schaltfrequenz von 5 kHz. Dazu wurde der Kontaktbereich mit Laserpulsen mit einer Wiederholungsrate von 10 kHz bestrahlt. Der erste Laserpuls führte zu einem Schließen des Punktkontakts und mit dem darauffolgenden Laserpuls wurde der Punktkontakt wieder geöffnet. Auf diese Weise führten aufeinanderfolgende Laserpulse zu einem zyklischen Schließen und Öffnen des Punktkontakts. Der Leitwert im geschlossenen Zustand nahm kein konstantes Niveau an, sondern stieg im zeitlichen Verlauf an. Das Gate-Potential lag während der optischen Kontrolle auf einem konstanten Wert von -36 mV.

Transiente Kontaktsignale und bistabile Schaltvorgänge eines Punktkontakts konnten im Rahmen dieser Arbeit reproduzierbar durch die Bestrahlung des Kontaktbereichs mit gepulster Laserstrahlung einer bestimmten Wiederholungsrate realisiert werden.

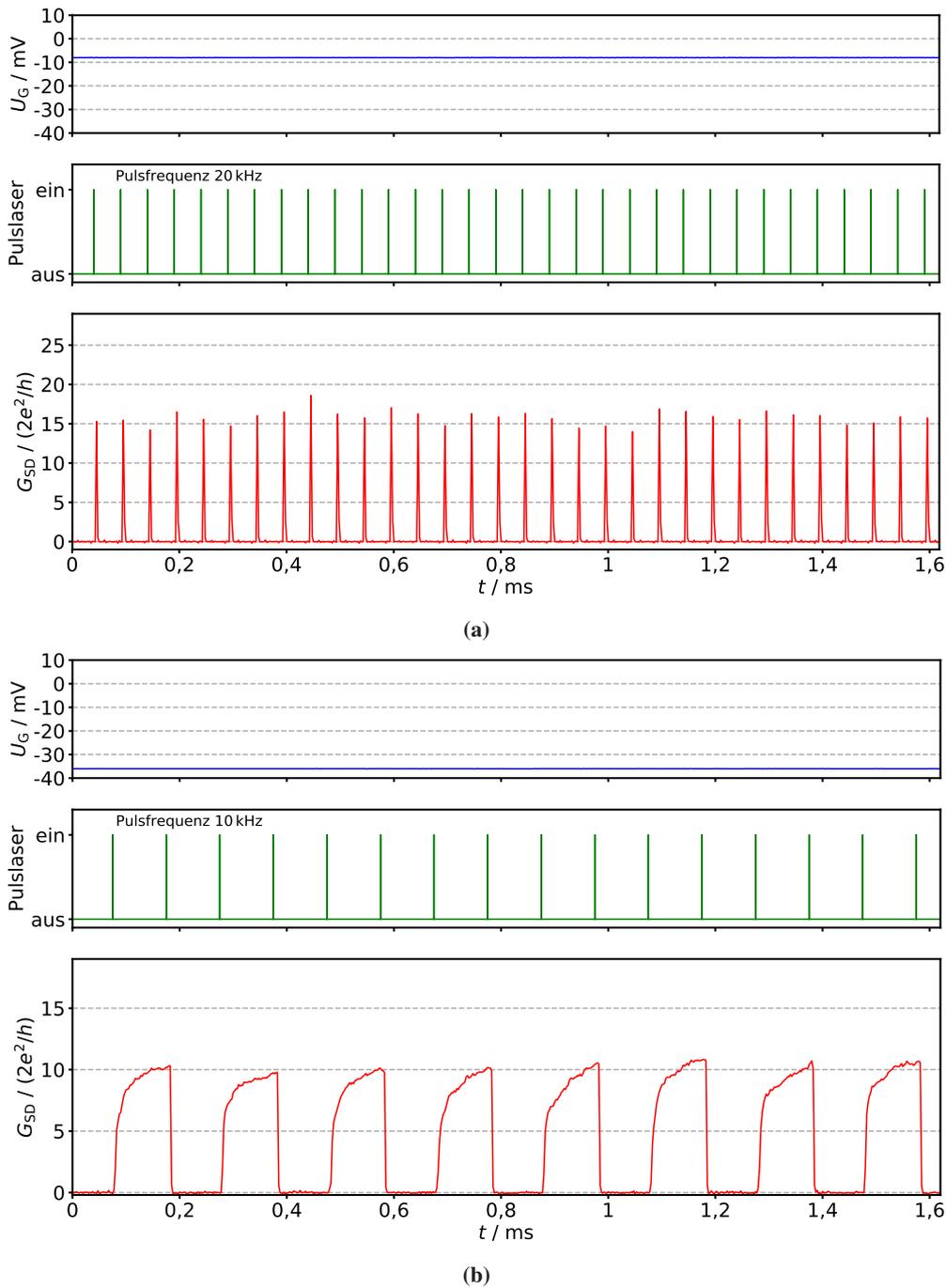
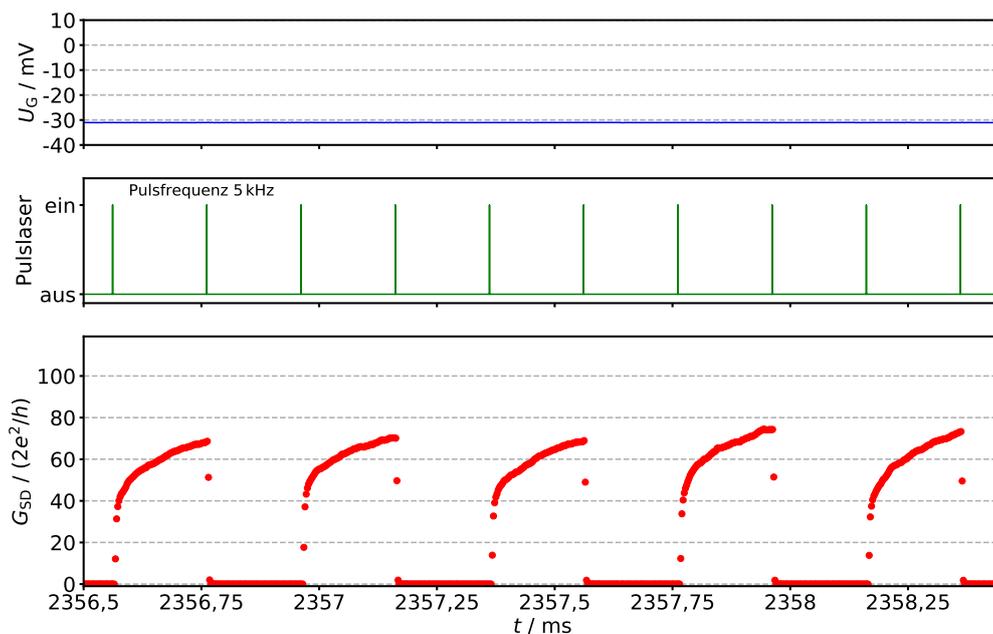


Abbildung 3.3: Aus [83]. Puls laserinduzierte Schaltvorgänge von Ag-Punktkontakten in Form von transienten Kontaktsignalen und bistabilem Schalten. Das Gate-Potential U_G lag jeweils während der optisch kontrollierten Schaltvorgänge auf einem konstanten Wert und somit war die elektrochemische Kontrolle deaktiviert. (a) Ausschnitt eines pulslaserinduzierten Schaltens eines Punktkontakts in Form von transienten Kontaktsignalen mit einer Schaltfrequenz von 20 kHz, die durch die Bestrahlung des Kontaktbereichs mit aufeinanderfolgenden Laserpulsen induziert wurden. (b) Bistabiles pulslaserinduziertes Schalten eines Punktkontakts mit einer Schaltfrequenz von 5 kHz. Der Punktkontakt wurde durch aufeinanderfolgende Laserpulse reversibel zwischen einem geschlossenen und geöffneten Zustand kontrolliert. Der Leitwert des geschlossenen Zustands stieg während des geschlossenen Zustands an und nahm einen Wert um $10 G_0$ an.

3.3.2 Bistabiles pulslaserinduziertes Schalten mit hoher Zuverlässigkeit

Des Weiteren konnten durch die Bestrahlung des Kontaktbereichs mit aufeinanderfolgenden Laserpulsen auch bistabile pulslaserinduzierte Schaltvorgänge eines Kontakts mit einer hohen Zuverlässigkeit erzielt werden. Dabei wurde ein bistabiles pulslaserinduziertes Schalten mit 16.440 Schaltereignissen realisiert, welches im Rahmen dieser Arbeit das Schalten mit den meisten aufeinanderfolgenden Schaltereignissen darstellt. Die Schaltfrequenz des bistabilen pulslaserinduzierten Schaltens betrug 2,5 kHz, wodurch die Schaltfrequenz der Punktkontakte atomarer Transistoren um mehr als zwei Größenordnungen erhöht wurde.

Abbildung 3.4 zeigt einen zeitlichen Ausschnitt des bistabilen pulslaserinduzierten Schaltens mit 16.440 Schaltereignissen. In Abbildung 3.4 (a) sind zehn laserinduzierte Schaltereignisse des Punktkontakts detailliert dargestellt. Der Punktkontakt wurde durch aufeinanderfolgende Laserpulse mit einer Wiederholungsrate von 5 kHz kontrolliert geschlossen und geöffnet. Der Leitwert im geschlossenen Zustand nahm keinen konstanten Wert an, sondern stieg im zeitlichen Verlauf weiter an. In den Schließ- bzw. Öffnungsvorgängen des Punktkontakts konnten keine Substrukturen aufgelöst werden, da der eigentliche Schließ- und Öffnungsvorgang auf einer Zeitskala kleiner als $2,5 \mu\text{s}$ ablief. Damit wurde die Schaltdauer im Vergleich zum elektrochemisch kontrollierten Schalten um mindestens drei Größenordnungen reduziert. Zur Demonstration der hohen Zuverlässigkeit des bistabilen pulslaserinduzierten Schaltens zeigt Abbildung 3.4 (b) bzw. (c) einen längeren zeitlichen Bereich von 20 ms mit 100 Schaltereignissen bzw. den zeitlichen Leitwertverlauf in einem 200 ms großen Zeitbereich mit 1000 Schaltereignissen. In (b) sowie in (c) variierte der Leitwertbereich im geschlossenen Zustand von aufeinanderfolgenden Schaltzyklen von Zyklus zu Zyklus, wobei in (c) die einzelnen Schaltprozesse zeitlich nicht mehr aufgelöst werden können. Während der gesamten 200 ms in (c) war das Gate-Potential konstant bei



(a)

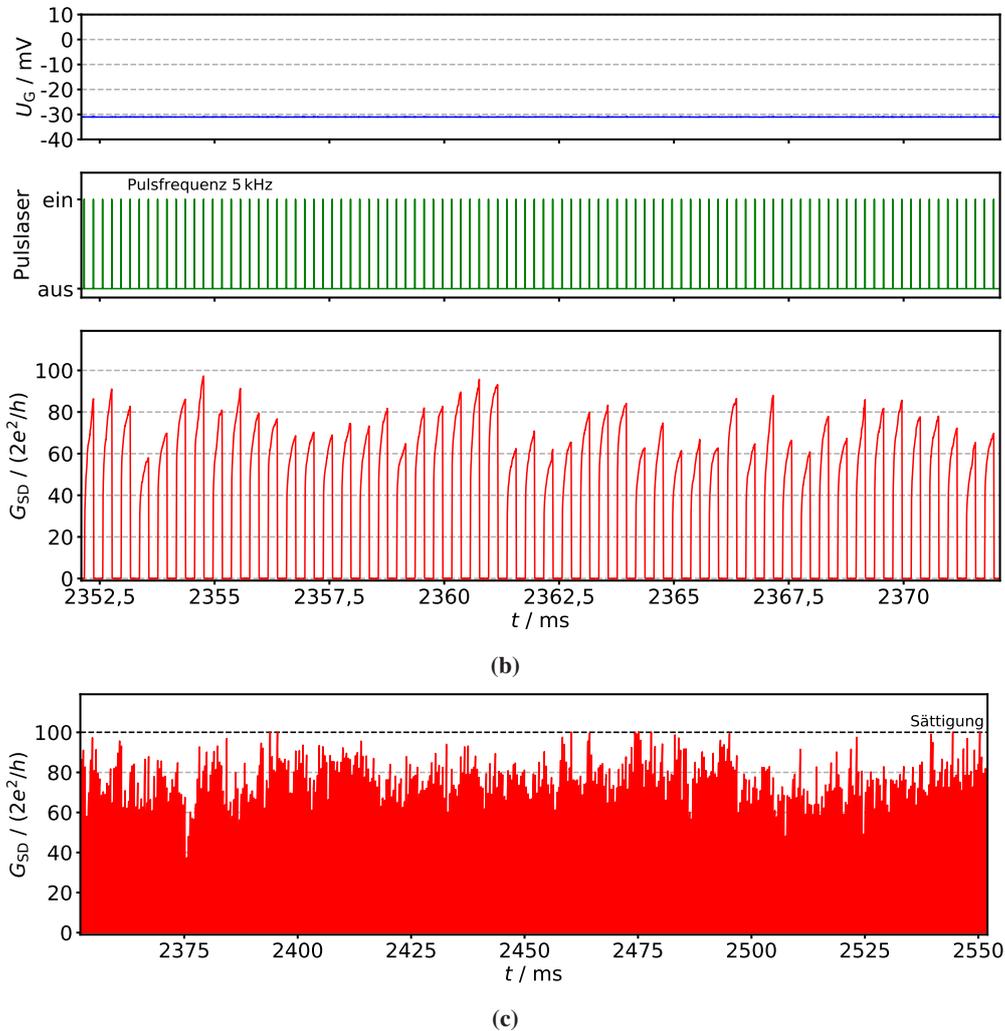


Abbildung 3.4: Aus [83]. Demonstration eines bistabilen pulslaserinduzierten Schaltens des atomaren Transistors mit hoher Zuverlässigkeit. Um den Punktkontakt optisch zu kontrollieren, wurden Laserpulse mit einer Wiederholungsrate von 5 kHz auf den Kontaktbereich emittiert. Das Gate-Potential war während der optischen Kontrolle konstant bei -31 mV und damit war die elektrochemische Kontrolle deaktiviert. (a) Pulslaserinduziertes Schalten mit zehn Schaltereignissen. Aufeinanderfolgende Laserpulse schließen und öffnen den Kontakt abwechselnd. Es konnten keine Substrukturen im Schließ- und Öffnungsvorgang des Punktkontakts beobachtet werden, da der eigentliche Schließ- und Öffnungsvorgang innerhalb von $2,5 \mu\text{s}$ stattfand. (b), (c) Demonstration der hohen Zuverlässigkeit des bistabilen pulslaserinduzierten Schaltens mit 100 bzw. 1000 Schaltereignissen, wobei in (c) die einzelnen Schaltereignisse nicht mehr aufgelöst werden können. Der Leitwertbereich des geschlossenen Zustands änderte sich von Zyklus zu Zyklus.

–31 mV und somit war die elektrochemische Kontrolle inaktiv. Der Leitwert im geschlossenen Zustand des Kontakts nahm Werte zwischen ca. $37 G_0$ und dem Sättigungsleitwert mit $G_{SD} > 100 G_0$ an. Der Sättigungsleitwert wurde in 1,4 % aller 500 Schaltzyklen im geschlossenen Zustand eingenommen. Die Schaltfrequenz des Punktkontakts wurde aktiv durch die Frequenz der Laserpulse vorgegeben, wobei alle 1000 Laserpulse abwechselnd zum Schließen und Öffnen des Kontakts führten (Erfolgsrate: 100 %).

Der gesamte bistabile pulslaserinduzierte Schaltprozess mit 16.440 Schaltereignissen erstreckte sich über eine Dauer von ca. 3,3 s. Während den 16.440 Schaltereignissen wurde das Gate-Potential in zeitlichen Abständen zwischen 50 ms und 600 ms 30-mal zwischen –33 mV bzw. –31 mV und 4 mV hin und her geschaltet. Jedoch konnte kein Einfluss des Potentialwechsels auf das Schaltverhalten beobachtet werden. Somit kontrollierten die aufeinanderfolgenden Laserpulse abwechselnd das Schließen und Öffnen des Kontakts. Allerdings führte ein einziger Laserpuls nicht zu einem Schaltvorgang des Kontakts (Schließen des Kontakts). Erst mit dem darauffolgenden Laserpuls konnte der Kontakt geschlossen werden. Insgesamt wurden damit 16.441 Laserpulse auf den Kontaktbereich emittiert, die 16.440 Schaltereignisse induzierten. Dabei nahmen 47 % aller Schaltzyklen im geschlossenen Zustand den Sättigungsleitwert ($G_{SD} > 100 G_0$) an.

Um die Stabilität der Schaltfrequenz des bistabilen pulslaserinduzierten Schaltens mit 16.440 Schaltereignissen zu demonstrieren, wurde die Fourier-Transformierte des zeitlichen Leitwertverlaufs des bistabilen pulslaserinduzierten Schaltens mit 16.440 Schaltereignissen mithilfe einer schnellen Fourier-Transformation (FFT, *Fast Fourier Transformation*) berechnet. Abbildung 3.5 (a) zeigt die Fourier-Transformierte des zeitlichen Leitwertverlaufs im Bereich um 2,5 kHz. Die Fourier-Transformierte zeigt ein Maximum bei 2,5 kHz mit einer Halbwertsbreite von 0,36 Hz. Weitere Maxima traten nur bei ganzzahligen Vielfachen von 2,5 kHz auf. Zudem wurde für das bistabile pulslaserinduzierte Schalten mit 16.440 Schaltereignissen die Reaktionszeit des Schließens bzw. des Öffnens des Kontakts auf den Laserpuls im Rahmen der Messgenauigkeit von 2,5 μ s in Histogrammen aufgetragen, die in Abbildung 3.5 (b) dargestellt sind. Die gemessene Schaltverzögerung für das Schließen des Kontakts betrug maximal 5 μ s und für das Öffnen des Kontakts betrug die gemessene Schaltverzögerung bis zu 12,5 μ s. Die Schraffierung der Balken im Histogramm der Öffnungsvorgänge stellt die Anzahl der Öffnungsvorgänge des Kontakts dar, dessen Leitwert im geschlossenen Zustand außerhalb des messbaren Bereichs lag (Sättigungsleitwert). Um die Schaltverzögerungen einzuordnen, wurde die verwendete Messapparatur auf ihre Reaktionszeit getestet. Dazu wurde mithilfe eines Funktionsgenerators eine Signaländerung zum einen direkt an die Wandlerkarte weitergegeben und zum anderen über die verwendete Messapparatur mit Transimpedanzwandler an die Wandlerkarte weitergegeben. Dabei wurde eine zeitliche Verzögerung zwischen den beiden Signalen von bis zu 7,5 μ s beobachtet. Damit können die gemessenen Schaltverzögerungen von bis zu 7,5 μ s durch eine Verzögerung der Messapparatur erklärt werden, wobei das Schließen sowie Öffnen des Kontakts jeweils auch schneller stattfinden konnte. Die Schaltverzögerungen von 10 μ s und 12,5 μ s, die ausschließlich beim Öffnen des Kontakts registriert wurden und die Leitwerte des Kontakts im geschlossenen Zustand außerhalb des messbaren Bereichs (Sättigungsleitwert) lagen, lassen sich hingegen nicht allein durch

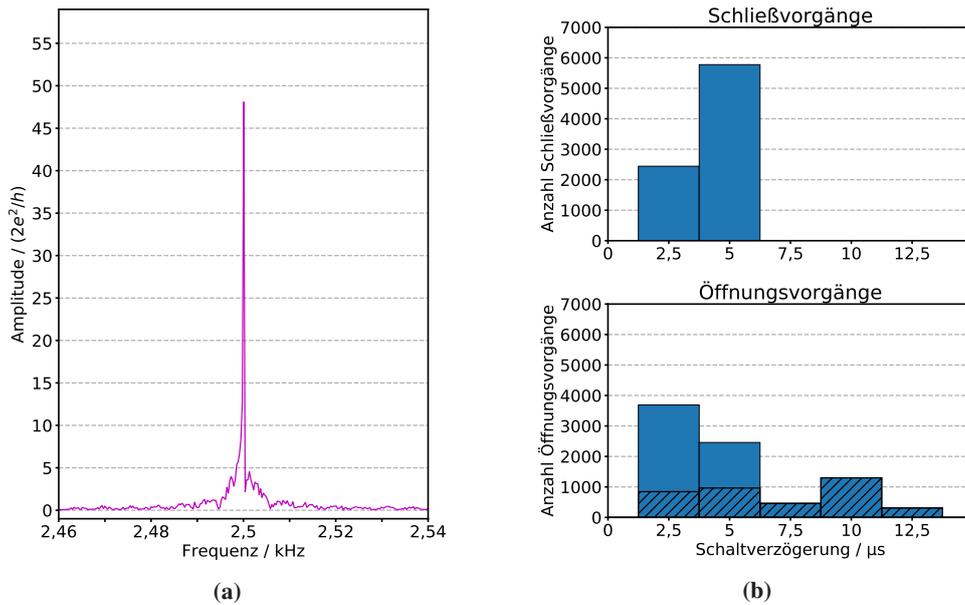


Abbildung 3.5: Aus [83]. (a) Fourier-Transformierte des zeitlichen Leitwertverlaufs des bistabilen pulslaserinduzierten Schaltens mit 16.440 Schaltereignissen, die eine hohe Frequenzstabilität des Schaltens zeigt. Das Maximum bei 2,5 kHz hat eine Halbwertsbreite von 0,36 Hz. (b) Histogramme der im Rahmen der Messgenauigkeit von 2,5 μ s gemessenen Reaktionszeit des Schließens bzw. Öffnens des Kontakts auf den Laserpuls für das bistabile pulslaserinduzierte Schalten mit 16.440 Schaltereignissen. Das Histogramm der Schließvorgänge zeigt eine Schaltverzögerung von maximal 5 μ s. Die Schaltverzögerung der Öffnungsvorgänge beträgt bis zu 12,5 μ s (schraffierter Bereich der Balken entspricht Anzahl der Öffnungsvorgänge aus Sättigung). Eine Schaltverzögerung bis zu 7,5 μ s kann durch eine Verzögerung der Messapparatur erklärt werden. Die zusätzliche Verzögerung bei den Öffnungsvorgängen ist durch ein Verzögerung des Schaltens des Kontakts aus Sättigung erklärbar.

eine Verzögerung der Messapparatur erklären. Die zusätzliche Verzögerung kann durch einen verzögerten Schaltvorgang des Kontakts beim Öffnen aus Sättigung erklärt werden, wobei das Öffnen auch in diesem Fall schneller stattfinden konnte. Zusätzlich ist bei der Betrachtung der gemessenen Schaltverzögerung ein zeitlicher Jitter des Lasers von kleiner 2 μ s zu berücksichtigen. Abschließend kann festgehalten werden, dass durch eine optische Kontrolle der Punktkontakte die Schaltverzögerung im Vergleich zu einer elektrochemischen Kontrolle (Schaltverzögerung lag typischerweise im Bereich von s) um mindestens sechs Größenordnungen minimiert werden konnte.

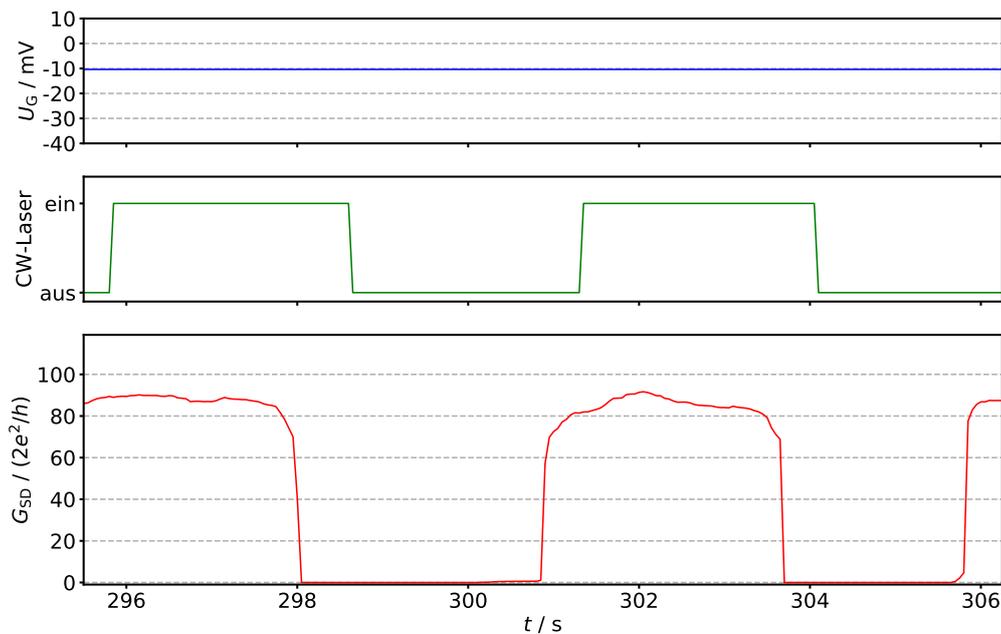
3.3.3 Bistabiles cw-laserinduziertes Schalten

Neben einem bistabilen pulslaserinduzierten Schalten eines Ag-Punktkontakts konnte in dieser Arbeit auch ein bistabiles cw-laserinduziertes Schalten eines Ag-Punktkontakts realisiert werden, indem der Bereich des Punktkontakts abwechselnd mit kontinuierlicher (cw, *continuous wave*) Laserstrahlung bestrahlt und nicht bestrahlt wurde. Die Charakteristik eines bistabilen cw-laserinduzierten Schaltens unterschied sich dabei maßgeblich von einem bistabilen pulslaserinduzierten Schalten eines Ag-Punktkontakts. Zum einen war zu beobachten, dass durch die Bestrahlung des Bereichs eines Punktkontakts im geschlossenen Zustand mit kontinuierlicher Laserstrahlung der Kontakt geöffnet werden konnte und der Schließvorgang des Kontakts

stattfind, nachdem die Bestrahlung des Kontaktbereichs gestoppt wurde. Zum anderen gab es bei cw-laserinduzierten Schaltprozessen eine Schaltverzögerung im Bereich einiger s zwischen dem Start bzw. Stopp der Bestrahlung des Kontaktbereichs und dem Auslösen des Schaltvorgangs. Daraus folgend lag die Schaltfrequenz eines bistabilen cw-laserinduzierten Schaltens eines Ag-Punktkontakts unter 1 Hz.

Für die Realisierung eines bistabilen cw-laserinduzierten Schaltens wurde zunächst ein Kontakt im geschlossenen Zustand mit einem messbaren Leitwert elektrochemisch hergestellt und im Anschluss wurde der Leitwert des Kontakts durch Anlegen eines konstanten Gate-Potentials U_G im Bereich zwischen -6 mV und -15 mV zeitlich stabil gehalten. Daraufhin wurde durch abwechselnde Bestrahlung und Unterbrechung der Bestrahlung des Kontaktbereichs der Kontakt geöffnet bzw. geschlossen, sodass ein bistabiles cw-laserinduziertes Schalten eines Punktkontakts realisiert werden konnte.

Ein Beispiel eines bistabilen cw-laserinduzierten Schaltens eines Punktkontakts ist in Abbildung 3.6 dargestellt. Zur Verdeutlichung des Schaltverhaltens des cw-laserinduzierten Schaltens zeigt Abbildung 3.6 (a) vier optisch kontrollierte Schaltereignisse. Das Gate-Potential war auf einem konstanten Potential von $-10,3\text{ mV}$ und folglich war die elektrochemische Kontrolle deaktiviert. Zu Beginn des zeitlichen Ausschnitts ist der Kontakt mit einem messbaren Leitwert geschlossen und der Bereich des Punktkontakts wurde mit kontinuierlicher Laserstrahlung bestrahlt. Ungefähr 2 s nach dem Beginn der Bestrahlung des Kontaktbereichs fand der Öffnungsvorgang des Kontakts statt. Danach wurde die Bestrahlung des Kontaktbereichs gestoppt und ungefähr 2 s nach dem Stopp der Bestrahlung des Kontaktbereichs fand der Schließvorgang des Kontakts statt. Anschließend wurde der Kontaktbereich erneut mit kontinuierlicher Laserstrahlung bestrahlt, um den Kontakt zu öffnen. Auf diese Weise konnte durch abwechselnde Bestrahlung



(a)

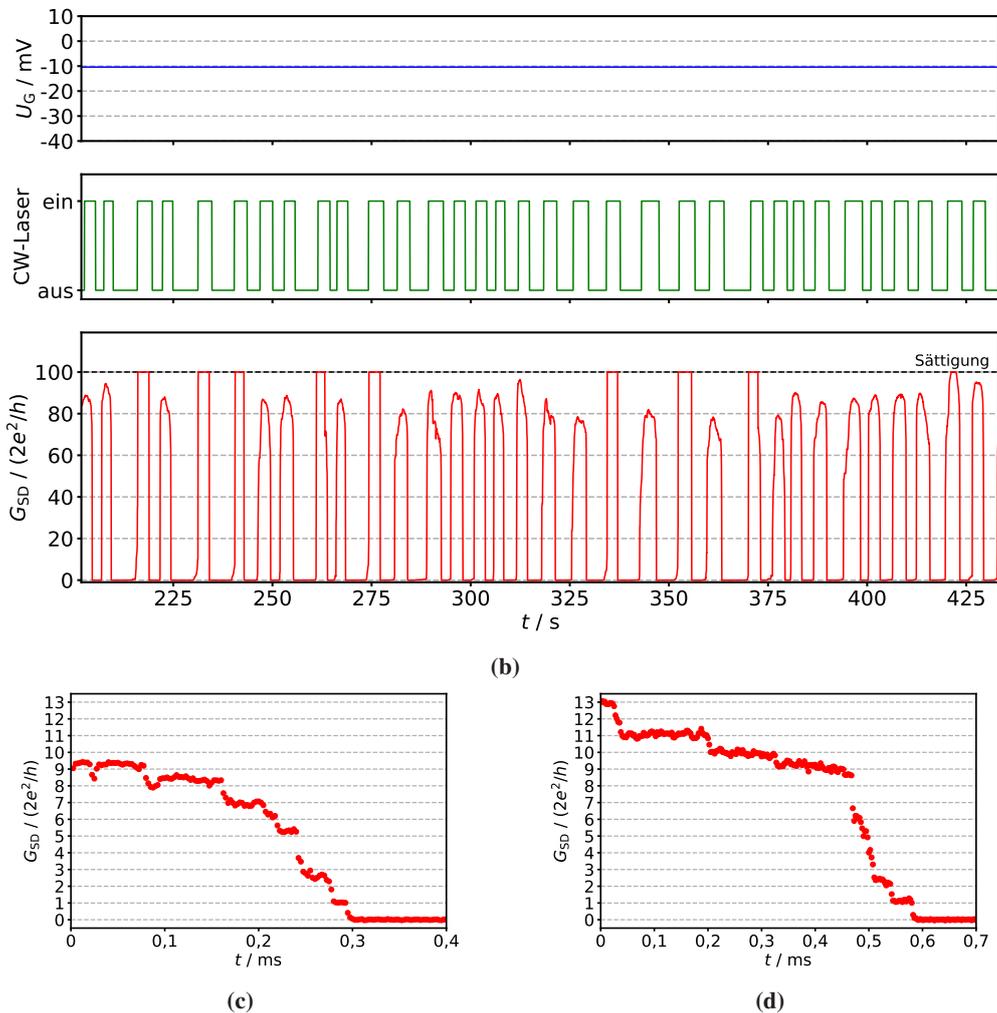


Abbildung 3.6: Aus [83]. Bistabiles cw-laserinduziertes Schalten eines Punktkontakts durch wechselnde Bestrahlung und Unterbrechung der Bestrahlung des Kontaktbereichs mit kontinuierlicher Laserstrahlung. Das Gate-Potential war während der optischen Kontrolle auf einem konstanten Potential von $-10,3$ mV und damit war die elektrochemische Kontrolle deaktiviert. (a) Vier cw-laserinduzierte Schaltereignisse. Ein Bestrahlen des Bereichs eines geschlossenen Punktkontakts führte zum Öffnen des Kontakts und durch das Stoppen der Bestrahlung des Kontaktbereichs wurde der Punktkontakt geschlossen. Zwischen dem Start bzw. Stopp der Bestrahlung des Kontaktbereichs und dem Öffnungs- bzw. Schließvorgang kommt es zu einer zeitlichen Verzögerung von ungefähr 2 s. (b) Durch abwechselnde Bestrahlung bzw. Unterbrechung der Bestrahlung des Kontaktbereichs konnte ein zyklisches Öffnen und Schließen des Punktkontakts mit einer variablen Schaltfrequenz realisiert werden. Die Schaltverzögerung des bistabilen cw-laserinduzierten Schaltens betrug 2 s bis 3 s. Der Leitwert des geschlossenen Zustands variierte von Zyklus zu Zyklus. (c), (d) Zeitlicher Verlauf der letzten Phase zweier aufeinanderfolgender Öffnungsvorgänge des Punktkontakts mit Auflösung der Substrukturen in einem 0,4 ms bzw. 0,7 ms großen Zeitbereich. Es ist ein stufenförmiges Abfallen des Leitwerts mit Zwischenniveaus bei ganzzahligen Vielfachen von $1 G_0$ zu erkennen. Diese Zwischenniveaus lassen sich durch eine Leitwertquantisierung von Punktkontakten in ganzzahligen Vielfachen von G_0 erklären.

bzw. Unterbrechung der Bestrahlung des Kontaktbereichs der Kontakt viermal zwischen einem geöffneten und geschlossenen Zustand geschaltet werden. Deutlich zu erkennen ist die zeitliche Verzögerung zwischen dem Start bzw. Stopp der Bestrahlung des Kontaktbereichs mit kontinuierlicher Laserstrahlung und dem Öffnungs- bzw. Schließvorgang des Punktkontakts. Um zu demonstrieren, dass ein bistabiles cw-laserinduziertes Schalten auch mit mehreren Schaltereignissen realisiert werden konnte, zeigt Abbildung 3.6 (b) einen 230 s langen Ausschnitt um den zeitlichen Bereich aus (a). Das Gate-Potential war während der optischen Kontrolle konstant bei $-10,3\text{ mV}$ und damit war die elektrochemische Kontrolle inaktiv. Durch abwechselnde Bestrahlung bzw. Unterbrechung der Bestrahlung des Kontaktbereichs mit kontinuierlicher Laserstrahlung konnte der Kontakt zyklisch geöffnet bzw. geschlossen werden. Die zeitliche Verzögerung zwischen dem Start bzw. Stopp der Bestrahlung des Kontaktbereichs und dem Auslösen des Schaltvorgangs (Schaltverzögerung) des bistabilen cw-laserinduzierten Schaltens lag im Bereich von 2 s bis 3 s. Dadurch variierte die Schaltfrequenz der 66 Schaltereignisse. Der Leitwert im geschlossenen Zustand des Kontakts variierte von Zyklus zu Zyklus und der Sättigungleitwert wurde in 27 % aller geschlossenen Zustände angenommen.

Das bistabile cw-laserinduzierte Schalten von Abbildung 3.6 ist ein zeitlicher Ausschnitt eines bistabilen cw-laserinduzierten Schaltens von über 20 min Dauer mit 268 Schaltereignissen. Das Gate-Potential wurde während der 268 Schaltereignisse sechsmal zwischen $-6,7\text{ mV}$ und $-12,4\text{ mV}$ verändert. Der Leitwert im geschlossenen Zustand des Kontakts variierte von Zyklus zu Zyklus und nahm Werte zwischen $70 G_0$ und dem Sättigungleitwert an. Der Leitwert des geschlossenen Kontakts lag in 51,5 % aller geschlossenen Zustände des Kontakts außerhalb des messbaren Bereichs. Der zeitliche Leitwertverlauf wurde gegen Ende der 268 Schaltereignisse zusätzlich in einem Zeittakt von $2,5\text{ }\mu\text{s}$ gemessen, um Substrukturen im Öffnungsvorgang aufzulösen, die aufgrund der Dauer eines Öffnungsvorgangs von einigen ms beobachtbar sind. In Abbildung 3.6 (c) und (d) ist der zeitliche Verlauf der letzten Phase zweier aufeinanderfolgender Öffnungsvorgänge (107. und 108. Öffnungsvorgang) des bistabilen cw-laserinduzierten Schaltens dargestellt. Während der letzten Phase der Öffnungsvorgänge änderte sich der Leitwert näherungsweise stufenförmig mit Leitwertsprüngen um $1 G_0$. Zwischen den Leitwertsprüngen wurden verschiedene Zwischenniveaus auch bei ganzzahligen Vielfachen des Leitwertquantums G_0 eingenommen (auch bei $1 G_0$). Die Auflösung solcher Substrukturen in Form von Zwischenniveaus kurz vor dem Öffnen des Kontakts (insbesondere bei $1 G_0$, $2 G_0$ und $3 G_0$) ist bei Öffnungsvorgängen von atomaren Punktkontakten aus Silber zu erwarten und lässt sich auf eine Leitwertquantisierung in ganzzahligen Vielfachen des Leitwertquantums G_0 zurückführen.

Ein bistabiles cw-laserinduziertes Schalten eines Ag-Kontakts durch abwechselnde Bestrahlung und Unterbrechung der Bestrahlung des Kontaktbereichs mit kontinuierlicher Laserstrahlung konnte in einer weiteren Sequenz der Messreihe mit einer Dauer von 14 min beobachtet werden.

Abbildung 3.7 demonstriert ein bistabiles cw-laserinduziertes Schalten eines Kontakts, welches aktiv unterbrochen wurde, um den Kontakt im geöffneten Zustand oder im geschlossenen

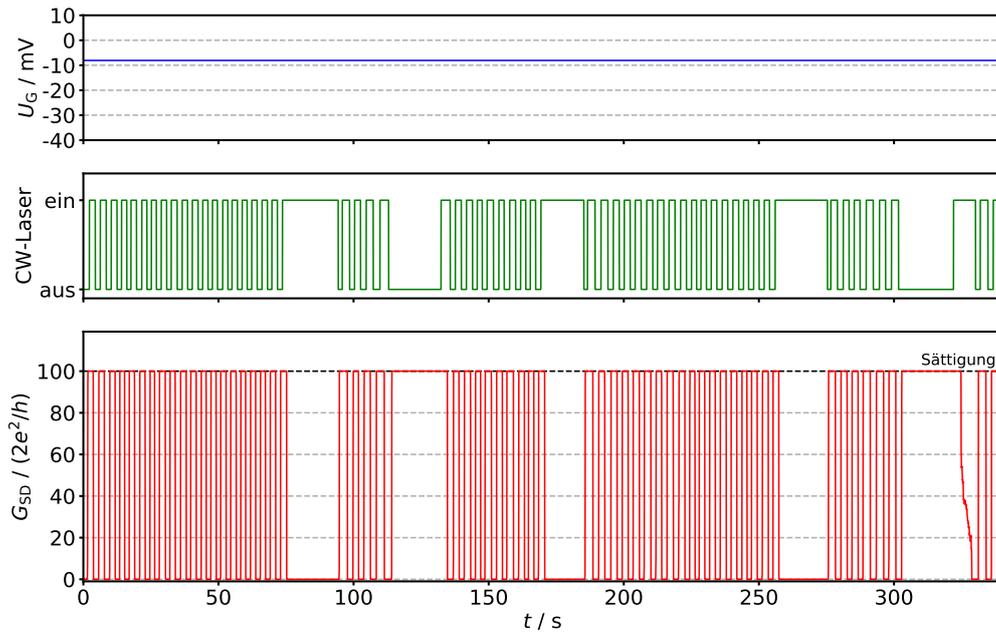


Abbildung 3.7: Aus [83]. Demonstration eines Haltens des Leitwertniveaus im geöffneten Zustand oder geschlossenen Zustand mit Leitwert in Sättigung. Das Gate-Potential verblieb auf einem konstanten Potential und somit war die elektrochemische Kontrolle inaktiv. Der Kontakt wurde durch abwechselnde Bestrahlung und Unterbrechung der Bestrahlung des Kontaktbereichs mit kontinuierlicher Laserstrahlung geöffnet und geschlossen. Wurde der CW-Laser entweder im Ein-Zustand oder im Aus-Zustand gehalten, verblieb der Kontakt im geöffneten oder geschlossenen Zustand.

Zustand mit Leitwert in Sättigung zu halten. Das Gate-Potential war während des gesamten Schaltprozesses konstant bei $-8,1$ mV und folglich war die elektrochemische Kontrolle deaktiviert. Durch abwechselnde Bestrahlung und Unterbrechung der Bestrahlung des Kontaktbereichs mit kontinuierlicher Laserstrahlung konnte der Kontakt zyklisch geöffnet und geschlossen werden. Dabei nahm der Leitwert im geschlossenen Zustand des Kontakts den Sättigungsleitwert an. Wurde nach einem Öffnungsvorgang die Bestrahlung des Kontaktbereichs im geöffneten Zustand des Kontakts fortgeführt, konnte der Kontakt im geöffneten Zustand gehalten werden. Wurde dagegen nach einem Schließvorgang der Kontaktbereich bei geschlossenem Kontakt weiterhin nicht bestrahlt, konnte der Kontakt im geschlossenen Zustand gehalten werden. Ein Halten des Leitwerts im geöffneten oder im geschlossenen Zustand war im zeitlichen Verlauf mehrmals möglich. Somit war ein Schalten in den geöffneten und in den geschlossenen Zustand des Kontakts sowie auch ein Halten dieser beiden Zustände möglich, was wesentliche Eigenschaften zur Durchführung von logischen Operationen sind [28].

3.3.4 Zyklische cw-laserinduzierte Leitwertänderung

Durch eine wechselnde Bestrahlung und Unterbrechung der Bestrahlung konnte neben einem bi-stabilen cw-laserinduzierten Schalten eines Kontakts auch eine zyklische cw-laserinduzierte Leitwertänderung eines Punktkontakts beobachtet werden. Dabei wurde durch die Bestrahlung des Bereichs eines Punktkontakts im geschlossenen Zustand immer eine Absenkung des Leitwerts

um bis zu 2 % erzielt, die für die Dauer der Bestrahlung aufrechterhalten wurde. Nachdem die Bestrahlung gestoppt wurde, stieg der Leitwert auf den ursprünglichen Wert an, auf dem der Leitwert für die Dauer der Unterbrechung der Bestrahlung verblieb. Eine Schaltverzögerung zwischen dem Beginn bzw. Stopp der Bestrahlung und der Absenkung bzw. dem Anstieg des Leitwerts konnte im Gegensatz zum bistabilen cw-laserinduzierten Schalten im Rahmen der Messgenauigkeit von 50 ms nicht beobachtet werden.

Zur Realisierung einer zyklischen cw-laserinduzierten Leitwertänderung wurde der Leitwert eines Ag-Punktkontakts durch Anlegen eines konstanten Potentials an die Gate-Elektrode im messbaren Bereich zeitlich konstant gehalten. Abbildung 3.8 zeigt beispielhaft eine zyklische cw-laserinduzierte Leitwertänderung eines geschlossenen Punktkontakts durch abwechselnde Bestrahlung bzw. Unterbrechung der Bestrahlung des Kontaktbereichs mit kontinuierlicher Laserstrahlung. Das Gate-Potential war während der optischen Kontrolle konstant bei -16 mV und damit war die elektrochemische Kontrolle deaktiviert. Zu Beginn war der Kontakt geschlossen mit einem Leitwert von ungefähr $18,4 G_0$. Dann wurde kontinuierliche Laserstrahlung auf den Kontaktbereich emittiert und der Leitwert fiel sprunghaft auf ungefähr $18 G_0$ ab. Für die Dauer der Bestrahlung verblieb der Leitwert des Kontakts auf ungefähr $18 G_0$. Nachdem die Bestrahlung des Kontaktbereichs gestoppt wurde, stieg der Leitwert wieder sprunghaft auf ungefähr $18,4 G_0$ an und verblieb für die Dauer der Unterbrechung der Bestrahlung auf diesem Wert. Durch wechselnde Bestrahlung und Unterbrechung der Bestrahlung wurde auf diese Weise eine zyklische

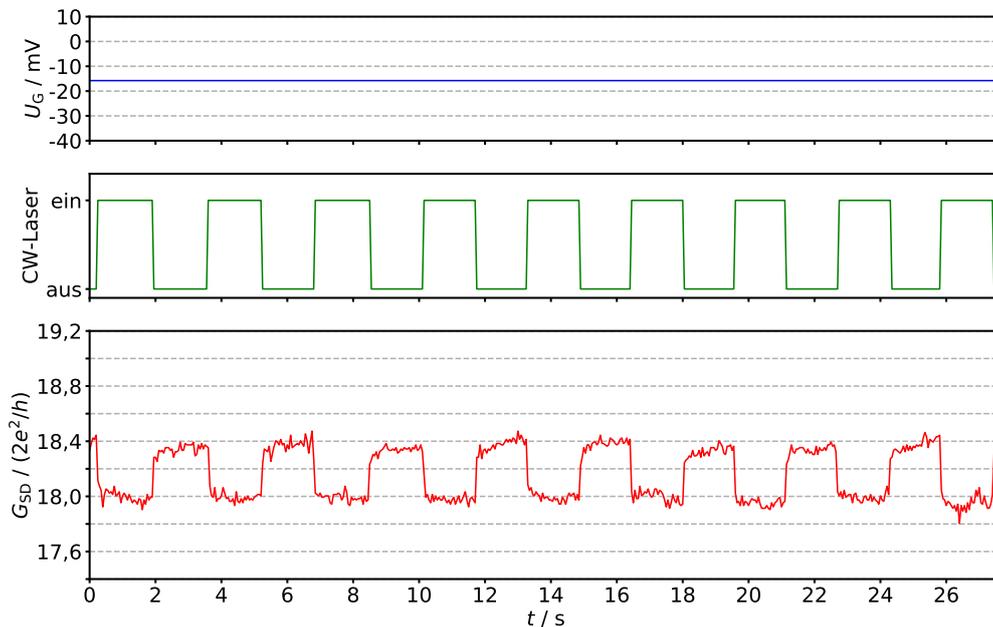


Abbildung 3.8: Aus [83]. Zyklische cw-laserinduzierte Leitwertänderung eines Punktkontakts durch wechselnde Bestrahlung und Unterbrechung der Bestrahlung des Kontaktbereichs mit kontinuierlicher Laserstrahlung. Bei einem konstanten Gate-Potential von -16 mV wurde der Kontaktbereich (Leitwert des Punktkontakts ungefähr $18,4 G_0$) abwechselnd mit kontinuierlicher Laserstrahlung bestrahlt und nicht bestrahlt. Durch die Bestrahlung fiel der Leitwert jeweils für die Dauer der Bestrahlung sprunghaft auf ungefähr $18 G_0$ ab. Wurde die Bestrahlung gestoppt, stieg der Leitwert des Kontakts wieder auf ungefähr $18,4 G_0$ an und verblieb für die Dauer der Unterbrechung der Bestrahlung auf diesem Wert.

cw-laserinduzierte Leitwertänderung eines Punktkontakts um 2 % realisiert. Die Reaktion der Leitwertänderung auf den Start bzw. Stopp der Bestrahlung erfolgte im Rahmen der Messgenauigkeit von 50 ms instantan im Gegensatz zu dem bistabilen cw-laserinduzierten Schalten eines Kontakts von Kapitel 3.3.3.

Eine zyklische cw-laserinduzierte Leitwertänderung eines Ag-Punktkontakts durch wechselnde Bestrahlung und Unterbrechung der Bestrahlung des Kontaktbereichs mit kontinuierlicher Laserstrahlung konnte in mehreren Messreihen reproduzierbar hergestellt werden. Die Messreihen enthielten jeweils mehrere Sequenzen einer zyklischen cw-laserinduzierten Leitwertänderung, die über einige min dauerten. Eine zyklische cw-laserinduzierte Leitwertänderung konnte bei unterschiedlichen Ausgangsleitwerten von $4 G_0$ bis zum Sättigungsleitwert von $100 G_0$ beobachtet werden. Dabei wurde durch die Bestrahlung des Kontaktbereichs immer eine Absenkung des Leitwerts um bis zu 2 % erzielt.

3.3.5 Diskussion des Schaltverhaltens

Pulslaserinduzierte Schaltvorgänge: Transiente Kontaktsignale und bistabiles Schalten

Transiente Kontaktsignale und bistabiles Schalten eines Ag-Punktkontakts lassen sich durch die Bestrahlung des Kontaktbereichs mit Pulsen eines Superkontinuum-Lasers induzieren und durch die Ausnutzung thermischer Effekte erklären.

Zunächst wird das bistabile pulslaserinduzierte Schalten eines Ag-Punktkontakts anhand der in Abbildung 3.9 (a) dargestellten schematischen Modelle und des pulslaserinduzierten Schaltbeispiels erklärt. Das Schaltbeispiel zeigt ein bistabiles pulslaserinduziertes Schalten eines Ag-Punktkontakts zwischen $0 G_0$ und $1 G_0$. Im Rahmen dieser Arbeit wurden einzelne pulslaserinduzierte Schaltzyklen zwischen $0 G_0$ und $1 G_0$ oder $0 G_0$ und $2 G_0$ oder $0 G_0$ und $3 G_0$ beobachtet. Ein Leitwert von $1 G_0$, $2 G_0$ oder $3 G_0$ im geschlossenen Zustand des Punktkontakts lässt sich durch eine Leitwertquantisierung in ganzzahligen Vielfachen von G_0 erklären, wobei theoretischen Berechnungen zufolge ein Leitwert um $1 G_0$ einem Ag-Punktkontakt mit nur einem einzelnen Atom im Bereich des minimalen Kontaktquerschnitts entspricht [12].

Durch die Bestrahlung des Kontaktbereichs des geöffneten Zustands mit der gepulsten Laserstrahlung des Superkontinuum-Lasers mit seinem optischen Spektrum von 450 nm bis 2400 nm können neben der Lichtabsorption der Silberkristalle, die hauptsächlich im blauen Spektralbereich stattfindet und zu einer Erwärmung der Silberkristalle führt, auch Partikelplasmonen (LSP, *localized surface plasmons*) in den unmittelbaren Punktkontakt-Zuleitungen angeregt werden. Dabei fungieren die Punktkontakt-Zuleitungen als Nanoantennen. Dass eine Anregung von Plasmonen in den unmittelbaren Punktkontakt-Zuleitungen möglich ist, zeigten Zhang *et al.* für die unmittelbaren Punktkontakt-Zuleitungen eines Gold-Bruchkontakts [14]. Dabei konnten Zhang *et al.* die Plasmonen in Resonanz anregen, was eine starke Lichtabsorption im sichtbaren und nahen infraroten Spektralbereich zur Folge hatte, die zu einer Erhöhung der thermischen Energie und damit zur thermischen Expansion der Punktkontakt-Zuleitungen bis zum Kontakt

führte. Eine analoge Erklärung kann auch für das bistabile pulslaserinduzierte Schalten eines Punktkontakts des atomaren Transistors angewandt werden. Aufgrund des optischen Spektrums des in dieser Arbeit verwendeten Superkontinuum-Lasers von 450 nm bis 2400 nm können die Plasmonen in Resonanz angeregt werden und es kommt zur verstärkten Lichtabsorption der Resonanzfrequenz, die zur Erwärmung der Punktkontakt-Zuleitungen durch die zugeführte thermische Energie führt. Dabei wird durch den Laserpuls mit einer Dauer kleiner 2 ns innerhalb einer kurzen Zeitspanne thermische Energie zugeführt. Durch die Erwärmung kommt es zur thermischen Expansion der Nanoantennen bis zum Kontakt. Dabei entsteht nach der mechanischen Verformung eine stabile Kontaktkonfiguration zwischen den Atomen der beiden Punktkontakt-Zuleitungen, die sich nach dem Prinzip des Kaltverschweißens erklären lässt. Somit sollte der Schließvorgang im ns-Bereich stattfinden, was mit der im Rahmen der Messgenauigkeit von 2,5 μ s gemessenen Schaltverzögerung von bis zu 5 μ s (siehe Abbildung 3.5) vereinbar ist (unter Berücksichtigung einer möglicherweise verzögerten Messapparatur). Nach dem Laserpuls kommt es durch den Abfluss der thermischen Energie über die Umgebung zum Abkühlen des Kontaktbereichs, was auf Grundlage der Einstein-Smoluchowski-Gleichung [88] im ns-Bereich stattfinden sollte (siehe Anhang A.3). Da die Bindungsenergie der Atome groß genug ist, hält der Punktkontakt beim Abkühlen der thermischen Kontraktion stand und bleibt geschlossen. Allerdings sind der Kontakt und die Punktkontakt-Zuleitungen durch die thermische Kontraktion unter mechanischer Spannung. Erst durch den nachfolgenden Laserpuls findet der Öffnungsvorgang des Punktkontakts statt. Dabei führt eine durch den Laserpuls ausgelöste thermische Aktivierung der Atome des Kontaktbereichs zum Aufbrechen der metallischen Bindung dieser Atome und somit zum Öffnen des Kontakts. Durch das nach dem Laserpuls stattfindende Abkühlen des Kontaktbereichs können die Punktkontakt-Zuleitungen infolge der thermischen Kontraktion in ihre bei Raumtemperatur vorliegende mechanisch entspannte Ausdehnung übergehen. Das Öffnen des Punktkontakts muss nicht zwingend im ns-Bereich erfolgen, sondern kann auch verzögert stattfinden, indem durch den Laserpuls zunächst eine Kontaktmodifikation ausgelöst wird. Dies führt zu einem Punktkontakt, der durch die mechanische Spannung verzögert geöffnet wird. Damit kann im Vergleich zum Schließen eine größere Schaltverzögerung entstehen, die mit den gemessenen Schaltverzögerungen von bis zu 12,5 μ s (siehe Abbildung 3.5) vereinbar ist.

Da die Energiezufuhr des ersten und zweiten Laserpulses gleich ist, kann erwartet werden, dass der Kontakt auch nach dem zweiten Puls im geschlossenen Zustand ist. Jedoch führt der zweite Laserpuls zum Öffnen des Kontakts. Findet das Öffnen des Kontakts innerhalb von 2 ns statt, kann die Tatsache, dass es beim zweiten Laserpuls unmittelbar nach dem Öffnen des Kontakts zu keinem erneuten Schließen kommt, damit begründet werden, dass die Absorption im noch geschlossenen Zustand des Kontakts geringer im Vergleich zum geöffneten Zustand ist, was Zhang *et al.* für einen Gold-Bruchkontakt im geschlossenen und geöffneten Zustand beobachteten [14]. Da der Kontakt zumindest in einem Bruchteil der 2 ns langen Bestrahlung noch geschlossen ist, reicht nach dem Öffnen des Kontakts durch thermische Aktivierung die Anregung der Plasmonen durch die entstandene Lücke nicht aus, um den Kontakt erneut durch thermische Expansion zu schließen. Findet der Öffnungsvorgang erst nach mehr als 2 ns statt, kann der

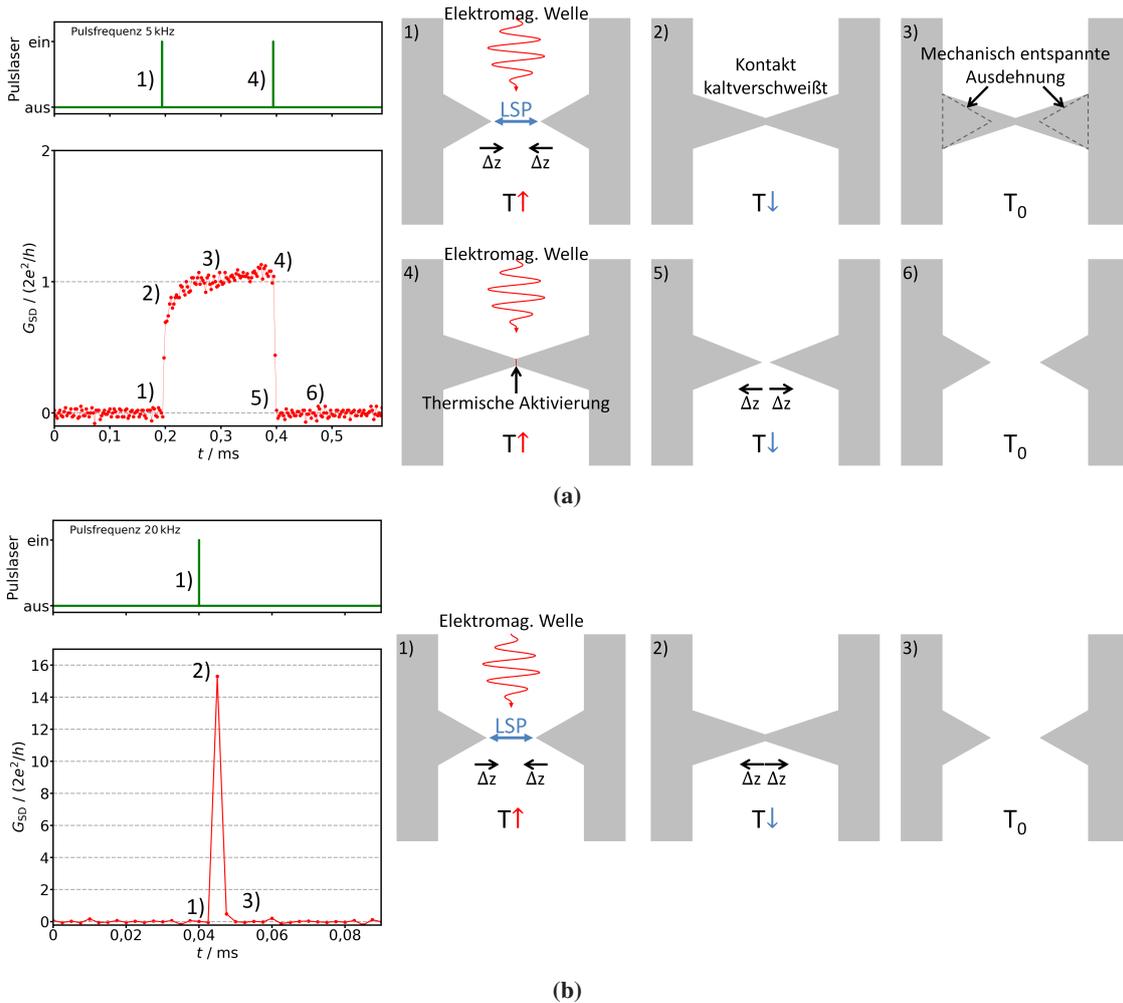


Abbildung 3.9: Schematische Modelle mit Schaltbeispielen des möglichen Schaltmechanismus zu pulslaserinduzierten Schaltvorgängen in Form von bistabilem Schalten (a) und transienten Kontaktsignalen (b) eines Ag-Punktkontakts. Die schematischen Modelle kennzeichnen jeweils interpretativ die zeitliche Abfolge eines bistabilen pulslaserinduzierten Schaltens bzw. transienten Kontaktsignals.

Kontakt nicht mehr geschlossen werden, da keine Energie mehr durch den Laser zugeführt wird. Zudem unterstützt auch eine unterschiedlich hohe Wärmeleitfähigkeit der beiden Punktkontakt-Zuleitungen die Tatsache, dass es beim zweiten Laserpuls unmittelbar nach dem Öffnen des unter mechanischer Spannung stehenden Kontakts zu keinem erneuten Schließen kommt. Eine unterschiedlich hohe Wärmeleitfähigkeit der beiden Punktkontakt-Zuleitungen kann durch die Geometrie der Punktkontakt-Zuleitungen entstehen, wenn beispielsweise eine Spitze auf eine Fläche trifft. Bei einer unterschiedlich hohen Wärmeleitfähigkeit der beiden Punktkontakt-Zuleitungen verlief im geschlossenen Zustand des Kontakts der Abfluss der thermischen Energie schneller im Vergleich zum geöffneten Zustand des Kontakts, da der Kontakt im geschlossenen Zustand die thermische Energie der langsamer ableitenden Punktkontakt-Zuleitung auch über die schneller ableitende Punktkontakt-Zuleitung abführen kann. Damit ist weniger thermische Energie im Punktkontaktbereich, die nicht mehr ausreicht, um den Kontakt erneut zu schließen.

Die beobachtete Erhöhung des Punktkontakt-Leitwerts im geschlossenen Zustand beim bistabilen pulslaserinduzierten Schalten (siehe Abbildung 3.3 (b) und Abbildung 3.4) lässt sich durch thermisch aktivierte Oberflächendiffusionen der Atome zu energetisch günstigeren Stellen im Bereich des Punktkontakts erklären.

Pulslaserinduzierte Schaltvorgänge von Ag-Punktkontakten in Form von transienten Kontaktsignalen lassen sich anhand der in Abbildung 3.9 (b) dargestellten schematischen Modelle und des pulslaserinduzierten transienten Kontaktsignals wie folgt erklären. Der Schließvorgang ist in analoger Weise zum Schließvorgang beim bistabilen Schalten durch eine thermische Expansion infolge einer plasmonischen Anregung erklärbar. Nach der mechanischen Verformung und dem Kontakt kommt es allerdings durch das Abkühlen und der damit verbundenen thermischen Kontraktion zum Öffnen des Kontakts, da die Bindungsenergie zwischen den Atomen der beiden Punktkontakt-Zuleitungen zu gering war, um der thermischen Kontraktion standzuhalten.

Bistabiles cw-laserinduziertes Schalten

Durch abwechselnde Bestrahlung und Unterbrechung der Bestrahlung des Kontaktbereichs mit kontinuierlicher Laserstrahlung konnte kein bistabiles Schalten eines Punktkontakts durch eine thermische Expansion und Kontraktion erzielt werden. Es kann angenommen werden, dass die Energieaufnahme durch Absorption nicht ausreichend war, um den Kontakt bei Bestrahlung des Kontaktbereichs mit kontinuierlicher Laserstrahlung durch eine thermische Expansion zu schließen, da die thermische Energie direkt über die Umgebung abfloss und sich auf diese Weise nach kurzer Zeit ein thermisches Gleichgewicht einstellte.

Dennoch konnte ein bistabiles Schalten eines Punktkontakts durch abwechselnde Bestrahlung und Unterbrechung der Bestrahlung des Kontaktbereichs mit kontinuierlicher Laserstrahlung erzielt werden, welches auf temperaturabhängige elektrochemische Effekte zurückzuführen ist. So kam es durch eine Bestrahlung des Bereichs eines Punktkontakts im geschlossenen Zustand zum Öffnen des Kontakts. Der Schließvorgang trat folglich ein, nachdem die Bestrahlung des Kontaktbereichs gestoppt wurde. Zudem fand der Öffnungs- bzw. Schließvorgang 2 s bis 3 s nach dem Beginn bzw. dem Stopp der Bestrahlung des Kontaktbereichs statt. Somit sind die Schaltrichtung und die Reaktionszeit nicht in Übereinstimmung mit der zu erwartenden Schaltrichtung und Reaktionszeit bei einer thermischen Expansion. Die Reaktionszeit von einigen s deutet auf elektrochemische Prozesse hin, welche häufig auf dieser Zeitskala ablaufen [89].

Eine Erklärung für das Schalten des Kontakts ist die folgende: Die Bestrahlung des Kontaktbereichs mit kontinuierlicher Laserstrahlung der Wellenlänge von 405 nm führt zu einer Temperaturerhöhung der bestrahlten Silberkristalle sowie Goldelektroden durch deren Absorption der Energie der Laserstrahlung. Dem Anstieg der Temperatur der bestrahlten Silberkristalle und Goldelektroden folgt eine Erwärmung des Elektrolyts in unmittelbarer Nähe des Punktkontakts durch Wärmeleitung. Eine Veränderung der Elektrolyttemperatur hat gemäß der Nernstschen Gleichung (siehe Kapitel 2.4.4) wiederum Auswirkungen auf das Gleichgewichtspotential elektrochemischer Prozesse.

Im Folgenden soll nun die Auswirkung auf das Gleichgewichtspotential betrachtet werden. Der verwendete Elektrolyt enthält 2 mmol Silberionen pro einem Liter Wasser (55,5 mol), was einem Stoffmengenanteil des Silbers im Elektrolyt von $c = 36$ ppm entspricht. Das Nernstsche Gleichgewichtspotential lässt sich unter Berücksichtigung der Aktivität $a_{\text{Me}^{z+}} = f \cdot c$ und dem dieser Konzentration entsprechenden Aktivitätskoeffizienten von $f = 0,95$ [90] zu

$$E_0 = E_{00} - 0,89 \frac{\text{mV}}{\text{K}} \quad (3.1)$$

vereinfachen. Für einen Anstieg der Temperatur verschiebt sich das elektrochemische Gleichgewichtspotential somit zu kleineren bzw. negativeren Potentialen, wie in Abbildung 3.10 schematisch dargestellt. Somit kann ein Gate-Potential U_G durch Temperaturerhöhung der elektrochemischen Umgebung von einem Potential zum Schließen eines Kontakts zu einem Potential zum Öffnen des Kontakts verändert werden.

Da die Konzentration an der Phasengrenze von der allgemeinen Konzentration im Elektrolyt abweichen kann, ist es möglich, dass sich der berechnete Faktor für die Änderung des elektrochemischen Gleichgewichtspotentials von Gleichung 3.1 vom tatsächlichen Wert unterscheidet. Jedoch ist die Richtung dieser Änderung durch die Nernstsche Gleichung vorgegeben.

Bei dem bistabilen cw-laserinduzierten Schaltbeispiel von Abbildung 3.6 lag ein Gate-Potential U_G von $-10,3$ mV an der Gate-Elektrode an, welches ein Potential darstellt, das im Bereich eines Potentials zum Schließen eines Kontakts nahe des Gleichgewichtspotentials E_0 liegt. Da in der verwendeten Messapparatur der Bezugspunkt durch die Drain-Elektrode und nicht wie in der Elektrochemie üblich durch die Gate-Elektrode bestimmt ist, liegt das elektrochemische Gleichgewichtspotential E_0 bei Raumtemperatur im Bereich um -13 mV und nicht im Bereich um 13 mV, weshalb sich das elektrochemische Gleichgewichtspotential durch eine Temperaturerhöhung zu größeren bzw. positiven Potentialen und nicht zu kleineren bzw. negativen Potentialen (wie von der Nernst-Gleichung vorgegeben) verändert. Beim cw-laserinduzierten Schaltbeispiel sollte sich durch die Bestrahlung des Kontaktbereichs und der daraus folgenden Erwärmung das Gleichgewichtspotential E_0 in den Bereich größer als $-10,3$ mV verschieben, um das bistabile cw-laserinduzierte Schalten eines Ag-Kontakts auf diese Weise zu erzielen.



Abbildung 3.10: Konstantes Gate-Potential U_G wechselt durch temperaturinduzierte Änderung des elektrochemischen Gleichgewichtspotentials E_0 zwischen einem Potential zum Schließen und einem Potential zum Öffnen eines Punktkontakts. Durch die Temperaturerhöhung der elektrochemischen Umgebung (Elektrolyt) kann ein Gate-Potential U_G wegen der Verschiebung des elektrochemischen Gleichgewichtspotentials von einem Potential zum Schließen eines Punktkontakts zu einem Potential zum Öffnen des Punktkontakts verändert werden. Sinkt die Temperatur auf die Ausgangstemperatur ab, stellt das Gate-Potential wieder ein Potential zum Schließen des Kontakts dar.

Zyklische cw-laserinduzierte Leitwertänderung

Eine Erklärung für die Beobachtung einer zyklischen cw-laserinduzierten Leitwertänderung eines geschlossenen Ag-Punktkontakts durch abwechselnde Bestrahlung und Unterbrechung der Bestrahlung des Kontaktbereichs mit kontinuierlicher Laserstrahlung liefert der optische Effekt des photoassistierten Transports [81, 91]. Beim photoassistierten Transport wird durch die Bestrahlung eines Punktkontakts mit Licht die energieabhängige Transmissionsrate der Leitwertkanäle verändert. Dadurch kann in Abhängigkeit des Materials und der Wellenlänge des Lichts der Leitwert eines Punktkontakts vergrößert oder verkleinert werden. Theoretische Berechnungen zeigen für einen Einzelatomkontakt aus Gold eine Verringerung des Leitwerts von bis zu ca. 20 % (der Wert variiert, je nachdem, wie das Potentialprofil über den Punktkontakt angenommen wird) durch dessen Wechselwirkung mit einer elektromagnetischen Welle der Wellenlänge von 405 nm [91]. Der Punktkontakt bestand aus den Spitzen zweier Pyramiden, die aus je zehn Goldatomen geformt waren. Die beiden Pyramiden waren jeweils mit unendlich ausgedehnten, kubisch-flächenzentrierten Zuleitungen verbunden. Die wellenlängenabhängige Änderung des Kontaktleitwerts wurde über ein Tight-Binding-Modell und auf Grundlage der Arbeit von Tien und Gordon [92] berechnet.

Dass eine zyklische cw-laserinduzierte Leitwertänderung eines Ag-Punktkontakts zwar reproduzierbar realisiert wurde, aber nicht bei allen Punktkontakten durch abwechselnde Bestrahlung und Unterbrechung der Bestrahlung des Kontaktbereichs beobachtet wurde (zusätzlich besitzen Gold und Silber eine ähnliche elektronische Struktur), spricht für die Erklärung der Beobachtung mithilfe des photoassistierten Transports, da in diesem Fall der Punktkontakt direkt bestrahlt werden muss. Durch die elektrochemische Herstellung der Punktkontakte können die Geometrie der Punktkontakt-Zuleitungen sowie deren Orientierung zu Source und Drain von Punktkontakt zu Punktkontakt unterschiedlich sein. Deshalb können Punktkontakte durch die Punktkontakt-Zuleitungen verdeckt sein, sodass keine direkte Bestrahlung möglich ist und der optische Effekt des photoassistierten Transports nicht auftreten kann.

Um letztendlich zu verifizieren, ob es sich tatsächlich um den Effekt des photoassistierten Transports handelt, sollte der Bereich eines Ag-Punktkontakts mit Laserstrahlung der Wellenlänge von 650 nm bestrahlt werden. In diesem Fall müsste es bei einem photoassistierten Transport durch die Bestrahlung zu einer Erhöhung des Punktkontakt-Leitwerts kommen.

Eine Erklärung der zyklischen cw-laserinduzierten Leitwertänderung eines geschlossenen Ag-Punktkontakts durch abwechselnde Bestrahlung und Unterbrechung der Bestrahlung des Kontaktbereichs mit kontinuierlicher Laserstrahlung durch eine temperaturbedingte Änderung des spezifischen Widerstands sollte ausgeschlossen werden können, da sich die Temperatur für eine Leitwertänderung um 2 % um mehrere Größenordnungen erhöhen müsste.

3.4 Elektrochemische Kontrolle atomarer Transistoren unter dem Einfluss von Laserstrahlung

3.4.1 Schaltverhalten unter Bestrahlung des Kontaktbereichs mit kontinuierlicher Laserstrahlung

In diesem Kapitel wird das Schaltverhalten eines Ag-Kontakts bei einer aktiven elektrochemischen Kontrolle unter dem Einfluss einer Bestrahlung des Kontaktbereichs mit kontinuierlicher Laserstrahlung analysiert. Für die Analyse wurde zunächst ein Kontakt zwischen Source und Drain elektrochemisch hergestellt und im Anschluss der Kontakt durch Aktivierung der automatisierten Steuerung zwischen einem geschlossenen und einem geöffneten Zustand elektrochemisch kontrolliert geschaltet. Die automatisierte Steuerung variierte das Gate-Potential U_G rechteckförmig in Abhängigkeit des gemessenen Leitwerts G_{SD} und somit wurde der Kontakt über einen Feedback-Mechanismus kontrolliert, was die schnellstmögliche Schaltfrequenz des Kontakts gewährleistet. Diese ist durch die Schaltverzögerung (Reaktionszeit des Kontakts auf Potentialänderung) und die Dauer des Schaltereignisses begrenzt.

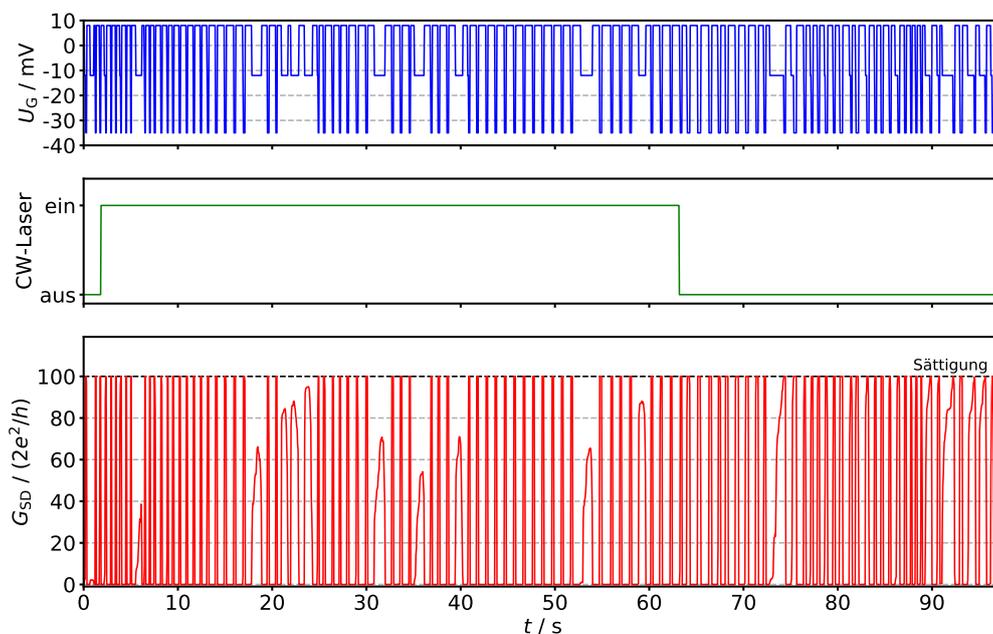
Für die Untersuchung des Schaltverhaltens wurde bei aktiver elektrochemischer Kontrolle des Kontakts der Kontaktbereich für eine Dauer von 22 min abwechselnd für 60 s mit kontinuierlicher Laserstrahlung bestrahlt und anschließend für 60 s nicht bestrahlt. Zudem wurde im zeitlichen Verlauf der 22 min die Differenz des angelegten Gate-Potentials zum Schließen und des angelegten Gate-Potentials zum Öffnen des Kontakts verkleinert. Im Folgenden wird die Differenz des angelegten Gate-Potentials zum Schließen und des angelegten Gate-Potentials zum Öffnen mit der Gate-Potentialdifferenz bezeichnet. Die Messreihe von 22 min Dauer stellte die einzige Messreihe im Verlauf der Arbeit dar, in der das Schaltverhalten eines Ag-Kontakts bei einer aktiven elektrochemischen Kontrolle unter dem Einfluss einer Bestrahlung des Kontaktbereichs mit kontinuierlicher Laserstrahlung untersucht wurde. Abbildung 3.11 zeigt von der 22 min langen Messreihe drei zeitliche Ausschnitte des Schaltverhaltens des Kontakts bei einer abschnittsweisen Überlagerung der elektrochemischen Kontrolle und Laserbestrahlung des Kontaktbereichs bei verschiedenen Gate-Potentialdifferenzen.

Abbildung 3.11 (a) zeigt einen 97,5 s langen Ausschnitt des Schaltverhaltens des Kontakts bei einer abschnittsweisen Überlagerung der elektrochemischen Kontrolle und Laserbestrahlung des Kontaktbereichs bei einer Gate-Potentialdifferenz von 43 mV. Das Gate-Potential U_G wurde in Abhängigkeit von G_{SD} automatisiert geregelt mit 8 mV zum Schließen des Kontakts und -35 mV zum Öffnen des Kontakts. Nahm der Leitwert im geschlossenen Kontakt einen messbaren Leitwert an, wurde in diesem Beispiel ein Gate-Potential von -12 mV zum Öffnen des Kontakts angelegt. Eine Gate-Potentialdifferenz von 43 mV stellt die Standard-Gate-Potentialdifferenz dar. Zum Zeitpunkt $t \approx 1,8$ s wurde der Kontaktbereich für 60 s mit kontinuierlicher Laserstrahlung bestrahlt. Durch die Bestrahlung kam es zu keiner beobachtbaren Änderung des Schaltverhaltens oder der Schaltfrequenz im Vergleich zur Situation, wenn der Kontaktbereich nicht bestrahlt wurde. Die Schaltfrequenz betrug im 97,5 s langen Ausschnitt ungefähr 1 Hz. Der Leitwert des

geschlossenen Kontakts lag während des zeitlichen Ausschnitts mehrfach außerhalb des messbaren Bereichs.

In Abbildung 3.11 (b) ist ein 115,5 s langer Ausschnitt des Schaltverhaltens bei einer abschnittweisen Überlagerung der elektrochemischen Kontrolle und Laserbestrahlung des Kontaktbereichs zu einem 624 s späteren Startzeitpunkt dargestellt. Die Gate-Potentialdifferenz betrug 22 mV (8 mV zum Schließen des Kontakts und -14 mV zum Öffnen des Kontakts). Der Kontaktbereich wurde ab $t = 638$ s wieder für 60 s mit kontinuierlicher Laserstrahlung bestrahlt. Im zeitlichen Verlauf des Leitwerts ist eine Änderung des Schaltverhaltens mit und ohne Bestrahlung des Kontaktbereichs beobachtbar. Bei der reduzierten Gate-Potentialdifferenz von 22 mV war die Schaltfrequenz ohne Bestrahlung des Kontaktbereichs ungefähr 0,2 Hz und im Gegensatz dazu konnte die Schaltfrequenz durch Bestrahlung des Kontaktbereichs auf ungefähr 0,5 Hz erhöht werden. Im Vergleich zum Schaltverhalten bei einer Standard-Gate-Potentialdifferenz von 43 mV (siehe (a)) wurde bei einer Gate-Potentialdifferenz von 22 mV ein deutlich langsames Schalten mit und ohne Bestrahlung des Kontaktbereichs erzielt. In diesem Ausschnitt lag der Leitwert des geschlossenen Kontakts immer außerhalb des messbaren Bereichs.

Abbildung 3.11 (c) zeigt einen 160 s langen Ausschnitt des Schaltverhaltens bei einer abschnittweisen Überlagerung der elektrochemischen Kontrolle und Laserbestrahlung des Kontaktbereichs, der 1126 s nach dem Startzeitpunkt von Abbildung 3.11 (a) beobachtet wurde. Die Gate-Potentialdifferenz betrug 14 mV (0 mV zum Schließen des Kontakts und -14 mV zum Öffnen des Kontakts). Bei einer Gate-Potentialdifferenz von 14 mV kann typischerweise kein Schalten mehr durch Variation des Gate-Potentials beobachtet werden, was Abbildung 3.11 (c) zeigt. Während der Zeitdauer, in der der Kontaktbereich nicht mit dem Laser bestrahlt wurde, verblieb der Leitwert des Kontakts näherungsweise auf einem konstanten Wert nahe $0 G_0$.



(a)

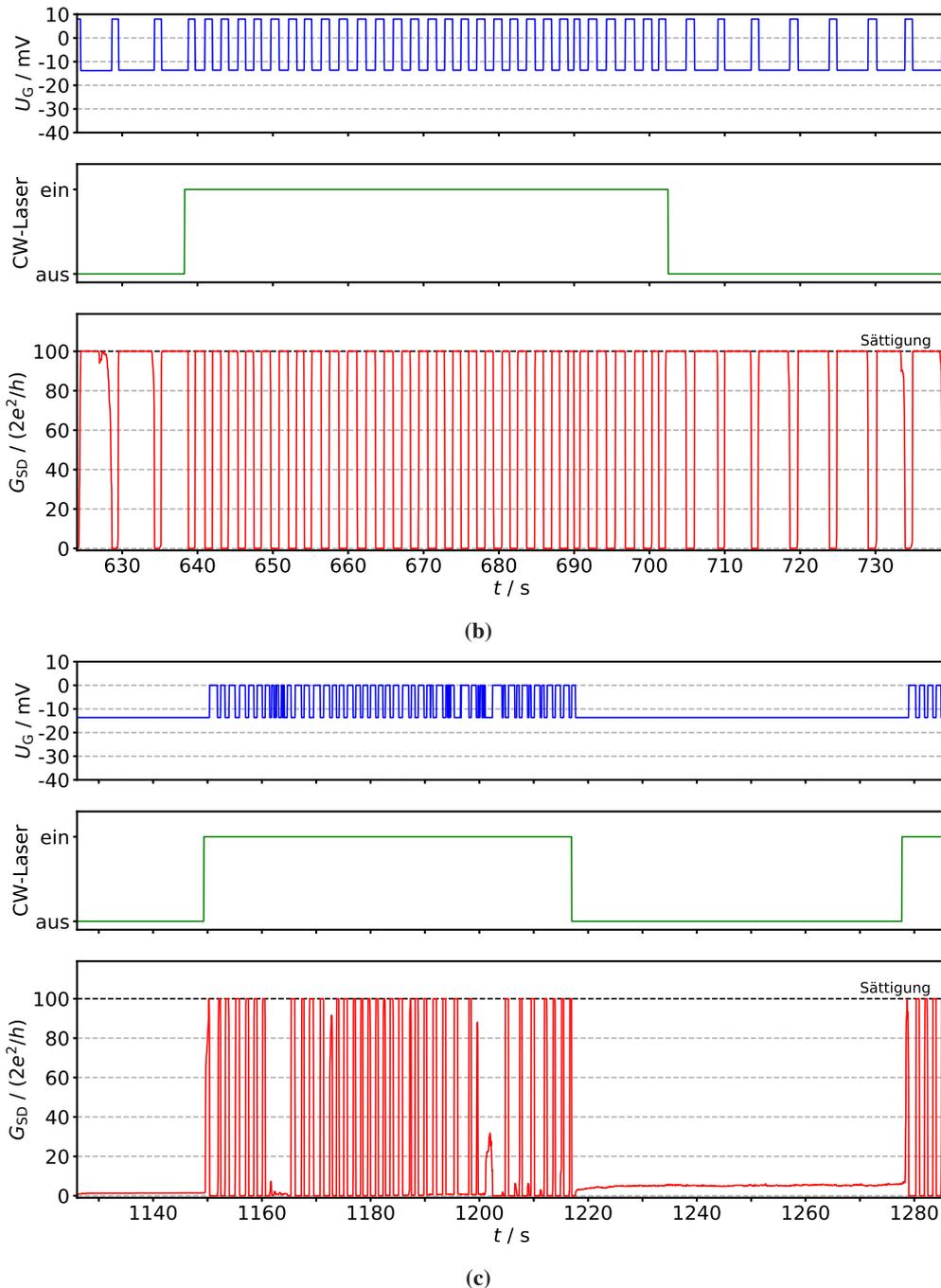


Abbildung 3.11: Aus [83]. Laserassistiertes Schalten eines Ag-Kontakts durch eine Überlagerung der elektrochemischen Kontrolle und Laserbestrahlung des Kontaktbereichs, wobei die Potentialdifferenz zwischen dem angelegten Gate-Potential zum Schließen und dem angelegten Gate-Potential zum Öffnen (im Folgenden Gate-Potentialdifferenz) des Kontakts auf 14 mV reduziert wurde. Bei einer Gate-Potentialdifferenz von 14 mV kann durch eine elektrochemische Kontrolle ohne Lasereinfluss typischerweise kein Schalten des Kontakts realisiert werden. Die Abbildung zeigt zeitliche Ausschnitte einer Messreihe, bei der während einer elektrochemischen Kontrolle eines Kontakts der Kontaktbereich in zeitlichen Abständen von 120 s jeweils für die Dauer von 60 s mit kontinuierlicher Laserstrahlung bestrahlt wurde. Zusätzlich wurde die Gate-Potentialdifferenz abschnittsweise reduziert. (a) Die Gate-Potentialdifferenz betrug 43 mV (Standard-Gate-Potentialdifferenz). Es ist kein Unterschied im Schaltverhalten mit und ohne Bestrahlung des Kontaktbereichs beobachtbar. (b) Die Gate-Potentialdifferenz betrug 22 mV. Durch eine Bestrahlung des Kontaktbereichs erhöhte sich die Schaltfrequenz gegenüber der Schaltfrequenz ohne Bestrahlung des Kontaktbereichs (laserassistiertes Schalten). (c) Die Gate-Potentialdifferenz betrug 14 mV. Ein Schalten des Kontakts war nur bei zusätzlicher Bestrahlung des Kontaktbereichs realisierbar (laserassistiertes Schalten).

Wurde der Kontaktbereich dagegen bei dieser reduzierten Gate-Potentialdifferenz mit Laserstrahlung bestrahlt, konnte ein Schalten des Kontakts realisiert werden. Nach 60 s langem Schalten durch eine Überlagerung der elektrochemischen Kontrolle und Laserbestrahlung des Kontaktbereichs wurde nach weiteren 60 s, in denen der Kontaktbereich nicht bestrahlt wurde, durch erneute Bestrahlung des Kontaktbereichs wieder ein Schalten des Kontakts bei dieser reduzierten Gate-Potentialdifferenz erzielt. Das Schalten des Kontakts während der 60 s langen Bestrahlung des Kontaktbereichs zeigt im Vergleich zum Schalten bei einer Überlagerung der elektrochemischen Kontrolle und Laserbestrahlung des Kontaktbereichs von Abbildung 3.11 (a) und (b) phasenweise Unregelmäßigkeiten. Die Schaltfrequenz im dargestellten Ausschnitt betrug ungefähr 0,6 Hz.

Bei einer weiteren Reduzierung der Gate-Potentialdifferenz konnte auch bei Bestrahlung des Kontaktbereichs kein Schalten des Kontakts mehr beobachtet werden. Auf Grundlage der Ergebnisse von Abbildung 3.11 (b) und (c) kann bei den Schaltprozessen, die durch eine Überlagerung der elektrochemischen Kontrolle und Laserbestrahlung des Kontaktbereichs erzielt wurden, von einem laserassistierten Schalten gesprochen werden. Dabei wurde der Kontakt durch die zyklische Variation des Gate-Potentials kontrolliert (Gate-Potentialdifferenz reduziert im Vergleich zur Standard-Gate-Potentialdifferenz) und diese Kontrolle erfuhr durch die Laserbestrahlung des Kontaktbereichs eine unterstützende Wirkung. Auf diese Weise konnte das Schaltverhalten eines Ag-Kontakts verändert werden, sodass ein Schalten eines Kontakts bei einer im Vergleich zur Standard-Gate-Potentialdifferenz reduzierten Gate-Potentialdifferenz ermöglicht wurde, was typischerweise durch eine elektrochemische Kontrolle ohne Lasereinfluss nicht realisiert werden konnte. Zudem kann durch ein laserassistiertes Schalten eines Kontakts die Schaltfrequenz erhöht werden.

3.4.2 Schaltverhalten unter Bestrahlung des Kontaktbereichs mit gepulster Laserstrahlung

Im vorherigen Kapitel 3.4.1 wurde ein laserassistiertes Schalten demonstriert, also ein Schalten, welches bei reduzierten Gate-Potentialdifferenzen nur noch unter kontinuierlicher Laserbestrahlung des Kontaktbereichs erfolgte. Dabei wurde die Gate-Potentialdifferenz aktiv vorgegeben. Laserassistierte Schaltprozesse eines Kontakts konnten auch durch eine Überlagerung der elektrochemischen Kontrolle und Laserbestrahlung des Kontaktbereichs mit gepulster Laserstrahlung erzielt werden, was Abbildung 3.12 demonstriert. Die Abbildung zeigt ein Schalten eines Kontakts bei einer Gate-Potentialdifferenz von 9 mV (rechteckförmige Änderung des Gate-Potentials), wobei die Bestrahlung des Kontaktbereichs mit gepulstem Laser mit einer Wiederholungsrate von 5 kHz wiederholt für wenige s gestoppt wurde. Nur bei einer Überlagerung der elektrochemischen Kontrolle und Laserbestrahlung des Kontaktbereichs konnte das Schalten des Kontakts aufrechterhalten werden. Sobald der Kontaktbereich nicht mit dem Laser bestrahlt wurde, verblieb der Kontakt im geöffneten oder geschlossenen Zustand. Damit konnte bei aktiver Vorgabe der Gate-Potentialdifferenz ein laserassistiertes Schalten mit dem Puls laser bei

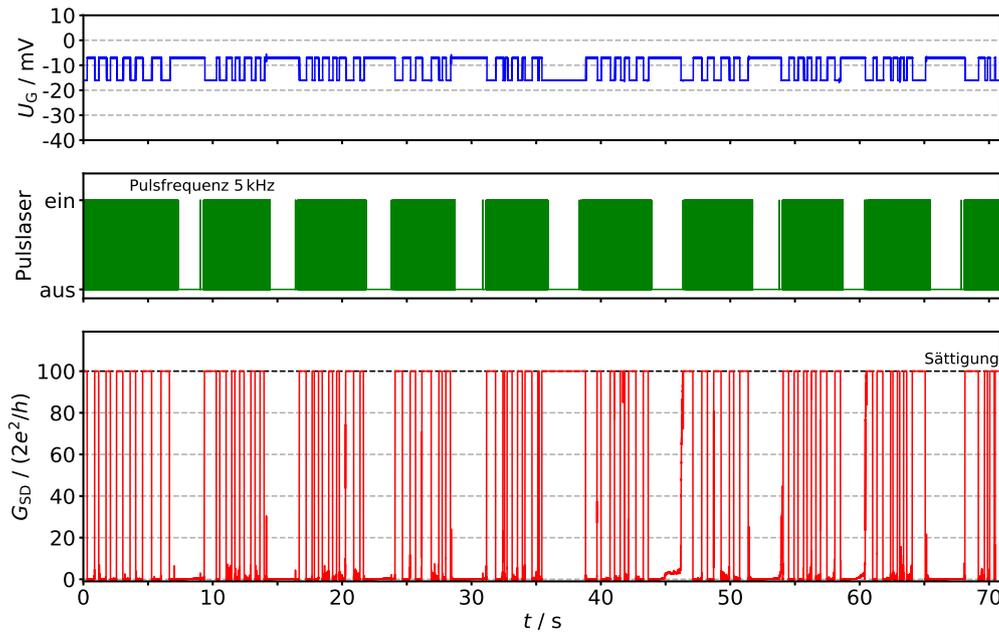


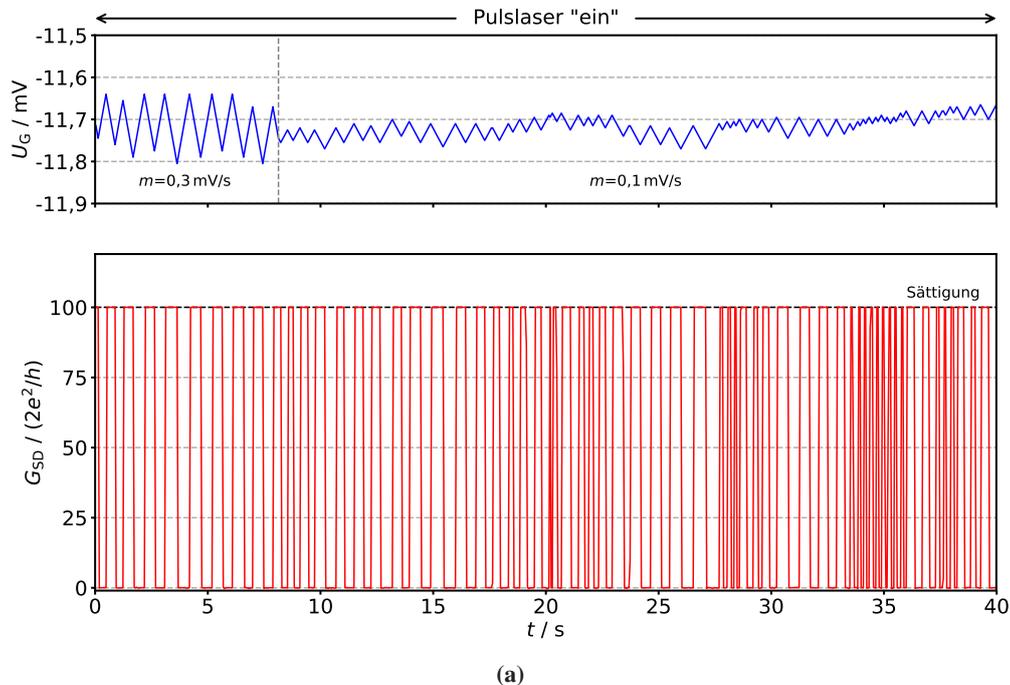
Abbildung 3.12: Aus [83]. Demonstration eines pulslaserassistierten Schaltens eines Kontakts bei einer Gate-Potentialdifferenz von 9 mV. Das Schalten konnte nur bei einer Überlagerung der elektrochemischen Kontrolle und Laserbestrahlung des Kontaktbereichs mit gepulster Laserstrahlung realisiert werden. Dazu wurde das Gate-Potential zyklisch zwischen -7 mV zum Schließen und -16 mV zum Öffnen des Kontakts in Abhängigkeit des Source-Drain-Leitwerts variiert. Gleichzeitig wurde der Kontaktbereich mit gepulster Laserstrahlung einer Wiederholungsrate von 5 kHz bestrahlt, wobei die Bestrahlung mehrmals für wenige s gestoppt wurde.

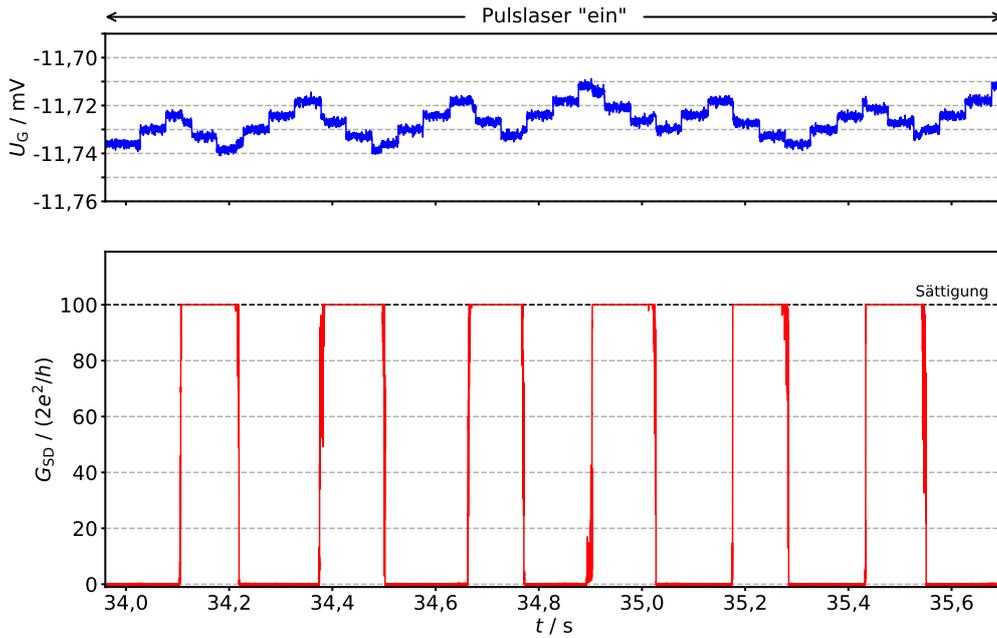
einer kleineren Gate-Potentialdifferenz erzielt werden als mit dem Dauerstrichlaser. Um die Gate-Potentialdifferenz weiter zu reduzieren und Grenzen der nötigen Gate-Potentialdifferenz für ein laserassistiertes Schalten zu testen, wurde bei Bestrahlung des Kontaktbereichs das Gate-Potential in Abhängigkeit des Source-Drain-Leitwerts in Form eines Rampensignals mit einer vorgegebenen Potentialänderungsrate zwischen der eingestellten Gate-Potentialdifferenz automatisiert geregelt. Dadurch wurde das Gate-Potential zwischen den eingestellten Werten des Gate-Potentials zum Schließen und des Gate-Potentials zum Öffnen kontinuierlich erhöht oder verringert bis ein Schalten ausgelöst wurde. Nach einem Schalten wurde die Richtung der Potentialänderung gewechselt. Somit konnte sich die zum Schalten notwendige (Mindest-)Gate-Potentialdifferenz automatisiert einstellen. Mithilfe einer kleinen Potentialänderungsrate war es möglich die Gate-Potentialdifferenz weiter zu reduzieren.

Ein experimentelles Beispiel zur Reduzierung der Gate-Potentialdifferenz eines laserassistierten Schaltens zeigt Abbildung 3.13. Zunächst wurde ein Ag-Kontakt durch Variation des Gate-Potentials zyklisch geschlossen und geöffnet. Dazu lag an der Gate-Elektrode ein Potential zum Schließen des Kontakts von 8 mV und zum Öffnen des Kontakts von -30 mV an. Das Gate-Potential wurde in Form eines Rampensignals mit einer Potentialänderungsrate von 30 mV/s im Feedback-Modus variiert. Dann wurde während elektrochemisch kontrollierter Schaltprozesse gepulste Laserstrahlung mit einer definierten Wiederholungsrate auf den Kontaktbereich emittiert. Als Folge der Laserbestrahlung des Kontaktbereichs verkleinerte sich unmittelbar die Gate-Potentialdifferenz und die Schaltfrequenz des Kontakts wurde erhöht. Daraufhin wurde der

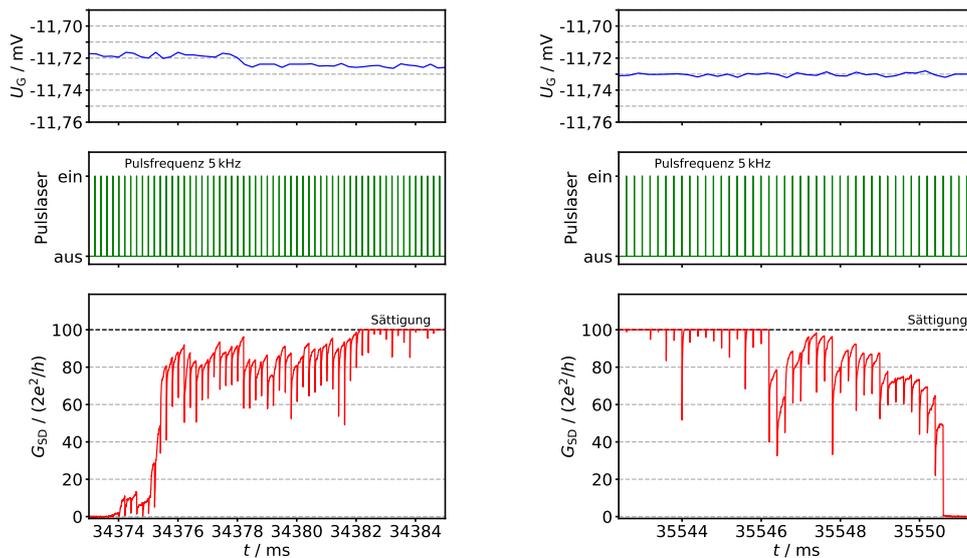
Wert der Potentialänderungsrate mehrfach verkleinert, wodurch die Gate-Potentialdifferenz zum Schalten des Kontakts bis auf weniger als 1 mV reduziert wurde.

Abbildung 3.13 (a) zeigt ein laserassistiertes Schalten eines Kontakts bei einer Gate-Potentialdifferenz von maximal 0,2 mV. Der Kontaktbereich wurde gepulster Laserstrahlung mit einer Wiederholungsrate von 5 kHz ausgesetzt. Das Gate-Potential wurde mit einer Potentialänderungsrate von 0,3 mV/s bis 0,1 mV/s automatisiert in Abhängigkeit des Leitwerts geregelt. Der 40 s lange Ausschnitt zeigt 62 Schaltzyklen. Der Leitwert im geschlossenen Zustand ist außerhalb des messbaren Bereichs (Sättigung). Die Schaltfrequenz betrug ungefähr 4 Hz. In Abbildung 3.13 (b) ist ein 1,75 s langer Ausschnitt aus (a) dargestellt. Die zwölf laserassistierten Schaltereignisse wurden durch eine Gate-Potentialdifferenz zum Schalten von 0,03 mV realisiert. Dies stellte im Rahmen dieser Arbeit die kleinste erreichte Gate-Potentialdifferenz dar, die zu laserassistiertem Schalten führte. Dabei sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass die Genauigkeit, mit der das Gate-Potential eingestellt werden konnte, im zeitlichen Mittel um bis zu 0,1 mV variierte. Das laserassistierte Schalten durch eine solch geringe Gate-Potentialdifferenz konnte auch nur für sechs Schaltzyklen aufrechterhalten werden. Wie in Kapitel 2.5.4 beschrieben, wurde zur Datenaufnahme in einem Zeittakt von 2,5 μ s der vom Steuerungsprogramm vorgegebene Sollwert des Gate-Potentials gemessen, bei dem zur Darstellung in (b) jeweils 100 Datenpunkte zu einem zusammengefasst wurden. In Abbildung 3.13 (c) bzw. (d) ist die zweite Schließ- bzw. sechste Öffnungsflanke aus (b) in einem 12 ms bzw. 9 ms großen Zeitbereich dargestellt. Dabei dauerte der Schließ- bzw. Öffnungsvorgang jeweils einige ms und im zeitlichen Leitwertverlauf der Schließ- bzw. Öffnungsflanke konnte ein Einfluss der Laserpulse auf den Leitwert des Kontakts in Form einer kurzzeitigen Verringerung des Leitwerts im μ s-Bereich beobachtet werden, der sich über den gesamten Schließ- bzw. Öffnungsvorgang erstreckte.





(b)



(c)

(d)

Abbildung 3.13: Aus [83]. Puls laserassistiertes Schalten eines Ag-Kontakts durch elektrochemische Kontrolle mit einer Gate-Potentialdifferenz von minimal 0,03 mV. Das Gate-Potential wurde zum zyklischen Schließen und Öffnen des Kontakts in Form eines Rampensignals mit einer Potentialänderungsrate von 0,3 mV/s bzw. 0,1 mV/s in Abhängigkeit vom Source-Drain-Leitwert automatisiert geregelt. Zusätzlich wurde der Kontaktbereich mit gepulster Laserstrahlung mit einer Wiederholungsrate von 5 kHz bestrahlt. (a) Laserassistiertes Schalten, welches durch eine Gate-Potentialdifferenz von maximal 0,2 mV und durch Bestrahlung des Kontaktbereichs mit gepulster Laserstrahlung realisiert wurde. (b) 1,75 s langer Ausschnitt aus (a) mit sechs Schaltzyklen, die durch eine Gate-Potentialdifferenz von 0,03 mV und Laserbestrahlung des Kontaktbereichs realisiert wurden. Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass die Genauigkeit, mit der das Gate-Potential eingestellt werden konnte, im zeitlichen Mittel um bis zu 0,1 mV variierte. (c), (d) Zweite Schließflanke bzw. sechste Öffnungsflanke aus (b). Der Schließ- bzw. Öffnungsvorgang dauert einige ms, währenddessen hatten die Laserpulse einen Einfluss auf den zeitlichen Leitwertverlauf der Schließ- bzw. Öffnungsflanke in Form einer kurzzeitigen Verringerung des Leitwerts im μ s-Bereich.

Laserassistierte Schaltprozesse durch den Einfluss des PulsLasers auf die elektrochemische Kontrolle eines Ag-Kontakts konnten zuverlässig und reproduzierbar im Rahmen dieser Arbeit in mehreren Messreihen realisiert werden.

3.4.3 Diskussion des Schaltverhaltens

Laserassistiertes Schalten mit kontinuierlicher Laserstrahlung

Durch eine Überlagerung der elektrochemischen Kontrolle und Laserbestrahlung des Kontaktbereichs mit kontinuierlicher Laserstrahlung konnte ein Kontakt laserassistiert geschaltet werden. Dabei konnte bei reduzierter Gate-Potentialdifferenz von 22 mV (im Vergleich zur Standard-Gate-Potentialdifferenz von 43 mV) und bei zusätzlicher Bestrahlung des Kontaktbereichs mit kontinuierlicher Laserstrahlung im Vergleich zu dem Fall, dass der Kontaktbereich nicht bestrahlt wurde, eine Erhöhung der Schaltfrequenz erzielt werden. Bei einer weiteren Reduzierung der Gate-Potentialdifferenz auf 14 mV konnte ein Schalten des Kontakts ausschließlich bei zusätzlicher Bestrahlung des Kontaktbereichs mit kontinuierlicher Laserstrahlung beobachtet werden. Beim laserassistierten Schalten eines Kontakts sollte die durch die Bestrahlung des Kontaktbereichs mit kontinuierlicher Laserstrahlung zur Verfügung gestellte thermische Energie das elektrochemische Potential unterstützen, um einen Schaltvorgang auszulösen. Der Dauerstrichlaser kann als eine konstante Wärmequelle für den Kontaktbereich angesehen werden, da der Kontaktbereich aus Silber die Laserstrahlung der Wellenlänge von 405 nm absorbiert und dadurch erwärmt wird. Durch eine Erhöhung der Temperatur kann die Energiebarriere zum Auslösen eines Schaltvorgangs (Umlagerung von Atomen) leichter überwunden werden, sodass eine kleinere Gate-Potentialdifferenz als die Standard-Gate-Potentialdifferenz zum Schalten des Kontakts ausreichen kann. Bei noch ausreichend großer Gate-Potentialdifferenz (in diesem Beispiel bis zu 22 mV) kann auch ohne Bestrahlung des Kontaktbereichs ein Kontakt geschaltet werden, auch wenn die Schaltfrequenz im Vergleich zum bestrahlten Kontaktbereich kleiner ist. Bei kleineren Gate-Potentialdifferenzen (in diesem Beispiel von 14 mV) kann jedoch nur durch die unterstützende Wirkung der Bestrahlung des Kontaktbereichs geschaltet werden, da das elektrochemische Potential allein zum Schalten nicht mehr ausreicht.

Laserassistiertes Schalten mit gepulster Laserstrahlung

Bei einem laserassistierten Schalten durch eine Überlagerung der elektrochemischen Kontrolle und Laserbestrahlung des Kontaktbereichs mit gepulster Laserstrahlung konnte eine Reduzierung der Gate-Potentialdifferenz kurzzeitig um bis zu drei Größenordnungen gegenüber einer elektrochemischen Kontrolle ohne Lasereinfluss mit Standard-Gate-Potentialdifferenz erzielt werden. Analog zum laserassistierten Schalten mit kontinuierlicher Laserstrahlung wird beim laserassistierten Schalten mit gepulster Laserstrahlung dem Kontaktbereich thermische Energie zugeführt, sodass die Energiebarriere zur Umlagerung der Atome und damit zum Auslösen des Schaltvorgangs leichter überwunden werden kann. Dass im Vergleich zum laserassistierten Schalten mit kontinuierlicher Laserstrahlung beim laserassistierten Schalten mit gepulster Laserstrahlung ein

Schalten bei einer kurzzeitig um bis zu drei Größenordnungen kleineren Gate-Potentialdifferenz erzielt werden konnte, kann damit begründet werden, dass die Energiezufuhr eines einzigen Laserpulses bezogen auf die maximale Pulsdauer von 2 ns um einen Faktor 10.000 (unter Vernachlässigung der Verluste) größer gegenüber der des Dauerstrichlasers ist. Somit kann eine sehr kleine Gate-Potentialdifferenz zum Auslösen des Schaltvorgangs des Kontakts ausreichen. Da es zwischen zwei Schaltvorgängen immer zu einer Potentialänderung des Gate-Potentials kam und die Zeitdauer für ein laserassistiertes Schließen bzw. Öffnen des Kontakts (siehe Abbildung 3.13 (c) und (d)) im Bereich von einigen ms lag, die typisch für elektrochemisch kontrollierte Schaltvorgänge ist, kann angenommen werden, dass der Kontakt durch die Variation des Gate-Potentials und nicht durch die Laserpulse geschaltet wurde. An dieser Stelle sei nochmal explizit darauf hingewiesen, dass die Genauigkeit, mit der das Gate-Potential eingestellt werden kann, im zeitlichen Mittel um bis zu 0,1 mV variiert. Die Bestrahlung des Kontaktbereichs mit gepulster Laserstrahlung sorgte im zeitlichen Leitwertverlauf der Schließ- bzw. Öffnungsflanken für kurzzeitige Verringerungen des Leitwerts im μs -Bereich, die sich über den gesamten Schließ- bzw. Öffnungsvorgang erstreckten. Daraus folgend sollte die Bestrahlung des Kontaktbereichs nicht maßgeblich für das Schalten des Kontakts verantwortlich sein, sondern die elektrochemische Kontrolle durch die zugeführte thermische Energie unterstützen. Durch die feedbackgesteuerte Potentialänderung in Form eines Rampensignals kann sich der optimale Potentialbereich zur Kontrolle des Kontakts selbstständig einstellen, wodurch bei kleinen zeitlichen Änderungen des Rampensignals sehr kleine Potentialänderungen zum Auslösen des Schaltens eines Kontakts genügen.

3.5 Fazit

In diesem Kapitel wurde die Erweiterung des atomaren Transistors zum optoelektronischen Bauelement demonstriert, indem Punktkontakte atomarer Transistoren mit hoher Zuverlässigkeit und im kHz-Bereich bistabil zwischen einem geöffneten und geschlossenen Zustand durch eine optische Kontrolle aktiv geschaltet wurden. Auf diese Weise wurde ein Eingangssignal in Form von Laserstrahlung in einen elektrischen Strom als Ausgangssignal übersetzt. Durch eine optische Kontrolle im kHz-Bereich konnte die Schaltfrequenz des Punktkontakts atomarer Transistoren um mehr als zwei Größenordnungen gegenüber einer elektrochemischen Kontrolle erhöht werden und die Schaltverzögerung sowie die Dauer des Schaltvorgangs um mindestens sechs bzw. um mindestens drei Größenordnungen gegenüber einer elektrochemischen Kontrolle verringert werden. Außerdem konnte die Gate-Potentialdifferenz zum Schließen und Öffnen des Kontakts durch eine Überlagerung der elektrochemischen Kontrolle und Laserbestrahlung des Kontaktbereichs mit gepulster Laserstrahlung kurzzeitig um bis zu drei Größenordnungen im Vergleich zu einer elektrochemischen Kontrolle ohne Lasereinfluss reduziert werden.

Zunächst wurden pulslaserinduzierte Schaltvorgänge eines Ag-Punktkontakts in Form von transienten Kontaktsignalen oder bistabilem Schalten aufgezeigt. Die pulslaserinduzierten Schaltvorgänge eines Ag-Punktkontakts wurden durch die Bestrahlung des Kontaktbereichs mit Pulsen

eines Superkontinuum-Lasers realisiert, wobei aufeinanderfolgende Laserpulse entweder zum transienten Schließen oder zum bistabilen Schalten des Punktkontakts führten. Transiente Kontaktsignale oder bistabile Schaltprozesse eines Ag-Punktkontakts können durch die Ausnutzung thermischer Effekte erklärt werden. Die zwei Arten der pulslaserinduzierten Schaltvorgänge konnten jeweils reproduzierbar in dieser Arbeit realisiert werden. Beispielhaft wurde ein zeitlicher Ausschnitt von 34.736 transienten Kontaktsignalen mit einer Schaltfrequenz von 20 kHz vorgestellt, wobei die Schaltfrequenz aktiv durch die Wiederholungsrate der Laserpulse vorgegeben wurde. Die transienten Kontaktsignale liefen auf einer Zeitskala kleiner als $7,5 \mu\text{s}$ ab, auf der die verwendete Messapparatur keine ausreichende Zeitauflösung zulässt, um genaue Aussagen über die Form der transienten Kontaktsignale bzw. deren zeitlichen Leitwertverlauf zu treffen. Ein bistabiles pulslaserinduziertes Schalten mit einer Schaltfrequenz von 5 kHz wurde anhand acht bistabiler Schaltzyklen mit einem Leitwert im geschlossenen Zustand im Bereich von $10 G_0$ demonstriert, die durch aufeinanderfolgende Laserpulse induziert wurden. Darüber hinaus wurde ein Schaltzyklus eines pulslaserinduzierten Schaltens eines Ag-Punktkontakts zwischen $0 G_0$ und $1 G_0$ vorgestellt. Ein Leitwert von $1 G_0$ im geschlossenen Zustand des Punktkontakts lässt sich durch eine Leitwertquantisierung in ganzzahligen Vielfachen von G_0 erklären, wobei theoretischen Berechnungen zufolge ein Leitwert um $1 G_0$ einem Ag-Punktkontakt mit nur einem einzigen Atom im Bereich des minimalen Kontaktquerschnitts entspricht [12].

Zudem wurde ein Beispiel eines bistabilen pulslaserinduzierten Schaltens eines Ag-Kontakts mit hoher Zuverlässigkeit (16.440 Schaltereignisse) präsentiert. Dabei konnte der Kontakt reproduzierbar über die Emission von aufeinanderfolgenden Laserpulsen auf den Kontaktbereich bistabil mit einer Schaltfrequenz von 2,5 kHz geschaltet werden, was einer Erhöhung der Schaltfrequenz um mehr als zwei Größenordnungen gegenüber einer elektrochemischen Kontrolle entspricht. Damit konnte ein Schalten in den geschlossenen Zustand, in den geöffneten Zustand und ein Halten dieser beiden Zustände demonstriert werden. Ein Bauelement mit diesen Funktionen stellt die Basis zur Durchführung von logischen Operationen dar [28]. Des Weiteren konnte durch ein pulslaserinduziertes Schalten eine aktive Kontrolle des Punktkontakts ohne Feedback-Mechanismus erzielt werden. Aufgrund der Dauer des Schaltvorgangs wäre selbst bei einem laserinduzierten Schalten mit einer Schaltfrequenz jenseits der einstellbaren 10 kHz die Zeitdauer des Ein- bzw. Aus-Zustands viel größer als die Dauer des Schaltvorgangs, was zu einem digitalen Schalten (steile Schließflanke) führen würde.

Außerdem wurde ein bistabiles cw-laserinduziertes Schalten eines Punktkontakts zwischen einem geschlossenen und geöffneten Zustand des Kontakts durch abwechselnde Bestrahlung und Unterbrechung der Bestrahlung des Kontaktbereichs mit kontinuierlicher Laserstrahlung erzielt. Dabei wurde ein Punktkontakt im geschlossenen Zustand durch Bestrahlung des Kontaktbereichs geöffnet und der Schließvorgang fand statt, nachdem die Bestrahlung gestoppt wurde. Durch den Start bzw. Stopp der Bestrahlung des Kontaktbereichs kam es nicht zu einem instantanen Schalten des Kontakts, sondern es gab eine Verzögerung von 2 s bis 3 s. Bei zwei aufeinanderfolgenden Öffnungsvorgängen konnten in der letzten Phase des Öffnens Leitwertsprünge um $1 G_0$ mit Zwischenniveaus auch bei $1 G_0$ beobachtet werden, was auf eine Leitwertquantisierung in

ganzzahligen Vielfachen von G_0 zurückzuführen ist. Zudem konnte während eines bistabilen cw-laserinduzierten Schaltens durch Halten des Ein-Zustands des Dauerstrichlasers der Leitwert des Kontakts im geöffneten Zustand bzw. durch Halten des Aus-Zustands der Leitwert im geschlossenen Zustand (Sättigungsleitwert) gehalten werden. Ein bistabiles cw-laserinduziertes Schalten eines Punktkontakts ist erklärbar durch eine Verschiebung des elektrochemischen Gleichgewichtspotentials infolge einer Erwärmung der elektrochemischen Umgebung. Als Folge dessen können sich die Potentialbereiche zum Schließen und Öffnen eines Kontakts verschieben und somit kann ein Gate-Potential, welches bei Raumtemperatur zu einem Schließen des Kontakts führt, bei Erwärmung zu einem Öffnen des Kontakts führen.

Darüber hinaus konnte eine zyklische cw-laserinduzierte Leitwertänderung durch abwechselnde Bestrahlung und Unterbrechung der Bestrahlung des Kontaktbereichs erzielt werden, wobei die Reaktion der Leitwertänderung auf den Start bzw. Stopp der Bestrahlung im Rahmen der Messgenauigkeit von 50 ms instantan erfolgte. Durch die Bestrahlung des Kontaktbereichs eines Punktkontakts im geschlossenen Zustand wurde eine Verringerung des Punktkontakt-Leitwerts um bis zu 2 % beobachtet. Eine zyklische cw-laserinduzierte Leitwertänderung kann durch den optischen Effekt des photoassistierten Transports erklärt werden, bei dem Photonen mit ballistisch transportierten Elektronen wechselwirken und den Leitwert verändern können.

Des Weiteren konnten Ag-Kontakte durch eine Überlagerung der elektrochemischen Kontrolle und Laserbestrahlung des Kontaktbereichs mit kontinuierlicher Laserstrahlung laserassistiert geschaltet werden. Ein laserassistiertes Schalten stellt dabei ein Schalten eines Kontakts unter Lasereinfluss bei einer im Vergleich zur Standard-Gate-Potentialdifferenz von 43 mV reduzierten Gate-Potentialdifferenz dar, bei der durch eine elektrochemische Kontrolle ohne Lasereinfluss typischerweise kein Schalten realisiert werden kann. Zudem kann bei einem laserassistierten Schalten eines Kontakts die Schaltfrequenz erhöht sein. Durch die Bestrahlung des Kontaktbereichs mit kontinuierlicher Laserstrahlung konnte ein laserassistiertes Schalten bei einer Gate-Potentialdifferenz von 14 mV erzielt werden. Ein laserassistiertes Schalten eines Ag-Kontakts konnte auch durch eine Überlagerung der elektrochemischen Kontrolle und Laserbestrahlung des Kontaktbereichs mit gepulster Laserstrahlung hergestellt werden. Dabei konnte die Gate-Potentialdifferenz zum Schließen und Öffnen des Kontakts kurzzeitig um bis zu drei Größenordnungen im Vergleich zu der Standard-Gate-Potentialdifferenz einer elektrochemischen Kontrolle ohne Lasereinfluss reduziert werden. Auch im Vergleich zum laserassistierten Schalten mit dem Dauerstrichlaser konnte die Gate-Potentialdifferenz beim laserassistierten Schalten mit dem Puls laser kurzzeitig um bis zu drei Größenordnungen reduziert werden, was damit erklärt werden kann, dass die Energiezufuhr durch den Puls laser bezogen auf die maximale Pulsdauer von 2 ns um einen Faktor 10.000 (unter Vernachlässigung der Verluste) größer im Vergleich zu der des Dauerstrichlasers ist. Generell sind kleinere Gate-Potentialdifferenzen zum Schalten aufgrund einer Verringerung der Leistungsaufnahme des atomaren Transistors interessant. Jedoch darf in diesem Zusammenhang die Leistungsaufnahme des Lasers nicht vernachlässigt werden. Ein laserassistiertes Schalten eines Kontakts lässt sich durch ein leichteres Überwinden

der Energiebarriere zum Auslösen eines Schaltvorgangs infolge der Zuführung thermischer Energie durch die Kontaktbestrahlung erklären.

4 Modifikation atomarer metallischer Punktkontakte durch das Wachstum metallorganischer Schichten

4.1 Einführung

Substratkonsumierende metallorganische Schichten (SCMOLs, *substrate-consuming metal-organic layers*) werden spontan und selbstorganisierend aus bisher thiolterminierten organischen Molekülen mit Kupfer- oder Silbersubstraten gebildet und können einige 100 nm dick werden. Während des SCMOL-Wachstums werden die organischen Moleküle unter Verbrauch des Metallsubstrats in die sich bildende Schicht stöchiometrisch eingebaut. Dieser Wachstumsprozess der SCMOLs unterscheidet sich grundlegend von bislang bekannten Selbstorganisationsprozessen von thiolterminierten organischen Molekülen, die zur Ausbildung einer Monolage führen [19, 20]. Seit der Entdeckung der SCMOLs durch Stefan Walheim in der Arbeitsgruppe Schimmel wurde die SCMOL-Bildung auf Basis verschiedener thiolterminierter Moleküle demonstriert, deren Wachstum untersucht sowie deren Eigenschaften erforscht [16–18, 69, 70, 75, 76, 93]. Bislang wurde noch keine elektrisch leitfähige SCMOL hergestellt und untersucht, was ein Ziel dieser Arbeit darstellte. Eine elektrisch leitfähige SCMOL wäre für eine Anwendung im Bereich der (Photo-)Elektrolyse zur Wasserspaltung denkbar. Dabei werden in einer herkömmlichen Halbleiter-Elektrolysezelle die Elemente TiO_2 oder WO_3 verwendet, die in Anwesenheit von elementarem Sauerstoff zur Korrosion neigen und deshalb durch eine leitfähige SCMOL ersetzt werden könnten. Für die Herstellung einer elektrisch leitfähigen SCMOL sollten als organisches Molekül die Bestandteile des Ladungstransfersalzes Tetrathiafulvalen-Tetracyanochinodimethan (TTF-TCNQ) oder Tetrathiafulvalen (TTF) oder Tetracyanochinodimethan (TCNQ) verwendet werden. TTF-TCNQ, TTF und TCNQ stellen nicht thiolterminierte Moleküle dar. Trotzdem wurde von Stefan Walheim in Vorversuchen zu dieser Arbeit ein Wachstum einer SCMOL-artigen Schicht auf einem Kupfersubstrat in jeweils einer Lösung dieser drei Moleküle beobachtet. Im Rahmen dieser Arbeit sollte das Wachstum weiter untersucht werden. Damit sollte die Materialklasse der SCMOLs um SCMOLs basierend auf nicht thiolterminierten Molekülen erweitert werden. TTF und TCNQ ordnen sich jeweils in die Kategorie der organischen Halbleiter ein und sind somit vielversprechende Kandidaten für die Herstellung einer leitfähigen SCMOL. Des Weiteren zeichnet sich das Ladungstransfersalz TTF-TCNQ durch eine hohe (metallische), anisotrope elektrische Leitfähigkeit aus [21, 22]. TTF findet zudem in der Molekularelektronik Anwendung [94]. TTF und TCNQ werden jeweils auch bei der Herstellung leitfähiger metallorganischer Gerüste (MOFs, *metal-organic frameworks*) eingesetzt [95–98], die ähnlich zu einer

SCMOL aus organischen Molekülen zwischen anorganischen Baueinheiten (koordinierende Metalle) aufgebaut sind.

Des Weiteren war ein Ziel dieser Arbeit, elektrochemisch hergestellte Kupfer-Punktkontakte des atomaren Transistors chemisch durch eine SCMOL-Bildung am Kontakt zu beeinflussen. Hierfür sollte der Einfluss einer nicht thiolterminierten SCMOL-bildenden Lösung auf den Leitwert des Punktkontakts untersucht werden. Bei einem Cu-Punktkontakt in einer SCMOL-bildenden Lösung sollten Kupferatome des Punktkontakts durch eine SCMOL-Bildung verbraucht werden, was zu einer Änderung der Kontaktkonfiguration des Cu-Punktkontakts führen sollte. Daraus folgend sollte sich der Punktkontakt-Leitwert ändern. Eine Leitwertmessung während der SCMOL-Bildung am Punktkontakt sollte damit als Indikator der SCMOL-Bildung mit atomarer Auflösung im Punktkontaktbereich dienen. Darüber hinaus sollte durch eine SCMOL-Bildung die Stabilität eines Punktkontakts durch die sich bildende SCMOL-Hülle erhöht werden. Somit sollte eine Konservierung eines Cu-Punktkontakts außerhalb der elektrochemischen Umgebung an Luft (bei Raumtemperatur, Normaldruck, etc.) erzielt werden, was bisher nicht gelungen war, da die Kapillarkräfte beim Trocknen des Punktkontakts nach dem Herausnehmen aus der elektrochemischen Umgebung diesen vermutlich mechanisch so belasten, dass der Kontakt zusammenbricht. Außerdem ist eine Oxidation des Kupfers nach der Herausnahme an Luft sehr wahrscheinlich, was eine SCMOL-Hülle verhindern könnte.

Im Folgenden werden in Kapitel 4.2 die für die Herstellung einer elektrisch leitenden SCMOL verwendeten SCMOL-bildenden nicht thiolterminierten Moleküle vorgestellt. Kapitel 4.3 beinhaltet die Beschreibung der Wachstumskinetik einer TTF-TCNQ-SCMOL und einer TTF-SCMOL sowie eine Materialanalyse der SCMOLs mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX). Die Charakterisierung der elektrischen Eigenschaften der SCMOLs wird in Kapitel 4.4 beschrieben. Dabei wurde das in Kapitel 4.4 beschriebene Konzept zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit zusammen mit Stefan Walheim entwickelt. Die Untersuchung zur chemischen Beeinflussung von Cu-Punktkontakten durch eine SCMOL-Bildung am Kontakt wird in Kapitel 4.5 vorgestellt. Abschließend wird in Kapitel 4.6 ein Fazit gezogen. Ein Teil der Experimente wurde in Zusammenarbeit mit M. Heinrich (im Rahmen der Dissertation betreute Masterarbeit) [99] durchgeführt. Die Ergebnisse, die dabei entstanden sind, werden teilweise auch in seiner Arbeit gezeigt. Darüber hinaus sei an dieser Stelle erwähnt, dass C. Hütter [100] Leitwertmessungen an elektrochemisch abgeschiedenen Ag-Kristallen durchgeführt hat, die sich in einer Dithioerythritol-Lösung zur SCMOL-Bildung befanden. Durch eine SCMOL-Bildung an den Ag-Kristallen konnte ein stufenförmiges Abfallen des Leitwerts im Messbereich zwischen $20 G_0$ und $0 G_0$ mit Leitwertniveaus insbesondere im Bereich von $2 G_0$ und $1 G_0$ beobachtet werden.

4.2 SCMOL-bildende nicht thiolterminierte Moleküle

Für die Bildung einer elektrisch leitfähigen SCMOL wurden die Bestandteile des Ladungstransfersalzes Tetrathiafulvalen-Tetracyanochinodimethan (TTF-TCNQ), Tetrathiafulvalen (TTF) oder

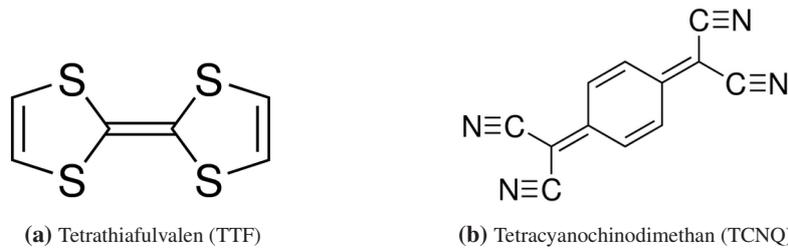


Abbildung 4.1: Strukturformeln von (a) Tetrathiafulvalen (TTF) und (b) Tetracyanoquinodimethan (TCNQ). Mit TTF-TCNQ, TTF und TCNQ sollten jeweils SCMOLs mit organischen Molekülen ohne Thiolendgruppen hergestellt werden.

Tetracyanoquinodimethan (TCNQ) verwendet. TTF und TCNQ sind jeweils organische Moleküle ohne Thiolendgruppen. Die Strukturformeln von TTF und TCNQ sind in Abbildung 4.1 dargestellt. TTF leitet sich von Fulvalenen durch den Ersatz von vier CH-Gruppen mit Schwefelatomen ab und TCNQ von der Gruppe der Chinonen, bei denen die beiden Sauerstoffatome durch je zwei Kohlenstoffatome mit jeweils einer angehängten Nitril-Gruppe ersetzt werden [94, 101]. Das Molekulargewicht von TTF-TCNQ beträgt 408,54 g/mol, das von TTF 204,36 g/mol und das von TCNQ 204,19 g/mol. TTF-TCNQ, TTF und TCNQ sind jeweils in Toluol löslich.

4.3 Wachstumskinetik und Eigenschaften der SCMOLs

4.3.1 Untersuchung des SCMOL-Wachstums

In diesem Abschnitt wurde die Wachstumskinetik einer TTF-TCNQ-SCMOL und einer TTF-SCMOL untersucht, um Erkenntnisse über den molekülspezifischen Schichtdickenverstärkungsfaktor und das zeitabhängige Schichtdickenwachstum der SCMOLs zu erlangen. Die Schichtdicken der SCMOLs sind gegenüber der Schichtdicke des Kupferfilms dickenverstärkt. Die Schichtdicke und Schichtqualität werden unter anderem von folgenden Parametern beeinflusst: von der Art des aufgedampften Metalls (Silber oder Kupfer), von der Dicke des aufgedampften Metalls, vom Oxidationszustand des Metalls, von der Art des Wachstums (in Lösung oder aus der Gasphase), vom verwendeten Molekül und von der Konzentration der Moleküle [16, 17]. Um ein reproduzierbares Schichtwachstum zu erzielen, wurden für die Bestimmung der Wachstumskinetik so wenig dieser Prozessparameter wie möglich verändert.

Bestimmung des molekülspezifischen Schichtdickenverstärkungsfaktors

Zur Bestimmung des molekülspezifischen Schichtdickenverstärkungsfaktors musste gewährleistet werden, dass die gesamte Kupferschicht verbraucht und in die SCMOL eingebaut wurde. Erst wenn die Metallschicht aufgebraucht und in die metallorganische Schicht eingebaut ist oder sich keine SCMOL-bildenden Moleküle mehr in der Lösung befinden, stoppt das SCMOL-Wachstum. Um ein Mangel an SCMOL-bildenden Molekülen in der Lösung ausschließen zu können, wurde

die SCMOL-bildende Lösung in ausreichender Konzentration verwendet. Um von einem Abschluss des Schichtwachstums bzw. von einer ausgewachsenen SCMOL auszugehen, verblieben die mit Kupfer bedampften Si-Substrate für eine gewisse, auf Erfahrung basierende Zeit in der Lösung. Bei einer ausgewachsenen SCMOL konnte dann der Schichtdickenverstärkungsfaktor des SCMOL-bildenden Moleküls bestimmt werden.

Für die Bestimmung des molekülspezifischen Verstärkungsfaktors wurden je zwei Si-Substrate mit 1 nm Ti als Haftvermittler und 2 nm bzw. 4 nm bzw. 6 nm Cu bedampft und in eine TTF-TCNQ-Lösung oder TTF-Lösung in einen 60 °C temperierten Trockenschrank zur SCMOL-Bildung gelegt. Somit enthielten die TTF-TCNQ-Lösung und die TTF-Lösung jeweils sechs mit Cu bedampfte Si-Substrate mit drei unterschiedlichen Kupferschichtdicken (2 nm, 4 nm und 6 nm). Die SCMOL-bildenden Lösungen wurden jeweils frisch angesetzt. Hierfür wurde TTF-TCNQ bzw. TTF mit einer Konzentration von 0,86 mmol/l bzw. 4,89 mmol/l in Toluol gelöst. Die Wachstumszeit (Zeit in Lösung) betrug jeweils für das erste Si-Substrat mit ursprünglich 2 nm bedampftem Cu 93 h und für das zweite jeweils 187 h. Für das erste Si-Substrat mit ursprünglich 4 nm bedampftem Cu betrug die Wachstumszeit jeweils 116 h und für das zweite jeweils 187 h. 116 h bzw. 187 h waren auch die Wachstumszeiten für jeweils das erste bzw. das zweite Si-Substrat mit ursprünglich 6 nm bedampftem Cu. Anschließend wurde die Schichtdicke der gewachsenen SCMOL mit einem Rasterkraftmikroskop (AFM) gemessen. Dazu wurde in der metallorganischen Schicht manuell ein Kratzer mit einer Pinzette oder einem Skalpell erzeugt und dessen Tiefe mit dem AFM gemessen.

Die Tabelle 4.1 zeigt die aus unterschiedlich dicker Kupferschicht gewachsene Schichtdicke einer TTF-TCNQ-SCMOL für die sechs gewachsenen TTF-TCNQ-SCMOLs. Da die TTF-TCNQ-SCMOL zweimal für die gleiche ursprüngliche Schichtdicke von Kupfer wachsen gelassen wurde, bezeichnet TTF-TCNQ-SCMOL 1 diejenigen TTF-TCNQ-SCMOLs mit den kürzeren Wachstumszeiten und TTF-TCNQ-SCMOL 2 entsprechend diejenigen mit den längeren Wachstumszeiten. Der Tabelle 4.1 kann entnommen werden, dass eine 2 nm dicke Kupferschicht einmal in eine 38,3 nm und einmal in eine 55,9 nm dicke TTF-TCNQ-SCMOL umgewandelt wurde. Aus einer 4 nm dicken Kupferschicht hatte sich eine 100,1 nm und eine 119,1 nm dicke TTF-TCNQ-SCMOL gebildet. Eine 169,1 nm und eine 168,7 nm dicke TTF-TCNQ-SCMOL

Tabelle 4.1: Schichtdickenverstärkung durch TTF-TCNQ-SCMOL-Bildung. Zusammenhang zwischen Dicke der Kupferschicht und Dicke der daraus gewachsenen metallorganischen Schicht (TTF-TCNQ-SCMOL). Der aus diesen Daten berechnete molekülspezifische Schichtdickenverstärkungsfaktor für eine TTF-TCNQ-SCMOL beträgt $28,5 \pm 1,4$.

Schichtdicke Kupfer in nm	Schichtdicke TTF-TCNQ-SCMOL 1 in nm	Schichtdicke TTF-TCNQ-SCMOL 2 in nm
2	$38,3 \pm 4,0$	$55,9 \pm 8,9$
4	$100,1 \pm 9,1$	$119,4 \pm 9,1$
6	$169,1 \pm 9,9$	$168,7 \pm 10,5$

wurden aus einer 6 nm dicken Kupferschicht gebildet. Die Dicken dieser SCMOL-Schichten zeigen eine Schichtdickenverstärkung im Vergleich zur Kupferschichtdicke. Für die Schichtdicke der SCMOL d_{SCMOL} gilt folgender Zusammenhang zwischen der Dicke der konsumierten Kupferschicht $d_{\text{Cu,kons}}$ und dem molekülspezifischen Schichtdickenverstärkungsfaktor f_{SCMOL} : $d_{\text{SCMOL}} = d_{\text{Cu,kons}} \cdot f_{\text{SCMOL}}$ [70].

Zur Angabe des molekülspezifischen Schichtdickenverstärkungsfaktors f_{SCMOL} wurden die gewachsenen SCMOLs mit einer Dicke von 38,3 nm und 100,1 nm nicht berücksichtigt, da die gemessene Schichtdicke jeweils als zu gering eingestuft wurde. Es kann angenommen werden, dass das SCMOL-Wachstum durch z. B. Verunreinigungen verlangsamt ablief oder der Kupferfilm kleiner als die angegebene Dicke war. Aus den restlichen vier gewachsenen SCMOLs wurde die Schichtdickenverstärkung berechnet und deren Mittelwert gebildet. Der molekülspezifische Schichtdickenverstärkungsfaktor für eine TTF-TCNQ-SCMOL $f_{\text{TTF-TCNQ-SCMOL}}$ beträgt $28,5 \pm 1,4$.

Die aus unterschiedlich dicker Kupferschicht gewachsenen Schichtdicken einer TTF-SCMOL für die sechs gewachsenen TTF-SCMOLs sind in Tabelle 4.2 dargelegt. Da auch die TTF-SCMOL zweimal für die gleiche ursprüngliche Schichtdicke von Kupfer wachsen gelassen wurde, bezeichnet TTF-SCMOL 1 diejenigen TTF-SCMOLs mit den kürzeren Wachstumszeiten und TTF-SCMOL 2 entsprechend diejenigen mit den längeren Wachstumszeiten. Der Tabelle 4.2 kann entnommen werden, dass sich aus einer 2 nm dicken Kupferschicht einmal eine 17,4 nm und einmal eine 20,0 nm dicke TTF-SCMOL gebildet hatte. Eine 32,4 nm und eine 35,4 nm dicke TTF-SCMOL hatte sich aus einer 4 nm dicken Kupferschicht gebildet. Eine 6 nm dicke Kupferschicht wurde in eine 46,3 nm und eine 38,3 nm dicke TTF-SCMOL umgewandelt.

Die gewachsenen SCMOLs mit einer Dicke von 20,0 nm und 38,3 nm wurden zur Berechnung des molekülspezifischen Schichtdickenverstärkungsfaktors nicht berücksichtigt, da die gemessene Schichtdicke als zu hoch bzw. zu gering eingestuft wurde. Es kann angenommen werden, dass der Kupferfilm dicker bzw. dünner als die angegebene Dicke war oder Verunreinigungen auf der Oberfläche die Schichtdicke vergrößerten bzw. das SCMOL-Wachstum durch z. B. Verunreinigungen verlangsamt ablief. Für die restlichen vier gewachsenen SCMOLs wurde die Schichtdickenverstärkung berechnet und deren Mittelwert zur Angabe des molekülspezifischen

Tabelle 4.2: Schichtdickenverstärkung durch TTF-SCMOL-Bildung. Zusammenhang zwischen Dicke der Kupferschicht und Dicke der daraus gewachsenen metallorganischen Schicht (TTF-SCMOL). Der aus diesen Daten berechnete molekülspezifische Schichtdickenverstärkungsfaktor für eine TTF-SCMOL beträgt $8,3 \pm 0,2$.

Schichtdicke Kupfer in nm	Schichtdicke TTF-SCMOL 1 in nm	Schichtdicke TTF-SCMOL 2 in nm
2	$17,4 \pm 0,9$	$20,0 \pm 1,0$
4	$32,4 \pm 1,4$	$35,4 \pm 2,0$
6	$46,3 \pm 1,5$	$38,3 \pm 2,0$

Schichtdickenverstärkungsfaktors f_{SCMOL} gebildet. Der molekilspezifische Schichtdickenverstärkungsfaktor für eine TTF-SCMOL $f_{\text{TTF-SCMOL}}$ beträgt $8,3 \pm 0,2$. Aus diesen ermittelten Schichtdickenverstärkungsfaktoren und der Kenntnis des Elementverhältnisses der SCMOLs können Rückschlüsse auf die Stöchiometrie gezogen werden.

Bestimmung des zeitabhängigen Schichtdickenwachstums

Für die Bestimmung des zeitabhängigen SCMOL-Wachstums einer TTF-TCNQ-SCMOL und einer TTF-SCMOL wurde die Wachstumsgeschwindigkeit bei gleichen Wachstumsparametern (wie z. B. gleiche Dicke der aufgedampften Kupferschicht auf den Si-Substraten und gleiche Konzentration der SCMOL-bildenden Lösung) durch Variation der Wachstumszeit (Zeit in Lösung) systematisch untersucht. Dadurch sollte es möglich sein, bei zukünftigen Experimenten die ungefähre SCMOL-Schichtdicke für eine TTF-TCNQ-SCMOL und eine TTF-SCMOL bei den verwendeten Prozessparametern vorherzusagen. Das zeitabhängige SCMOL-Wachstum wurde bei einer Temperatur von 20°C und 60°C untersucht. Zunächst wurden Si-Substrate mit 1 nm Ti als Haftvermittler und 12 nm Cu bedampft. Das Wachstum der TTF-TCNQ-SCMOL und der TTF-SCMOL fand jeweils in Lösung statt. Dazu wurden die mit Kupfer bedampften Si-Substrate in die entsprechende Lösung gelegt. Diese wurde jeweils frisch angesetzt. Die Konzentration der TTF-TCNQ-Lösung bzw. TTF-Lösung betrug 0,86 mmol/l bzw. 4,89 mmol/l. Für die Untersuchung der Wachstumsgeschwindigkeit bei 60°C wurden die jeweiligen Lösungen in einen 60°C temperierten Trockenschrank gestellt. Sowohl für die Untersuchung der Wachstumsgeschwindigkeit bei 20°C als auch bei 60°C wurden mehrere mit Kupfer bedampfte Si-Substrate in jeweils eine Lösung gelegt und zu unterschiedlichen Zeiten wieder aus der Lösung genommen.

Zu einem Zeitpunkt wurden mindestens zwei gewachsene SCMOLs (außer bei einer Wachstumsdauer von 240 h für eine TTF-SCMOL) aus der Lösung für die Messung der Schichtdicke mit dem AFM genommen. Dazu wurde wieder manuell ein Kratzer in der Schicht erzeugt. Die Tiefe des Kratzers wurde anschließend mit dem AFM vermessen. Die mit dem AFM gemessene Schichtdicke d_{AFM} entspricht der Summe aus der Schichtdicke der SCMOL d_{SCMOL} und der darunter liegenden verbliebenen Schichtdicke des Kupfers d_{Cu} . Die verbliebene Schichtdicke des Kupfers setzt sich wiederum zusammen aus der Differenz der Schichtdicke des aufgedampften Kupfers $d_{\text{Cu,ges}}$ und der Dicke der konsumierten Kupferschicht $d_{\text{Cu,kons}}$. Die Schichtdicke der SCMOL d_{SCMOL} berechnet sich aus der Dicke der konsumierten Kupferschicht $d_{\text{Cu,kons}}$ multipliziert mit dem Schichtdickenverstärkungsfaktor f_{SCMOL} , sofern dieser als gegeben betrachtet wird. Somit gilt für die mit dem AFM gemessene Schichtdicke:

$$\begin{aligned} d_{\text{AFM}} &= d_{\text{Cu}} + d_{\text{SCMOL}} = (d_{\text{Cu,ges}} - d_{\text{Cu,kons}}) + d_{\text{Cu,kons}} \cdot f_{\text{SCMOL}} \\ &= d_{\text{Cu,ges}} + d_{\text{Cu,kons}} \cdot (f_{\text{SCMOL}} - 1). \end{aligned} \quad (4.1)$$

Um auf die Schichtdicke der SCMOL zu schließen, muss die verbliebene Dicke der Kupferschicht aus der mit dem AFM gemessenen Schichtdicke d_{AFM} herausgerechnet werden. Dazu

wird Gleichung 4.1 nach $d_{\text{Cu,kons}}$ aufgelöst und $d_{\text{SCMOL}} = d_{\text{Cu,kons}} \cdot f_{\text{SCMOL}}$ eingesetzt. Damit lässt sich für die Schichtdicke der SCMOL folgende Gleichung angeben:

$$d_{\text{SCMOL}} = f_{\text{SCMOL}} \cdot \frac{d_{\text{AFM}} - d_{\text{Cu,ges}}}{f_{\text{SCMOL}} - 1}. \quad (4.2)$$

Die Schichtdicke der SCMOL nach einer bestimmten Wachstumszeit wurde auf Basis von Gleichung 4.2 berechnet. Dazu wurde der Schichtdickenverstärkungsfaktor von 28,5 für eine TTF-TCNQ-SCMOL und von 8,3 für eine TTF-SCMOL als gegeben betrachtet. Dieser wurde am Anfang des Unterkapitels bestimmt. Die Schichtdicken der gewachsenen TTF-TCNQ-SCMOLs bzw. TTF-SCMOLs in Abhängigkeit der Wachstumszeiten sind in Abbildung 4.2 bzw. Abbildung 4.3 für ein Wachstum bei 20 °C und 60 °C dargestellt. Zusätzlich wurde jeweils eine Ausgleichsgerade aus den Daten ermittelt. Für die TTF-TCNQ-SCMOL kann ein linearer Verlauf des SCMOL-Wachstums bei 20 °C und 60 °C beobachtet werden. Die Wachstumsgeschwindigkeit aus der linearen Regression betrug für eine TTF-TCNQ-SCMOL 7,9 nm/h bei 60 °C und 0,3 nm/h bei 20 °C. Somit lief das SCMOL-Wachstum bei einer Temperatur von 60 °C ca. 26-mal schneller ab als bei einer Temperatur von 20 °C. Im Vergleich dazu kann für die TTF-SCMOL bei einem SCMOL-Wachstum bei 20 °C auch ein linearer Verlauf des Wachstums beobachtet werden. Allerdings kommt es beim SCMOL-Wachstum bei 60 °C zu einer Abweichung von einem linearen Verlauf und es kann ein wurzelförmiger Verlauf des Wachstums beobachtet werden. Unter der Annahme eines linearen Verlaufs in beiden Fällen betrug die Wachstumsgeschwindigkeit aus der linearen Regression für eine TTF-SCMOL 1,1 nm/h bei 60 °C und 0,2 nm/h bei 20 °C.

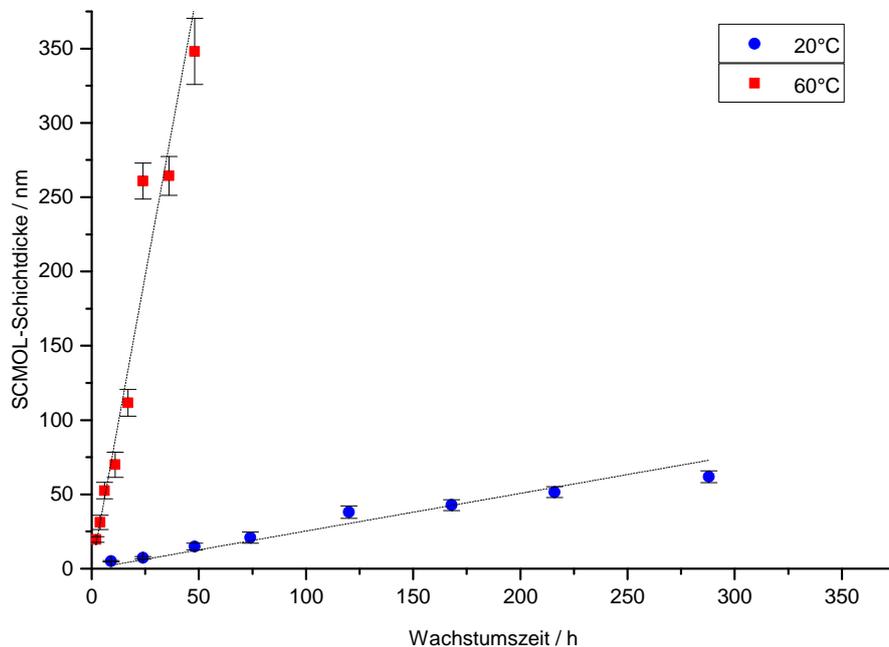


Abbildung 4.2: Schichtdicke der gewachsenen TTF-TCNQ-SCMOLs in Abhängigkeit der Wachstumszeit für das Wachstum bei einer Temperatur von 20 °C und 60 °C. Zudem zeigt die Abbildung jeweils eine Ausgleichsgerade, die aus den jeweiligen Daten ermittelt wurde. Das Wachstum bei einer Temperatur von 60 °C läuft im Vergleich zum Wachstum bei einer Temperatur von 20 °C um ca. einen Faktor 26 schneller ab.

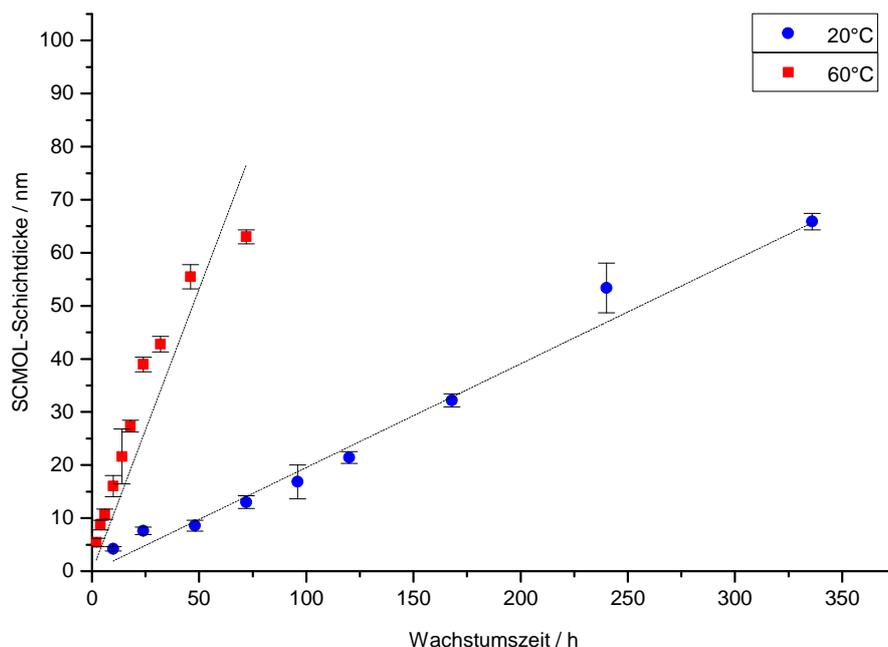


Abbildung 4.3: Schichtdicke der gewachsenen TTF-SCMOLs in Abhängigkeit der Wachstumszeit für das Wachstum bei einer Temperatur von 20 °C und 60 °C. Zudem zeigt die Abbildung jeweils eine Ausgleichsgerade, die aus den jeweiligen Daten ermittelt wurde. Das Wachstum bei einer Temperatur von 60 °C läuft im Vergleich zum Wachstum bei einer Temperatur von 20 °C um ca. einen Faktor fünf schneller ab.

Damit lief das SCMOL-Wachstum bei einer Temperatur von 60 °C ca. fünfmal schneller ab als bei einer Temperatur von 20 °C.

In der Arbeit von P. Vincze [69] wurde das zeitabhängige SCMOL-Wachstum für eine aus einem Kupferfilm gewachsene DTE-SCMOL bei Temperaturen zwischen 20 °C und 80 °C untersucht. Es wurde jeweils ein wurzelförmiger Verlauf des SCMOL-Wachstums beobachtet. Diese Beobachtung wurde durch ein SCMOL-Wachstumsmodell auf Basis des Modells zur Beschreibung der thermischen Oxidation von Silizium [102] erklärt. Das SCMOL-Wachstumsmodell wurde in drei Teilprozesse unterteilt. Dabei stellt der erste Schritt die Diffusion der SCMOL-bildenden Moleküle durch die Lösung an die Oberfläche der SCMOL dar. Der zweite Schritt kennzeichnet die Diffusion der SCMOL-bildenden Moleküle durch die bereits entstandene SCMOL an die Metall-SCMOL-Grenzfläche und der dritte Schritt stellt die chemische Reaktion dar, bei der das SCMOL-bildende Molekül in die sich bildende SCMOL eingebaut wird. Bei diesen drei Teilprozessschritten sollte der langsamste die Dynamik des Gesamtprozesses limitieren. Dabei kann davon ausgegangen werden, dass die Diffusion der SCMOL-bildenden Moleküle durch die Lösung an die Oberfläche der SCMOL wesentlich schneller abläuft als die Diffusion der SCMOL-bildenden Moleküle durch die bereits entstandene SCMOL, weshalb der erste Teilprozessschritt vernachlässigt werden kann. Somit sollte entweder ein reaktionsgesteuertes SCMOL-Wachstum (Teilprozessschritt drei limitiert) oder ein diffusionsgesteuertes SCMOL-Wachstum (Teilprozessschritt zwei limitiert) stattfinden. Ein reaktionsgesteuertes Wachstum wird von der Reaktionsrate an der Metall-SCMOL-Grenzfläche bestimmt und führt zu einem linearen Wachstum. Dies wäre am Anfang der SCMOL-Bildung erwartbar. Auf Grundlage des diffusionsgesteuerten Wachstums

stellte die Diffusion der SCMOL-bildenden Moleküle durch die bereits entstandene SCMOL an die Kupfer-SCMOL-Grenzfläche den entscheidenden Schritt des Wachstumsprozesses dar. Ein diffusionsgesteuertes Wachstum führt zu einem wurzelförmigen Verlauf des Wachstums und sollte mit zunehmender SCMOL-Schichtdicke von Bedeutung sein. Damit sollte generell auch ein begrenztes SCMOL-Wachstum einer TTF-TCNQ-SCMOL und einer TTF-SCMOL stattfinden. Dass in drei von vier Fällen kein wurzelförmiger Verlauf des SCMOL-Wachstums beobachtet werden konnte, kann dadurch erklärt werden, dass sich der wurzelförmige Verlauf erst nach größeren Wachstumszeiten zeigt und während dieser Untersuchung der Beginn des wurzelförmigen Verlaufs des Wachstums gemessen wurde. Dies wird z. B. von der Tatsache unterstützt, dass der Datenpunkt bei 72 h für das Wachstum der TTF-SCMOL bei 60 °C eine geringere Zunahme pro Zeiteinheit im Vergleich zu den vorherigen Datenpunkten zeigt. Jedoch wurde dieser Datenpunkt für eine TTF-TCNQ-SCMOL nicht aufgenommen. Die Wachstumsgeschwindigkeiten der TTF-TCNQ-SCMOL und der TTF-SCMOL sind langsamer als die einer DTE-SCMOL. Beispielhaft war eine 50 nm dicke DTE-SCMOL bei 60 °C nach ca. 35 min gewachsen [69]. Im Vergleich dazu war eine 50 nm dicke TTF-TCNQ-SCMOL nach ca. 6 h und eine TTF-SCMOL nach ca. 45 h gewachsen. Das schnellere SCMOL-Wachstum bei höheren Temperaturen kann durch thermisch aktivierte Prozesse erklärt werden [69].

4.3.2 EDX-Elementanalyse an SCMOLs

Für eine TTF-TCNQ-SCMOL und eine TTF-SCMOL wurde das für eine SCMOL typische begrenzte Schichtdickenwachstum in Abhängigkeit der ursprünglichen Kupferschichtdicke demonstriert, was als Nachweis dienen sollte, dass es sich bei den gewachsenen Schichten tatsächlich um SCMOLs handelt und nicht etwa um eine Oxidschicht. Um diese Annahme zu unterstützen, wurde im Folgenden ein SCMOL-Wachstum auf Au-Substraten untersucht, auf denen kein SCMOL-Wachstum stattfinden sollte [18, 70]. Zudem wurde eine Elementanalyse an den gewachsenen TTF-TCNQ-SCMOLs bzw. TTF-SCMOLs mithilfe von energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) durchgeführt, um nachzuweisen, dass die Elemente der SCMOL-bildenden Moleküle jeweils in den gewachsenen Schichten vorhanden sind.

Für die Überprüfung, dass kein SCMOL-Wachstum auf Au-Substraten stattfindet, wurden mit Au bedampfte Si-Substrate jeweils für 48 h in eine TTF-TCNQ-Lösung bzw. TTF-Lösung in einen 60 °C temperierten Trockenschrank gelegt. Die Konzentration der beiden Lösungen war jeweils die gleiche wie zur Bestimmung der Wachstumskinetik im vorherigen Unterkapitel 4.3.1. Durch AFM-Messungen konnte bei Au-Substraten selbst nach 48 h kein SCMOL-Wachstum nachgewiesen werden, was mit früheren Ergebnissen übereinstimmt [18, 70] und durch eine geringere Reaktivität von Au im Vergleich zu Cu erklärt wurde, die wiederum auf ein größeres Elektrodenpotential bei Raumtemperatur für Au im Vergleich zu Cu zurückzuführen ist [103], sodass eine dünne Oxidschicht, die bei Cu kaum zu vermeiden ist, eine notwendige Voraussetzung für das Schichtwachstum sein könnte.

Tabelle 4.3: Elementverteilung einer EDX-Messung an einer TTF-TCNQ-SCMOL. Das Elementverhältnis von Cu:S:N beträgt 1:0,32:0,67.

Element	Massen%	Atom%
Cu	76,44 ± 4,36	50,31
S	12,28 ± 1,07	16,01
N	11,28 ± 4,97	33,68

Um nachzuweisen, dass sich die in der Lösung befindlichen Moleküle TTF-TCNQ bzw. TTF in die gewachsenen Schichten der TTF-TCNQ-SCMOLs bzw. TTF-SCMOLs einlagern, wurde eine Elementanalyse an diesen Schichten mithilfe von energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) durchgeführt. Zusätzlich zu den TTF-TCNQ-SCMOLs und TTF-SCMOLs wurden auch TCNQ-SCMOLs für eine Elementanalyse hergestellt und untersucht, um die erhaltenen Ergebnisse einzuordnen und zu vergleichen. TCNQ-SCMOLs waren dabei aus einem dünnen Kupferfilm auf Si-Substrat in einer TCNQ-Lösung (10 mg TCNQ gelöst in 20 ml Toluol) bei 60 °C gewachsene Schichten.

Allen EDX-Spektren der SCMOLs konnte entnommen werden, dass aufgrund des jeweils deutlich messbaren Si-Peaks die gesamte Schichtdicke der SCMOLs analysiert wurde und damit die gemittelten Elementverhältnisse der gesamten Schicht angegeben wurden. In der Analyse der in der Schicht befindlichen Elemente wurden nur die für die jeweiligen Moleküle charakteristischen Elemente berücksichtigt, welche Schwefel und Stickstoff für TTF-TCNQ, Schwefel für TTF und Stickstoff für TCNQ sind. Tabelle 4.3 zeigt die Elementverteilung von Cu:S:N einer EDX-Messung an einer TTF-TCNQ-SCMOL. Im EDX-Spektrum der Schicht konnten neben Kupfer wie erwartet Schwefel und Stickstoff nachgewiesen werden. Das Elementverhältnis von Cu:S:N betrug in der untersuchten SCMOL ungefähr 1:0,32:0,67. Die Elementverteilung von Cu:S einer EDX-Messung an einer TTF-SCMOL ist in Tabelle 4.4 dargestellt. Die EDX-Messung bestätigte das Vorhandensein von Schwefel in der Schicht und das Elementverhältnis von Cu:S betrug ungefähr 1:1,06. Tabelle 4.5 zeigt abschließend die Elementverteilung von Cu:N einer EDX-Messung an einer TCNQ-SCMOL. In der Schicht ließ sich der Stickstoff erwartungsgemäß nachweisen und das Elementverhältnis von Cu:N betrug in der untersuchten Schicht ungefähr 1:0,96.

Somit konnte für eine TTF-TCNQ-SCMOL, für eine TTF-SCMOL und für eine TCNQ-SCMOL eine metallorganische Zusammensetzung der Schicht nachgewiesen werden, wie sie qualitativ

Tabelle 4.4: Elementverteilung einer EDX-Messung an einer TTF-SCMOL. Das Elementverhältnis von Cu:S beträgt 1:1,06.

Element	Massen%	Atom%
Cu	65,25 ± 1,15	48,66
S	34,75 ± 1,15	51,34

Tabelle 4.5: Elementverteilung einer EDX-Messung an einer TCNQ-SCMOL. Das Elementverhältnis von Cu:N beträgt 1:0,96.

Element	Massen%	Atom%
Cu	82,46 ± 4,75	50,90
N	17,54 ± 4,75	49,10

zuvor auch für die SCMOLs basierend auf thiolterminierten Molekülen nachgewiesen wurde. Die Elementverteilung der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten TTF-TCNQ-SCMOL betrug 1:0,32:0,67 für das Verhältnis Cu:S:N, die der TTF-SCMOL 1:1,06 für das Verhältnis Cu:S und die der TCNQ-SCMOL 1:0,96 für das Verhältnis Cu:N. Aufgrund dieser Elementverhältnisse und der Demonstration des begrenzten Schichtdickenwachstums in Abhängigkeit der ursprünglichen Kupferschichtdicke sowie des Nachweises, dass auf Goldsubstraten kein SCMOL-Wachstum nachgewiesen werden konnte, sollte es sich bei den gewachsenen Schichten um SCMOLs handeln. Damit wurde im Rahmen dieser Arbeit die Materialklasse der SCMOLs um SCMOLs auf Basis von nicht thiolterminierten Molekülen erweitert.

4.4 Elektrische Leitfähigkeit der SCMOLs

4.4.1 Probenpräparation

Zur Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit einer TTF-TCNQ-SCMOL, einer TTF-SCMOL und einer TCNQ-SCMOL wurde ein Si-Substrat mit 1 nm Ti als Haftvermittler für eine Bodenelektrode bedampft. Die Bodenelektrode bestand aus einer dreilagigen Metallschicht mit einer Dicke von 70 nm. Zuerst wurden 10 nm Au, dann 50 nm Cu und nochmal 10 nm Au aufgedampft. Auf die Bodenelektrode wurden 10 nm Cu für das Wachstum einer TTF-TCNQ-SCMOL und das Wachstum einer TCNQ-SCMOL sowie 20 nm Cu für das Wachstum einer TTF-SCMOL aufgedampft. Im Anschluss wurde das bedampfte Si-Substrat entsprechend in eine TTF-TCNQ-Lösung, eine TTF-Lösung oder eine TCNQ-Lösung in einen 60 °C temperierten Trockenschrank für das SCMOL-Wachstum gelegt. Die SCMOL-bildenden Lösungen wurden frisch angesetzt und für eine TTF-TCNQ-Lösung wurden 7 mg TTF-TCNQ in 20 ml Toluol gelöst, für eine TTF-Lösung wurden 40 mg TTF in 40 ml Toluol gelöst und für eine TCNQ-Lösung wurden 10 mg TCNQ in 20 ml Toluol gelöst. Die Wachstumszeit (Zeit in Lösung) betrug für die TTF-TCNQ-SCMOL und für die TCNQ-SCMOL 48 h sowie für die TTF-SCMOL 193 h. Für die Messung der elektrischen Leitfähigkeit der SCMOLs wurde anschließend auf die SCMOL Deckelektroden durch eine Maske (TEM-Netzchen von der Firma Plano, das mit einem gelochten Kohlenstofffilm belegt ist) aufgedampft, sodass kleine Metallinseln mit einer Fläche einiger μm^2 entstanden. Für die Deckelektrode wurden erneut 10 nm Au, dann 50 nm Cu und nochmal 10 nm Au aufgedampft. Eine vereinfachte schematische Darstellung des Querschnitts einer auf diese Weise hergestellten Probe zur Untersuchung der elektrischen Eigenschaften einer SCMOL und die

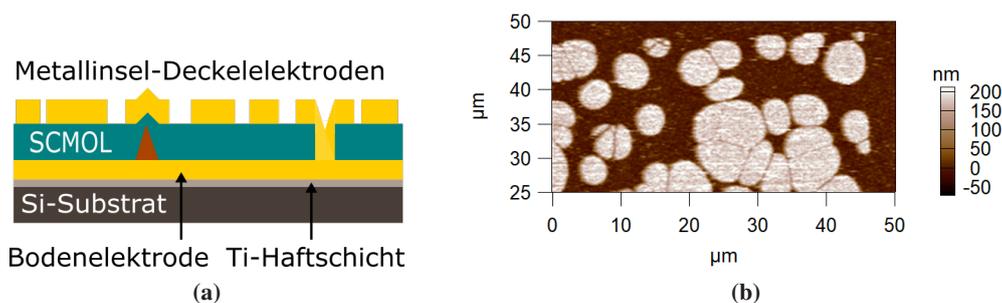


Abbildung 4.4: (a) Vereinfachte schematische Darstellung des Querschnitts einer Probe zur Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit einer SCMOL. Die metallorganische Schicht befindet sich zwischen einer Bodenelektrode und mikrostrukturierten Deckelelektroden in Form von Metallinseln. Durch die Deckelelektroden in Form von Metallinseln kann eine Verfälschung der elektrischen Leitfähigkeit der SCMOL durch Verunreinigungen oder Störstellen sowie Pinholes vermieden werden. (b) Topographie der Metallinsel-Deckelelektroden auf TTF-TCNQ-SCMOL in einem Scanbereich von $50 \times 25 \mu\text{m}^2$.

Topographie der Metallinsel-Deckelelektroden auf einer SCMOL sind in Abbildung 4.4 dargestellt.

Die mikrostrukturierten Deckelelektroden wurden hergestellt, um einen guten elektrischen Kontakt für die Untersuchung der elektrischen Eigenschaften der SCMOLs mit einem AFM zu gewährleisten, da der Radius der AFM-Spitze mit 10 nm sehr klein ist [104]. Des Weiteren konnte mithilfe der Metallinseln als Deckelelektroden ein globaler Kurzschluss zwischen Boden- und Deckelektrode durch Pinholes oder eine Verfälschung der elektrischen Leitfähigkeit der SCMOLs durch Verunreinigungen oder Störstellen vermieden werden.

4.4.2 Messmethode

Mithilfe der Rasterkraftmikroskopie (AFM, *atomic force microscopy*) wurden Strom-Spannungskennlinien der SCMOLs und Stromprofile der SCMOLs (durch die SCMOL fließender elektrischer Strom, der beim Abrastern gemessen wird) zur Berechnung der elektrischen Leitfähigkeit aufgenommen. Dazu wurde ein kommerzielles AFM (MFP3D, Asylum Research) genutzt. Der schematische Aufbau eines AFMs ist in Abbildung 4.5 dargestellt. Das AFM besteht aus einem Cantilever, an dem eine feine Spitze befestigt ist und mit dem Kräfte im Bereich kleiner als pN gemessen werden können [105]. Um diese Kräfte zu messen, wird die Spitze des Cantilevers in Kontakt mit der Oberfläche der zu untersuchenden Probe gebracht. Der Cantilever fungiert als Blattfeder und wird durch eine kleine auf ihn wirkende Kraft vorgespannt. Durch einen Piezoscanner wird die Probe in x- und y-Richtung Zeile für Zeile abgerastert, wobei die Auslenkung des Cantilevers konstant gehalten wird. Kommt es zu einer Änderung der Topographie, die über die Reflexion eines Laserstrahls von der Rückseite des Cantilevers in einer Viersegment-Photodiode registriert wird, steuert ein Regelkreis die Probenhöhe mithilfe eines Piezos nach. Aus dem Signal der Höhenvariation des Piezos wird die ortsabhängige Topographie der Probe generiert.

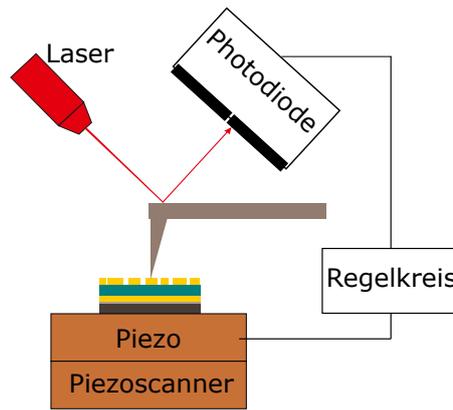


Abbildung 4.5: Nach [106]. Schematischer Aufbau eines Rasterkraftmikroskops (AFM, *atomic force microscopy*). Eine Probe wird durch einen Piezoscanner in x- und y-Richtung unter der Spitze des Cantilevers bewegt. Kommt es zu einer Auslenkung des Cantilevers, welche durch die Reflexion eines Laserstrahls von der Rückseite des Cantilevers in einer Viersegment-Photodiode registriert wird, passt ein Regelkreis die Probenhöhe durch einen Piezo an, sodass die Auslenkung des Cantilevers möglichst konstant gehalten wird. Aus dem Signal der Höhenvariation des Piezos wird die ortsabhängige Topographie generiert.

Zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit der SCMOLs wurde zunächst im Contact Mode ein Bild der Topographie der Metallinsel-Deckelelektroden auf SCMOL in einem definierten Scanbereich aufgenommen. Während des Abrasterns wurde zusätzlich eine Spannung zwischen der metallischen Spitze des Cantilevers und der Bodenelektrode angelegt, wie schematisch in Abbildung 4.6 dargestellt. Dabei lag die AFM-Spitze auf virtueller Masse. Da die Abrasterung im Contact Mode erfolgte, waren die Metallinsel-Deckelelektroden auf dem gleichen elektrischen Potential wie die metallische Spitze. Für die Untersuchungen wurde eine metallische Spitze aus Platin-Iridium (12PtIr400B-10, Rocky Mountain Nanotechnology) verwendet [104], nachdem Versuche mit metallbedampften Si-Cantilevern eine zu starke Abnutzung des Metalls auf der AFM-Spitze zeigten. Mithilfe des Probenhalters (Dual Gain ORCA, Asylum Research) konnte der fließende elektrische Strom zwischen Spitze bzw. Metallinsel-Deckelelektrode und Bodenelektrode im Bereich zwischen ungefähr 1 pA und 10 μ A mit einem Transimpedanzwandler gemessen werden. Dadurch wurde zusätzlich zur Topographie ein ortsabhängiges Stromprofilbild generiert.

Für die Messung der Strom-Spannungs-Kennlinien der SCMOLs wurden anschließend einzelne Metallinsel-Deckelelektroden im Scanbereich mithilfe der AFM-Software von Asylum Research

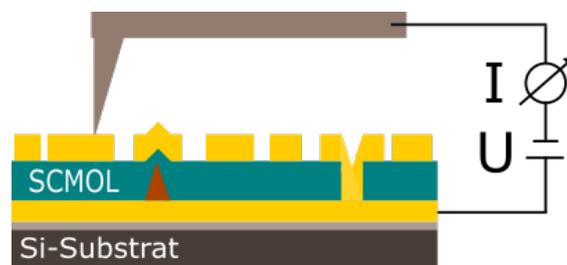


Abbildung 4.6: Schematische Darstellung des Messprinzips für die Aufnahme der Strom-Spannungs-Kennlinien und der Stromprofile zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit. Zwischen metallischer AFM-Spitze und der Bodenelektrode wird eine elektrische Spannung angelegt und der durch die SCMOL fließende elektrische Strom gemessen.

angefahren und die metallische Spitze des AFMs wurde mit einer Metallinsel-Deckelektrode in Kontakt gebracht. Für das Durchlaufen der Spannung wurde eine Spannungsamplitude, die Anzahl der zu durchlaufenden Zyklen und eine Frequenz für einen Zyklus vorgegeben. Die Datenpunkte wurden in einem Zeittakt von 0,5 ms aufgezeichnet. Aus der Strom-Spannungs-Kennlinie wurde anschließend unter Berücksichtigung der Fläche der Metallinsel-Deckelektrode und Dicke der gewachsenen SCMOL die elektrische Leitfähigkeit bestimmt.

Darüber hinaus wurde der gewählte Scanbereich mit unterschiedlich angelegten Spannungen zwischen AFM-Spitze und Bodenelektrode gescannt und der durch die SCMOL fließende elektrische Strom gemessen. Aus dem fließenden elektrischen Strom pro Fläche der Metallinsel-Deckelektrode, der angelegten elektrischen Spannung und der Dicke der gewachsenen SCMOL konnte erneut die elektrische Leitfähigkeit berechnet werden. Zur Aufnahme dieser Stromprofile wurde ein Setpoint von 1 V gewählt.

4.4.3 Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit

Elektrische Leitfähigkeit einer TTF-TCNQ-SCMOL

Für die Aufnahme der Strom-Spannungs-Kennlinien der TTF-TCNQ-SCMOL wurde ein Höhenprofil der Metallinsel-Deckelektroden auf TTF-TCNQ-SCMOL durch eine AFM-Messung erstellt. Abbildung 4.7 zeigt die Topographie der Metallinsel-Deckelektroden auf TTF-TCNQ-SCMOL in einem Scanbereich von $50 \times 25 \mu\text{m}^2$. Für die Messung der Strom-Spannungs-Kennlinien der TTF-TCNQ-SCMOL wurden nacheinander isolierte Metallinseln mit der Spitze des AFMs angefahren, in Kontakt gebracht und eine Strom-Spannungs-Kennlinie aufgenommen. Dazu wurde in der AFM-Software eine Spannungsamplitude angegeben, die den zu durchlaufenden Spannungsbereich kennzeichnete. Ein Durchlauf des Spannungsbereichs der Strom-Spannungs-Kennlinie erfolgte mit einer Frequenz von 1 Hz. Für die TTF-TCNQ-SCMOL

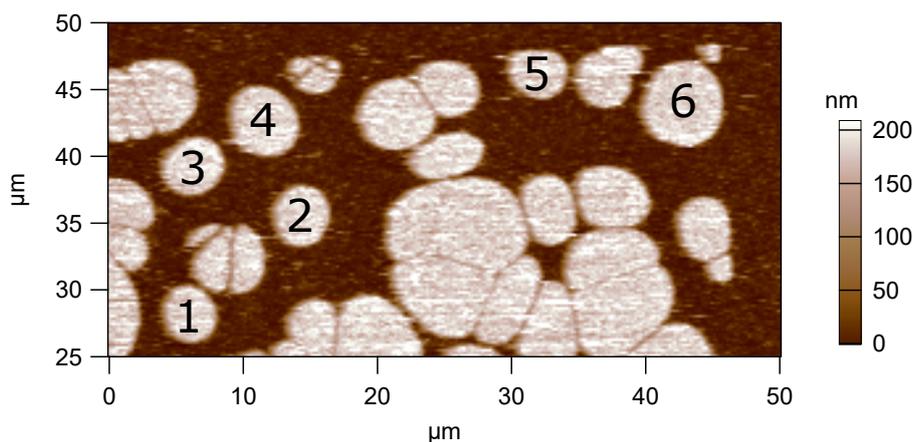


Abbildung 4.7: Topographie der Metallinsel-Deckelektroden auf TTF-TCNQ-SCMOL in einem Scanbereich von $50 \times 25 \mu\text{m}^2$. Die Strom-Spannungs-Kennlinien der TTF-TCNQ-SCMOL wurden an isolierten Metallinseln gemessen, gekennzeichnet mit den Zahlen eins bis sechs. Zusätzlich wurden von diesem Scanbereich Stromprofile für verschiedene Messspannungen aufgenommen.

wurden Strom-Spannungs-Kennlinien an sechs unterschiedlichen Metallinseln aufgenommen, die in der Abbildung der Topographie durch die Zahlen eins bis sechs auf den Metallinseln gekennzeichnet sind.

In Abbildung 4.8 sind die Strom-Spannungs-Kennlinien der TTF-TCNQ-SCMOL bezüglich der sechs Metallinseln dargestellt. Die sechs IV-Kennlinien der TTF-TCNQ-SCMOL zeigen jeweils einen nichtlinearen Verlauf und sind polungsunabhängig. Der elektrische Strom steigt bis zum maximal messbaren Strom von $\pm 10 \mu\text{A}$ mit größer werdender Spannung exponentiell an.

Die Berechnung der elektrischen Leitfähigkeit der TTF-TCNQ-SCMOL erfolgte auf Grundlage des IV-Verlaufs von Abbildung 4.8. Die elektrische Leitfähigkeit σ wird wie folgt bestimmt:

$$\sigma = \frac{I \cdot l}{U \cdot A}. \quad (4.3)$$

Dabei bezeichnet l die Dicke der gewachsenen SCMOL und A ist die Fläche der jeweiligen Metallinsel-Deckelektrode. Die Dicke l der SCMOL wurde mit dem AFM an einem manuell erstellten Kratzer in der SCMOL gemessen und um die Dicke der Bodenelektrode korrigiert. Die Dicke der TTF-TCNQ-SCMOL betrug ca. 200 nm. Die Fläche A der sechs Metallinsel-Deckelektroden wurde mithilfe der AFM-Software von Asylum Research ermittelt. Dazu wurde in dem Höhenprofil (siehe Abbildung 4.7) eine deckungsgleiche Maske mit den Metallinseln erstellt und durch die Software deren Fläche berechnet. Anschließend wurde nach Gleichung 4.3 die elektrische Leitfähigkeit der TTF-TCNQ-SCMOL berechnet. Die elektrische Leitfähigkeit der TTF-TCNQ-SCMOL in Abhängigkeit der Spannung bezüglich der sechs Metallinseln ist in

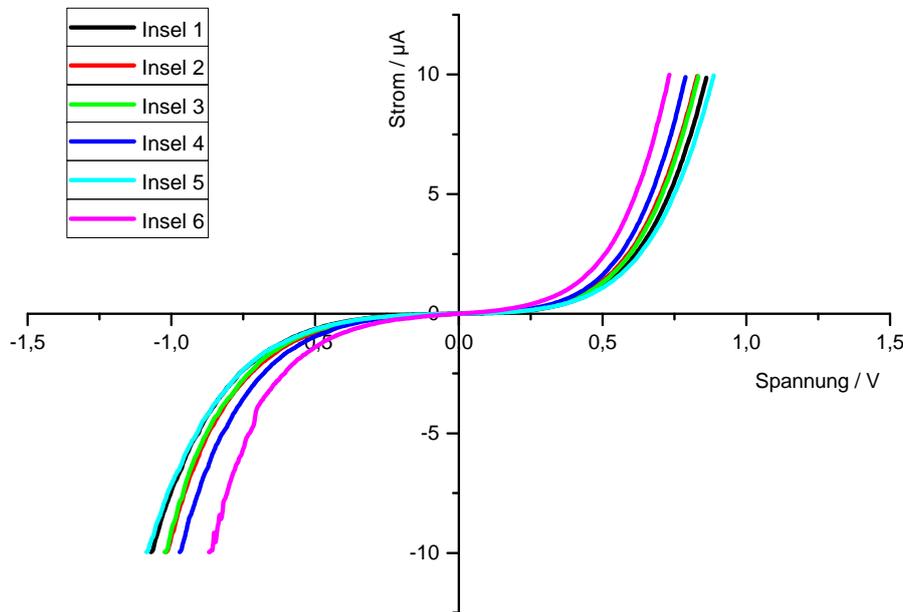


Abbildung 4.8: Strom-Spannungs-Kennlinien einer TTF-TCNQ-SCMOL, die über die Metallinseln eins bis sechs gemessen wurden. Die Strom-Spannungs-Kennlinien zeigen jeweils einen nichtlinearen Verlauf und sind polungsunabhängig.

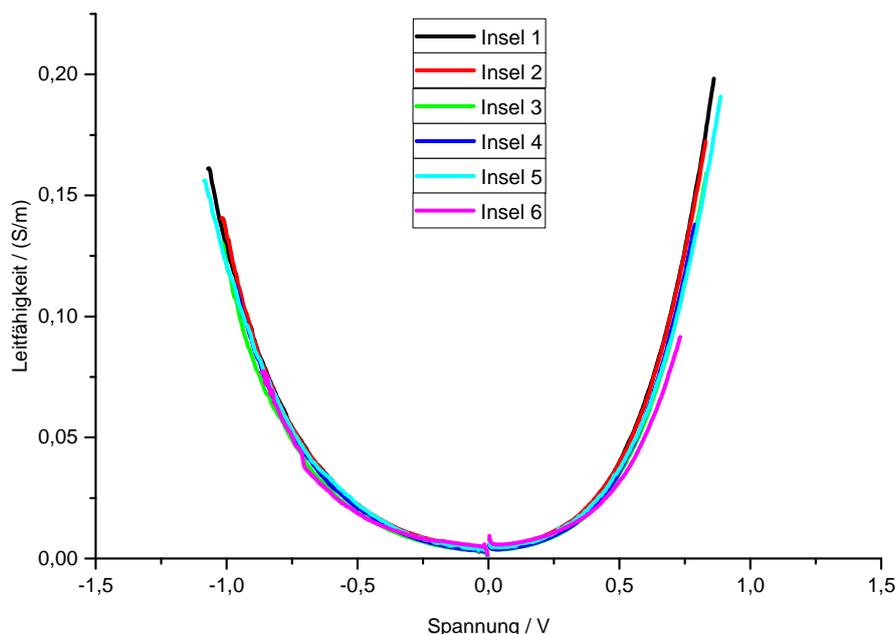
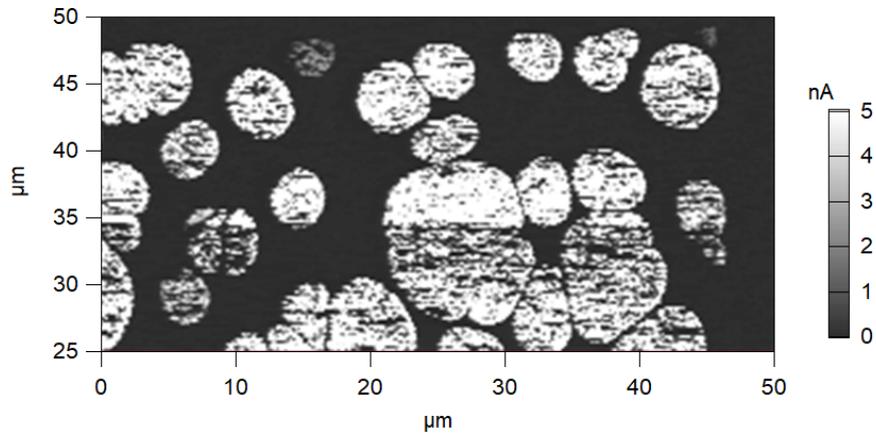


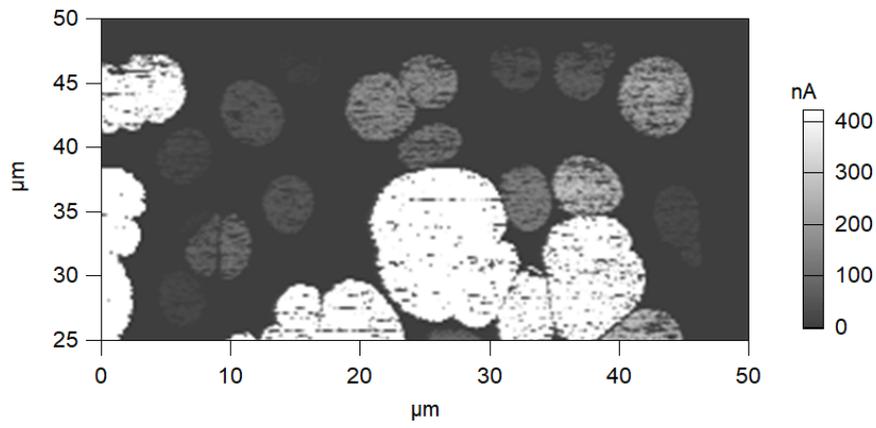
Abbildung 4.9: Elektrische Leitfähigkeit einer TTF-TCNQ-SCMOL, welche aus dem IV-Verlauf bezüglich der sechs Metallinseln, deren Flächen und der Dicke der TTF-TCNQ-SCMOL berechnet wurde. Die Leitfähigkeit einer TTF-TCNQ-SCMOL betrug bei einer Spannung von 0,86 V bis zu 200 mS/m.

Abbildung 4.9 dargestellt. Die elektrische Leitfähigkeit der TTF-TCNQ-SCMOL betrug bis zu 200 mS/m bei einer Spannung von 0,86 V.

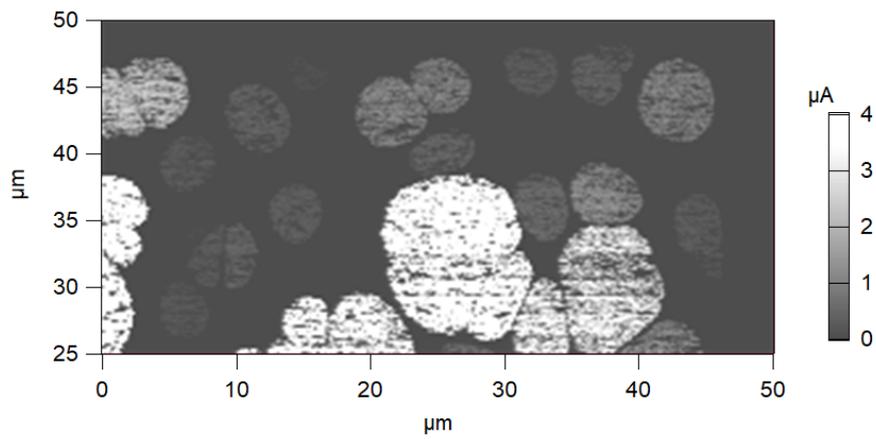
Zudem wurden Stromprofile der TTF-TCNQ-SCMOL in Abhängigkeit unterschiedlich angelegter Spannungen zwischen Bodenelektrode und AFM-Spitze aufgenommen. Die Stromprofile geben den durch die SCMOL fließenden elektrischen Strom Pixel für Pixel wieder. Hierfür wurde parallel zum Abrastern der Topographie der Metallinsel-Deckelektroden auf SCMOL eine Spannung zwischen Bodenelektrode und AFM-Spitze angelegt. Die ortsabhängigen Stromprofile der TTF-TCNQ-SCMOL in Abhängigkeit der angelegten Spannungen von 100 mV, 250 mV, 500 mV, 750 mV und 1000 mV sind in Abbildung 4.10 dargestellt. Die Stromprofile der TTF-TCNQ-SCMOL gleichen in der Darstellung ihrem Höhenprofil. Bei einem Stromprofil werden die einzelnen Pixel umso heller dargestellt, je größer der gemessene elektrische Strom ist. Dadurch sind die einzelnen Metallinseln auf der TTF-TCNQ-SCMOL deutlich erkennbar, da bei dem Kontakt der AFM-Spitze mit der Insel diese als Ganzes kontaktiert wird. Jedoch sind auch manche Pixel der Metallinselflächen dunkler dargestellt, sodass ein kleinerer elektrischer Strom im Vergleich zu den helleren Pixeln gemessen wurde. Dies sollte an einem schlechten Kontakt zwischen metallischer Spitze und Deckelektrode durch Verunreinigungen auf der Oberfläche der Probe liegen. Die Verunreinigung kann dabei an der Oberfläche der Elektrode haften oder von der Spitze kurzzeitig aufgesammelt werden und den elektrischen Strom verkleinern. Auf der SCMOL-Oberfläche wird im Vergleich zu den Metallinseln deutlich weniger Strom gemessen (im Mittel einige 100 pA bei 1 V), da die AFM-Spitze mit einem Radius von nur 10 nm recht klein ist [104].



(a) Messspannung von 100 mV



(b) Messspannung von 250 mV



(c) Messspannung von 500 mV

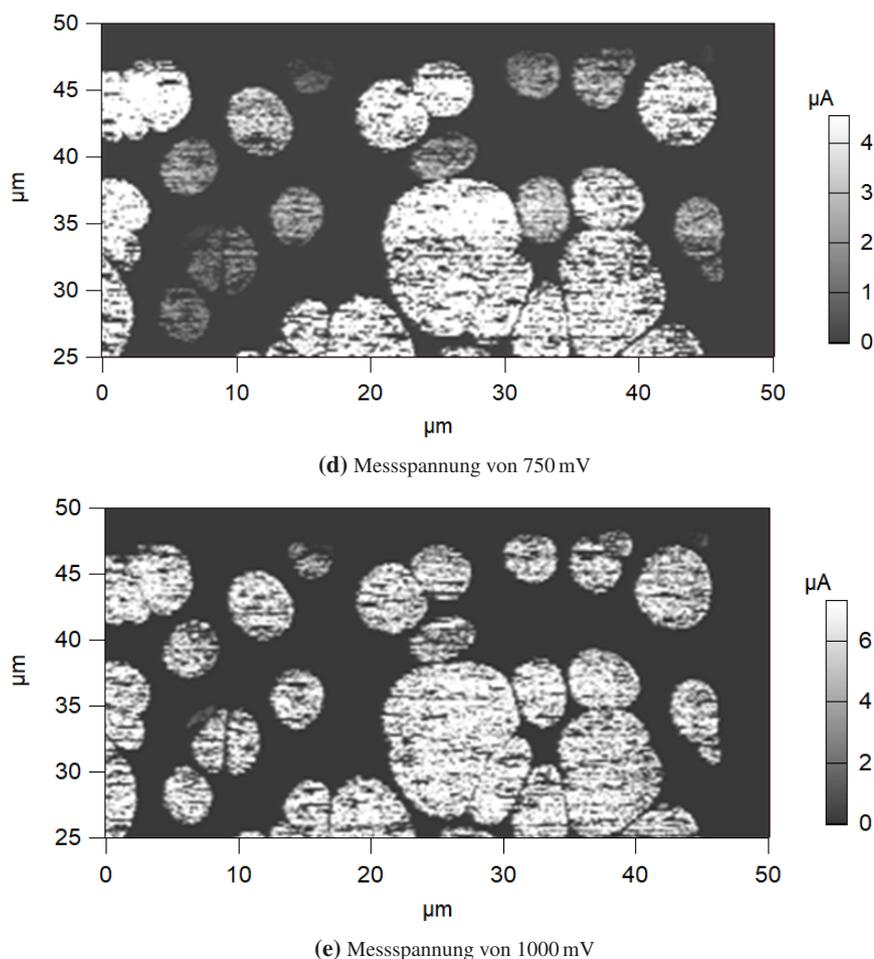


Abbildung 4.10: Stromprofile der TTF-TCNQ-SCMOL im Scanbereich von $50 \times 25 \mu\text{m}^2$ in Abhängigkeit der angelegten Spannung von 100 mV, 250 mV, 500 mV, 750 mV und 1000 mV. Das Stromprofil der TTF-TCNQ-SCMOL sieht seinem Höhenprofil von Abbildung 4.7 gleich. Der gemessene elektrische Strom ist umso höher, je heller die einzelnen Pixel dargestellt sind. Je größer die Inseln sind, umso mehr Strom fließt. Über die Fläche der Inseln und die Dicke der Schicht kann anschließend die spezifische Leitfähigkeit der SCMOL bestimmt werden.

Mithilfe der AFM-Software wurden aus den fünf ortsabhängigen Stromprofilen der Mittelwert des elektrischen Stroms pro Metallinsel und die Flächen der sechs gekennzeichneten Inseln berechnet. Dazu wurde in den fünf Höhenprofilen jeweils eine deckungsgleiche Maske mit den Metallinseln erstellt und in die zugehörigen Stromprofile kopiert. Die Maske wurde im Höhenprofil erstellt, da die Maske dort am präzisesten mit der Geometrie der Inseln übereinstimmt. Im Stromprofil wurde jeweils auf Grundlage dieser Maske durch die Software die Fläche der Metallinseln und deren Mittelwert des gemessenen elektrischen Stroms berechnet. Aufgrund von thermischen Drifts zwischen den einzelnen Scans mit dem AFM konnte für die Auswertung nicht die gleiche Maske verwendet werden. Dadurch wurden fünf leicht unterschiedliche Werte für die Fläche der jeweiligen Metallinsel ausgegeben, aus denen der Mittelwert je Metallinsel berechnet wurde. Abbildung 4.11 zeigt den durch die SCMOL fließenden elektrischen Strom in Abhängigkeit der Metallinselfläche für die unterschiedlichen Messspannungen. Die Abweichungen eines linearen Zusammenhangs zwischen dem elektrischen Strom und der Fläche, die vor allem bei den Daten für eine Messspannung von 250 mV und 1000 mV ersichtlich sind, lassen sich

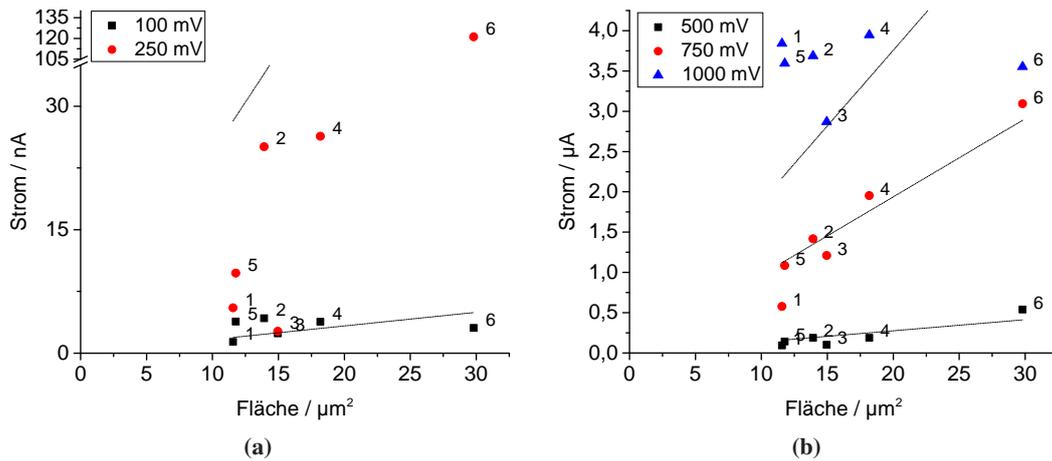


Abbildung 4.11: (a) Durch die TTF-TCNQ-SCMOL fließender elektrischer Strom in Abhängigkeit der Fläche der Metallinseln bei einer Messspannung von 100 mV und 250 mV sowie jeweils eine Ausgleichsgerade, die aus den jeweiligen Daten ermittelt wurde. (b) Durch die TTF-TCNQ-SCMOL fließender elektrischer Strom in Abhängigkeit der Fläche der Metallinseln bei einer Messspannung von 500 mV, 750 mV und 1000 mV sowie jeweils eine Ausgleichsgerade, die aus den jeweiligen Daten ermittelt wurde.

Tabelle 4.6: Berechnete elektrische Leitfähigkeit der TTF-TCNQ-SCMOL gemäß der Messung der Stromprofile bei einer Messspannung von 100 mV und 1000 mV.

Insel Nr.	Leitfähigkeit in mS/m bei 100 mV	Leitfähigkeit in mS/m bei 1000 mV
1	0,24	66,48
2	0,61	52,99
3	0,32	38,4
4	0,42	43,41
5	0,65	61,1
6	0,21	23,84

einerseits durch den inhomogenen Strom je Insel durch z. B. Verunreinigungen und andererseits, möglicherweise damit auch zusammenhängend, durch eine inhomogene Struktur der SCMOL erklären. Durch die Auswertung der Stromprofile konnte unter Berücksichtigung der Dicke der TTF-TCNQ-SCMOL von ca. 200 nm auch auf einem anderen Weg die elektrische Leitfähigkeit σ der TTF-TCNQ-SCMOL gemäß Gleichung 4.3 berechnet werden.

Tabelle 4.6 zeigt die elektrische Leitfähigkeit der TTF-TCNQ-SCMOL gemäß der Messung der Stromprofile beispielhaft bei einer Messspannung von 100 mV und 1000 mV. Die auf diesem Wege berechnete elektrische Leitfähigkeit der TTF-TCNQ-SCMOL beträgt bei einer Spannung von 1 V bis zu 66,48 mS/m. Eine Diskussion dieser Ergebnisse folgt in Kapitel 4.4.4.

Elektrische Leitfähigkeit einer TTF-SCMOL und einer TCNQ-SCMOL

Zur Vergleichbarkeit wurde die elektrische Leitfähigkeit zusätzlich von einer TTF-SCMOL und einer TCNQ-SCMOL untersucht. Für die Berechnung der elektrischen Leitfähigkeit der

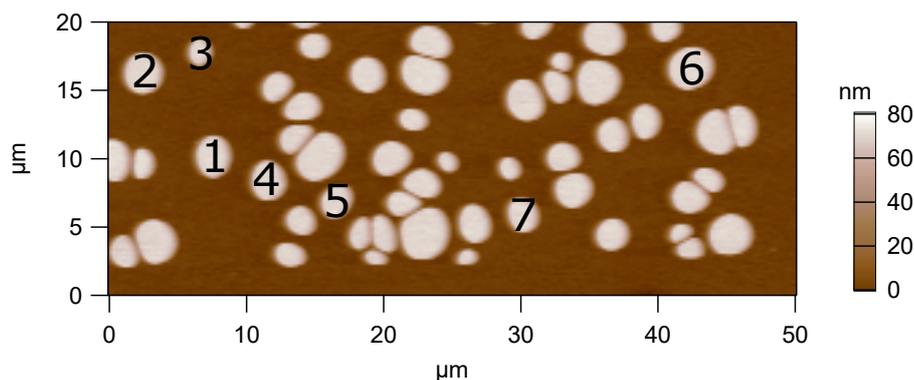


Abbildung 4.12: Topographie der Metallinsel-Deckelelektroden auf TTF-SCMOL in einem Scanbereich von $50 \times 20 \mu\text{m}^2$. Die Strom-Spannungs-Kennlinien der TTF-SCMOL wurden an isolierten Metallinseln gemessen, gekennzeichnet mit den Zahlen eins bis sieben. Zusätzlich wurden von diesem Scanbereich Stromprofile für verschiedene Messspannungen aufgenommen.

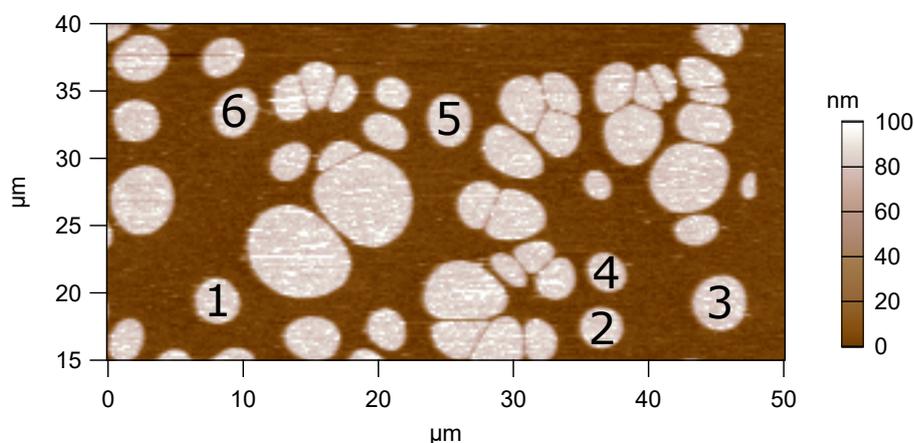


Abbildung 4.13: Topographie der Metallinsel-Deckelelektroden auf TCNQ-SCMOL in einem Scanbereich von $50 \times 25 \mu\text{m}^2$. Die Strom-Spannungs-Kennlinien der TCNQ-SCMOL wurden an isolierten Metallinseln gemessen, gekennzeichnet mit den Zahlen eins bis sechs. Zusätzlich wurden von diesem Scanbereich Stromprofile für verschiedene Messspannungen aufgenommen.

TTF-SCMOL bzw. TCNQ-SCMOL wurde eine analoge Vorgehensweise wie bei der Berechnung der elektrischen Leitfähigkeit der TTF-TCNQ-SCMOL gewählt. Es wurden Strom-Spannungs-Kennlinien der TTF-SCMOL bzw. TCNQ-SCMOL und Stromprofile der TTF-SCMOL bzw. TCNQ-SCMOL bei verschiedenen Messspannungen aufgenommen. Für die Aufzeichnung der Strom-Spannungs-Kennlinien der TTF-SCMOL bzw. TCNQ-SCMOL wurde zunächst die Topographie der Metallinsel-Deckelelektroden auf TTF-SCMOL bzw. TCNQ-SCMOL mit dem AFM bestimmt. Abbildung 4.12 bzw. 4.13 zeigt die Topographie der Metallinsel-Deckelelektroden auf TTF-SCMOL bzw. TCNQ-SCMOL in einem Scanbereich von $50 \times 20 \mu\text{m}^2$ bzw. $50 \times 25 \mu\text{m}^2$. Die Messung der IV-Charakteristik wurde jeweils an isolierten Metallinseln durchgeführt, die in der Abbildung der Topographie durch Nummerierung mit den Zahlen eins bis sieben bzw. sechs gekennzeichnet sind. Nachdem die AFM-Spitze mit einer Metallinsel in Kontakt gebracht wurde, konnte durch Angabe einer Spannungsamplitude, die den zu durchlaufenden Spannungsbereich kennzeichnete, die Strom-Spannungs-Kennlinie aufgenommen werden. Ein Durchlauf des Spannungsbereichs der Strom-Spannungs-Kennlinie erfolgte mit einer Frequenz von 1 Hz.

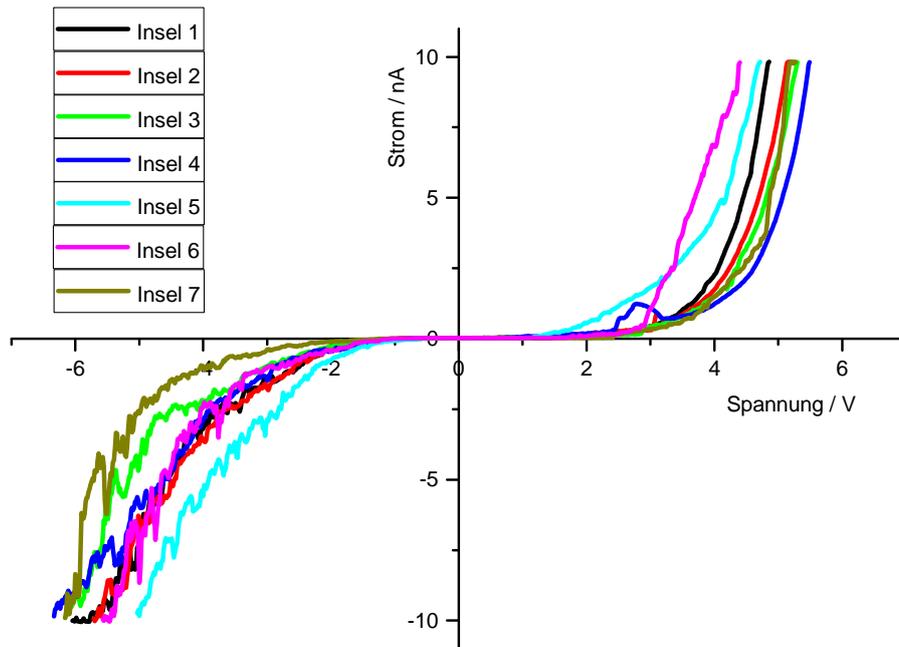


Abbildung 4.14: Strom-Spannungs-Kennlinien einer TTF-SCMOL, die über die Metallinseln eins bis sieben gemessen wurden. Die IV-Kennlinien sind jeweils nichtlinear und polungsunabhängig.

Die Strom-Spannungs-Kennlinien der TTF-SCMOL bzw. TCNQ-SCMOL bezüglich der sieben bzw. sechs Messpunkte auf den Metallinseln sind in Abbildung 4.14 bzw. 4.15 dargestellt. Die IV-Verläufe der TTF-SCMOL bzw. TCNQ-SCMOL zeigen qualitativ eine ähnliche IV-Charakteristik wie die der TTF-TCNQ-SCMOL. Die IV-Verläufe der TTF-SCMOL und der TCNQ-SCMOL sind jeweils nichtlinear und polungsunabhängig. Der elektrische Strom steigt für eine TTF-SCMOL bis zu einem Strom von ± 10 nA mit größer werdender Spannung exponentiell

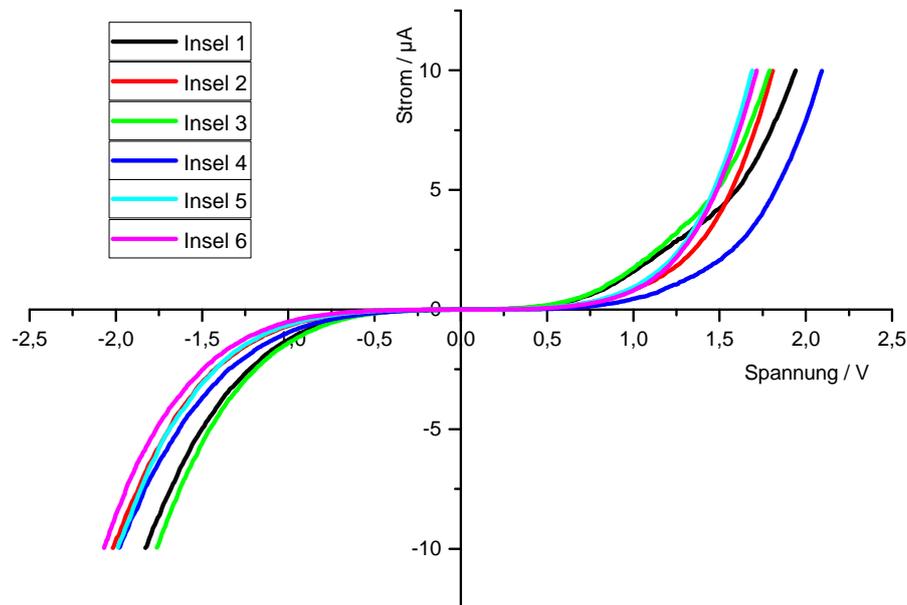


Abbildung 4.15: Strom-Spannungs-Kennlinien einer TCNQ-SCMOL, die über die Metallinseln eins bis sechs gemessen wurden. Die IV-Kennlinien sind jeweils nichtlinear und polungsunabhängig.

an. Bei einer TCNQ-SCMOL steigt der elektrische Strom bis zum maximal messbaren Strom von $\pm 10 \mu\text{A}$ mit größer werdender Spannung exponentiell an. Der maximal messbare Strom von $\pm 10 \mu\text{A}$ wird bei der TCNQ-SCMOL erst bei einer größeren Spannung erreicht als bei der TTF-TCNQ-SCMOL.

Die Berechnung der elektrischen Leitfähigkeit der TTF-SCMOL bzw. TCNQ-SCMOL erfolgte nach Gleichung 4.3 und auf Grundlage des IV-Verlaufs von Abbildung 4.14 bzw. 4.15. Die Dicke der TTF-SCMOL bzw. TCNQ-SCMOL wurde mit dem AFM an einem manuell erstellten Kratzer in der SCMOL gemessen und um die Dicke der Bodenelektrode korrigiert. Die Dicke der TTF-SCMOL bzw. TCNQ-SCMOL betrug ca. 160 nm bzw. ca. 50 nm. Die Fläche A der sieben bzw. sechs Metallinsel-Deckelektroden wurde mithilfe der AFM-Software ermittelt. Dazu wurde in dem Höhenprofil (siehe Abbildung 4.12 bzw. 4.13) eine deckungsgleiche Maske mit den Metallinseln erstellt und durch die Software deren Fläche berechnet. Die elektrische Leitfähigkeit der TTF-SCMOL bzw. der TCNQ-SCMOL in Abhängigkeit der Spannung bezüglich der sieben bzw. sechs Metallinseln ist in Abbildung 4.16 bzw. 4.17 dargestellt. Die elektrische Leitfähigkeit der TTF-SCMOL beträgt bei einer Spannung von 5,25 V bis zu 0,1 mS/m und die elektrische Leitfähigkeit der TCNQ-SCMOL beträgt bei einer Spannung von 1,85 V bis zu 40 mS/m.

Für die Erstellung der Stromprofile der TTF-SCMOL bzw. TCNQ-SCMOL wurden beim Abrastern der Topographie der Metallinsel-Deckelektroden auf SCMOL unterschiedliche Spannungen zwischen Bodenelektrode und AFM-Spitze angelegt. Die ortsabhängigen Stromprofile der Metallinseln auf TTF-SCMOL in Abhängigkeit der angelegten Spannungen von 100 mV, 500 mV, 1000 mV und 1500 mV sind in Abbildung 4.18 dargestellt. Die ortsabhängigen Stromprofile der Metallinseln auf TCNQ-SCMOL in Abhängigkeit der angelegten Spannungen von 200 mV, 500 mV, 800 mV, 1000 mV und 1200 mV sind in Abbildung 4.19 dargestellt. Die Stromprofile gleichen in der Darstellung jeweils ihrem Höhenprofil und die einzelnen Metallinseln sind deutlich erkennbar. In den Stromprofilen sind jedoch wie in den Stromprofilen der TTF-TCNQ-SCMOL dunklere Pixel auf den Metallinseln zu erkennen, welche durch Verunreinigungen auf der Oberfläche der Probe zu erklären sind. Auf der SCMOL-Oberfläche wird wegen der feinen AFM-Spitze erneut weniger Strom gemessen als auf den Metallinseln (für eine TCNQ-SCMOL im Mittel einige 10 pA bei 1 V im Vergleich zu ca. 50 nA bei 1 V und einer Inselfläche von ca. $3 \mu\text{m}^2$).

Der Mittelwert des elektrischen Stroms je Metallinsel und deren Flächen wurden mit der AFM-Software aus den vier bzw. fünf ortsabhängigen Stromprofilen für die sieben bzw. sechs Metallinseln berechnet. Mithilfe einer deckungsgleichen Maske für die Metallinseln basierend auf dem Höhenprofil wurden in den Stromprofilen jeweils die Fläche der Metallinseln eins bis sieben bzw. sechs und deren Mittelwert des elektrischen Stroms berechnet. Für die vier bzw. fünf Stromprofile wurden aufgrund thermischer Drifts zwischen den Scans verschiedene Masken benutzt, wodurch die Flächen der einzelnen Metallinseln leicht voneinander abweichen und die Mittelwerte der Flächen für die einzelnen Inseln berechnet wurden. Abbildung 4.20 bzw. 4.21 zeigt den durch die TTF-SCMOL bzw. TCNQ-SCMOL fließenden elektrischen Strom in Abhängigkeit der

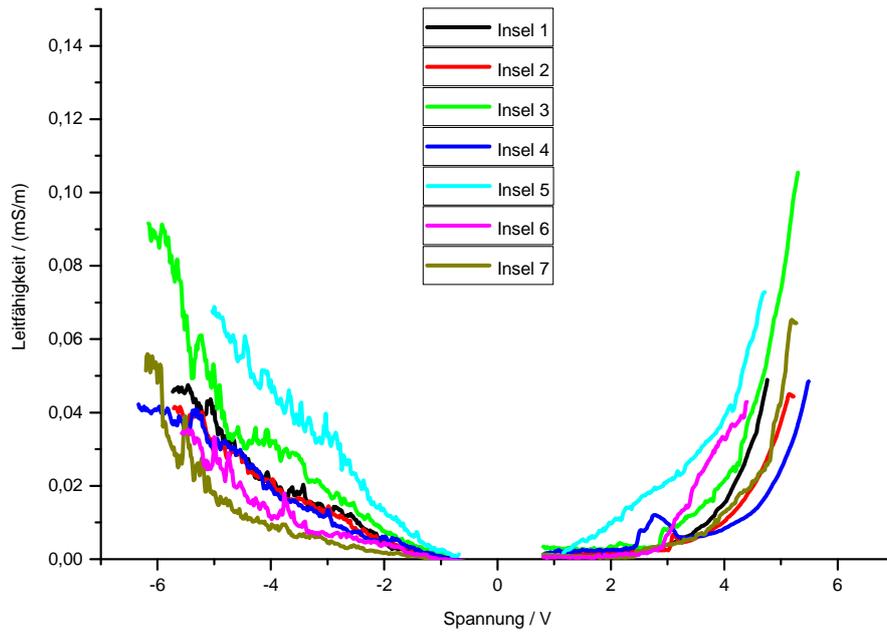


Abbildung 4.16: Elektrische Leitfähigkeit einer TTF-SCMOL, welche aus dem IV-Verlauf bezüglich der sieben Metallinseln, deren Flächen und der Dicke der TTF-SCMOL berechnet wurde. Die Leitfähigkeit einer TTF-SCMOL betrug bei einer Spannung von 5,25 V bis zu 0,1 mS/m.

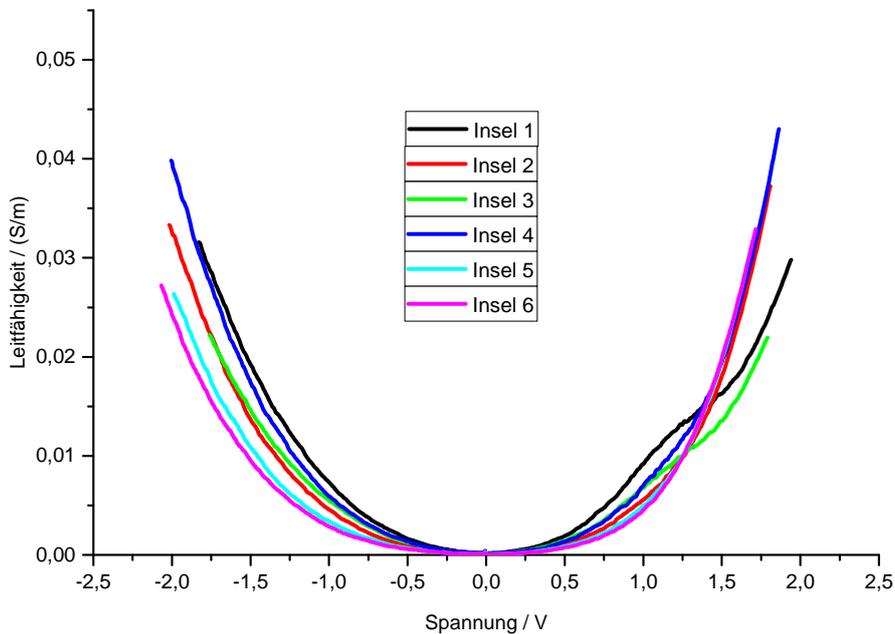


Abbildung 4.17: Elektrische Leitfähigkeit einer TCNQ-SCMOL, welche aus dem IV-Verlauf bezüglich der sechs Metallinseln, deren Flächen und der Dicke der TCNQ-SCMOL berechnet wurde. Die Leitfähigkeit einer TCNQ-SCMOL betrug bei einer Spannung von 1,85 V bis zu 40 mS/m.

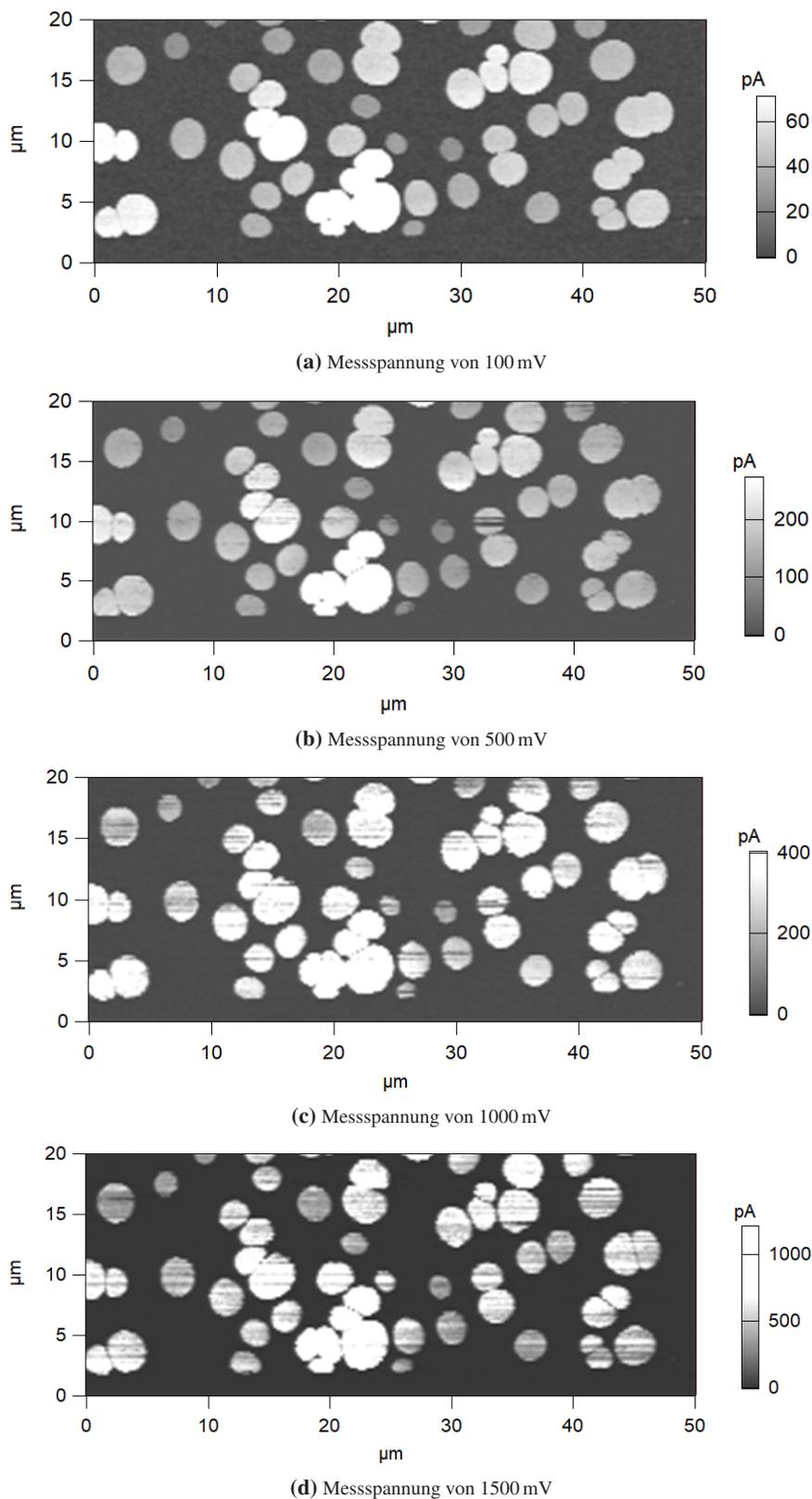
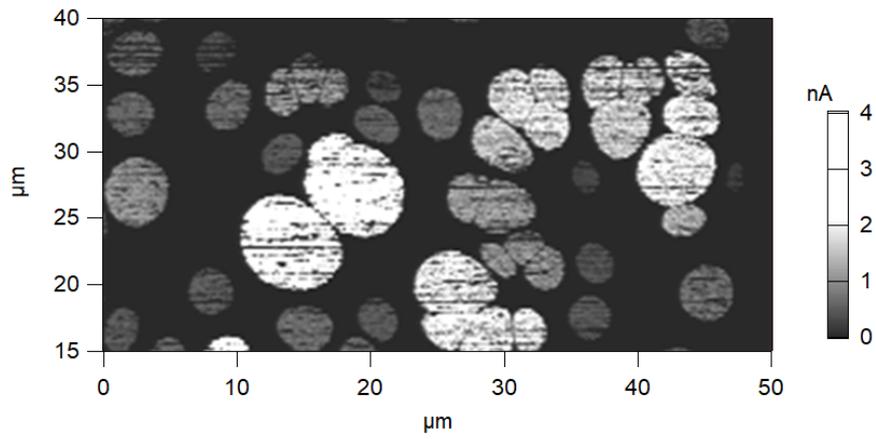
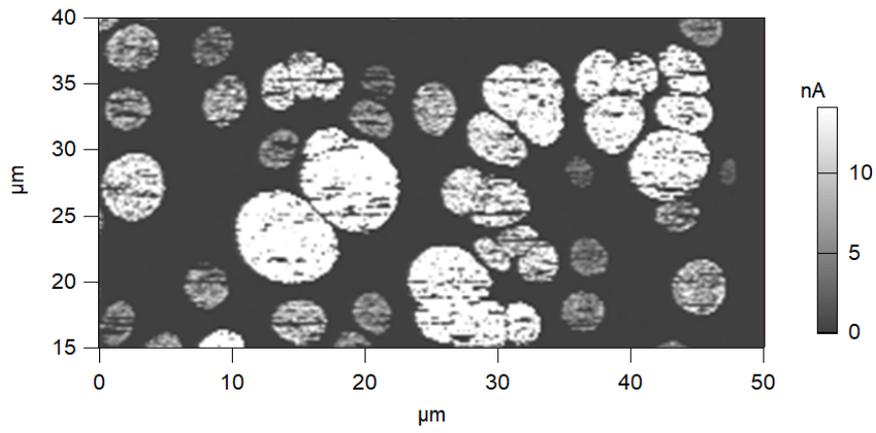


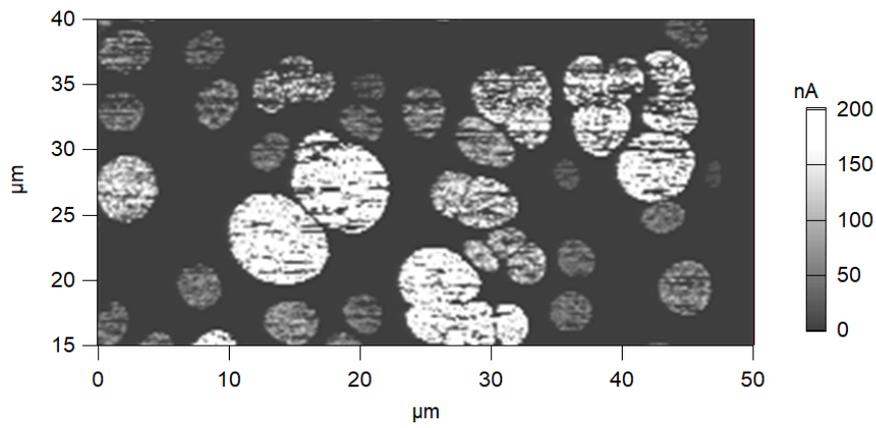
Abbildung 4.18: Stromprofile der TTF-SCMOL im Scanbereich von $50 \times 20 \mu\text{m}^2$ in Abhängigkeit der angelegten Spannung von 100 mV, 500 mV, 1000 mV und 1500 mV. Die Stromprofile der TTF-SCMOL sehen ihrem Höhenprofil von Abbildung 4.12 gleich. Der gemessene elektrische Strom ist umso höher, je heller die einzelnen Pixel dargestellt sind.



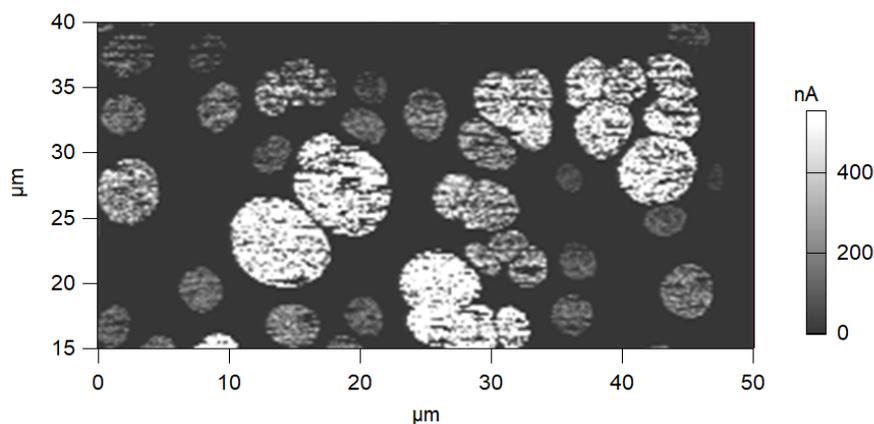
(a) Messspannung von 200 mV



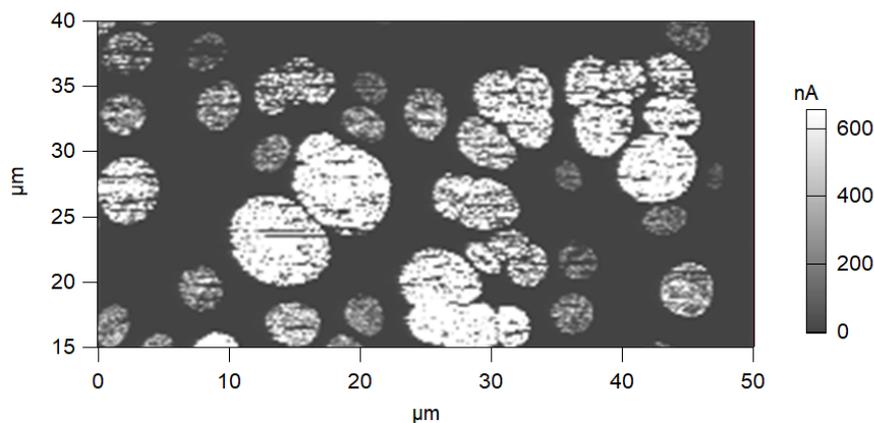
(b) Messspannung von 500 mV



(c) Messspannung von 800 mV



(d) Messspannung von 1000 mV



(e) Messspannung von 1200 mV

Abbildung 4.19: Stromprofile der TCNQ-SCMOL im Scanbereich von $50 \times 25 \mu\text{m}^2$ in Abhängigkeit der angelegten Spannung von 200 mV, 500 mV, 800 mV, 1000 mV und 1200 mV. Die Stromprofile der TCNQ-SCMOL sehen ihrem Höhenprofil von Abbildung 4.13 gleich. Der gemessene elektrische Strom ist umso höher, je heller die einzelnen Pixel dargestellt sind.

Fläche der Metallinseln. Die Abweichungen von einem linearen Zusammenhang zwischen dem elektrischen Strom und der Fläche lassen sich erneut durch den inhomogenen Strom je Insel erklären. Des Weiteren könnte auch eine inhomogene Struktur der SCMOL zu der Abweichung von einem linearen Zusammenhang beitragen. Durch die Auswertung der Stromprofile konnte unter Berücksichtigung der Dicke der TTF-SCMOL bzw. TCNQ-SCMOL von ca. 130 nm bzw. ca. 50 nm auch auf einem anderen Weg die elektrische Leitfähigkeit σ der TTF-SCMOL bzw. TCNQ-SCMOL gemäß Gleichung 4.3 berechnet werden.

Tabelle 4.7 bzw. 4.8 zeigt die elektrische Leitfähigkeit der TTF-SCMOL bzw. TCNQ-SCMOL gemäß der Messung der Stromprofile beispielhaft bei einer Messspannung von 100 mV und 1500 mV bzw. 200 mV und 1200 mV. Die auf diesem Weg berechnete elektrische Leitfähigkeit beträgt für eine TTF-SCMOL bis zu 0,013 mS/m bei einer Spannung von 1,5 V und für eine TCNQ-SCMOL bis zu 1,16 mS/m bei einer Spannung von 1,2 V. Eine Diskussion folgt anschließend in Kapitel 4.4.4.

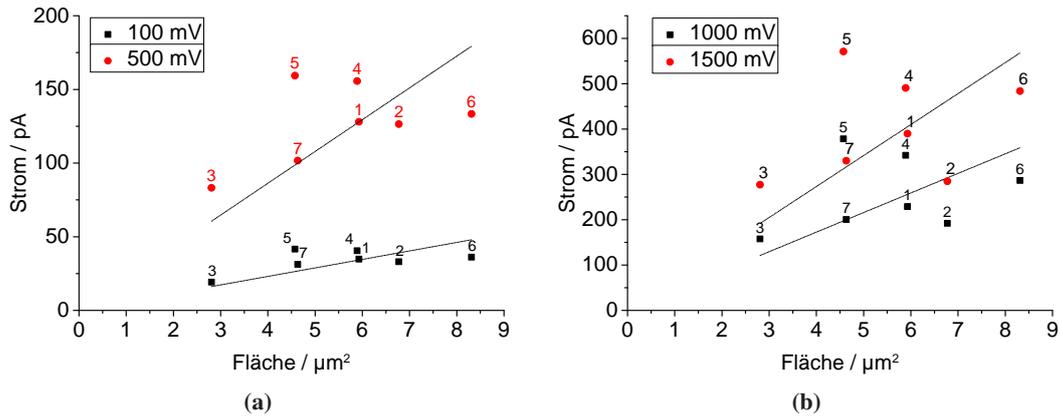


Abbildung 4.20: (a) Durch die TTF-SCMOL fließender elektrischer Strom in Abhängigkeit der Fläche der Metallinseln bei einer Spannung von 100 mV und 500 mV sowie jeweils eine Ausgleichsgerade, die aus den jeweiligen Daten ermittelt wurde. (b) Durch die TTF-SCMOL fließender elektrischer Strom in Abhängigkeit der Fläche der Metallinseln bei einer Spannung von 1000 mV und 1500 mV sowie jeweils eine Ausgleichsgerade, die aus den jeweiligen Daten ermittelt wurde.

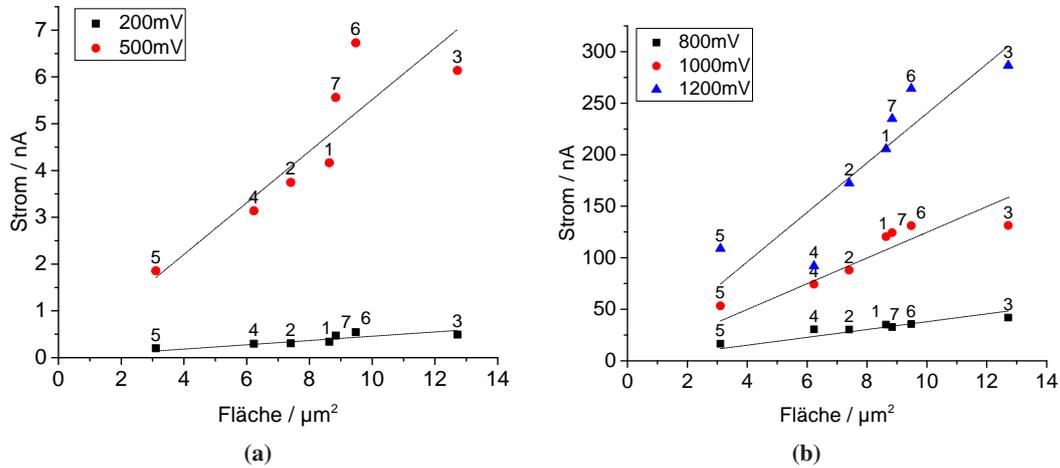


Abbildung 4.21: (a) Durch die TCNQ-SCMOL fließender elektrischer Strom in Abhängigkeit der Fläche der Metallinseln bei einer Spannung von 200 mV und 500 mV sowie jeweils eine Ausgleichsgerade, die aus den jeweiligen Daten ermittelt wurde. (b) Durch die TCNQ-SCMOL fließender elektrischer Strom in Abhängigkeit der Fläche der Metallinseln bei einer Spannung von 800 mV, 1000 mV und 1200 mV sowie jeweils eine Ausgleichsgerade, die aus den jeweiligen Daten ermittelt wurde.

Tabelle 4.7: Berechnete elektrische Leitfähigkeit der TTF-SCMOL gemäß der Messung der Stromprofile bei einer Messspannung von 100 mV und 1500 mV.

Insel Nr.	Leitfähigkeit in $\mu\text{S}/\text{m}$ bei 100 mV	Leitfähigkeit in $\mu\text{S}/\text{m}$ bei 1500 mV
1	9,22	6,98
2	7,62	4,54
3	10,65	10,25
4	10,71	9,01
5	13,94	13,77
6	6,93	6,39
7	10,47	7,76

Tabelle 4.8: Berechnete elektrische Leitfähigkeit der TCNQ-SCMOL gemäß der Messung der Stromprofile bei einer Messspannung von 200 mV und 1200 mV.

Insel Nr.	Leitfähigkeit in $\mu\text{S}/\text{m}$ bei 200 mV	Leitfähigkeit in mS/m bei 1200 mV
1	9,85	0,99
2	10,39	0,97
3	9,69	0,94
4	11,86	0,62
5	14,27	1,16
6	13,35	1,11

4.4.4 Diskussion

Leitfähigkeitsmessungen mit dem AFM bergen Gefahren, die bei der Interpretation der Ergebnisse berücksichtigt werden müssen. Die SCMOLs können Pinholes oder Verunreinigungen aufweisen, die zu einer inhomogenen Struktur der SCMOL führen. Deshalb sollten bei makroskopisch aufgedampften Deckelektroden höhere elektrische Ströme bzw. die Dichte der Pinholes gemessen werden. Durch eine Verkleinerung der Deckelektroden kann diese Fehlerquelle bei der Messung des elektrischen Stroms minimiert oder sogar ausgeschlossen werden. Im Allgemeinen kann aber auf die Deckelektroden nicht verzichtet werden, da aufgrund der geringen elektrischen Leitfähigkeit der SCMOLs bei der Messung ohne Deckelektroden bedeutend weniger Strom gemessen werden würde, da die AFM-Spitze nur einen Radius von 10 nm hat. Des Weiteren besteht die Möglichkeit, dass bei größeren Spannungen von mehreren Volt Löcher in die SCMOL gebrannt werden und damit ein Kurzschluss zwischen Boden- und Deckelektrode entsteht.

Die Strom-Spannungs-Kennlinien der TTF-TCNQ-SCMOL, TTF-SCMOL und TCNQ-SCMOL zeigen qualitativ die gleiche IV-Charakteristik, wie sie typischerweise bei Metall-Halbleiter-Metall-Konfigurationen beobachtet wird [107]. SCMOLs sind metallorganische Verbindungen, deren elektrische Leitfähigkeit hier zwischen einer Bodenelektrode und einer Metallinsel-Deckelektrode untersucht wurde. Somit ergibt sich eine Konfiguration, wie die der Metall-Halbleiter-Metall-Konfiguration in [107] und das IV-Verhalten kann durch einen Schottky-Kontakt erklärt werden. Für das Ladungstransfersalz TTF-TCNQ, welches sich in der Lücke zwischen zwei auf einem Substrat aufgetragenen Gold-Leiterbahnen befand, konnte ein ähnlicher IV-Verlauf beobachtet werden [108].

Bei der Aufnahme der Stromprofile der Deckelektroden auf SCMOL kann es durch eine Verunreinigung oder Rauigkeit der Probenoberfläche zu lokal schlechten Kontakten zwischen Spitze und Oberfläche kommen, die den elektrischen Strom reduzieren. Da die Messungen im Contact Mode durchgeführt werden, kann dies nur sehr begrenzt vermieden werden. Somit kann auch die Abweichung einzelner Datenpunkte von einem linearen Zusammenhang des elektrischen Stroms

pro Fläche erklärt werden. Des Weiteren könnte die SCMOL inhomogen (Dickenvariation) gewachsen sein, was wiederum zu einer Verfälschung des elektrischen Stroms führen könnte.

Die elektrische Leitfähigkeit der TTF-TCNQ-SCMOL, TTF-SCMOL und TCNQ-SCMOL wurde auf zwei verschiedenen Wegen berechnet. Einmal wurde die elektrische Leitfähigkeit aus der Messung des IV-Verlaufs (bei einem statischen Kontakt der AFM-Spitze mit einer Insel) und einmal aus der Messung von Stromprofilen bestimmt. Die Berechnung der elektrischen Leitfähigkeit aus der Messung des IV-Verlaufs sollte einen genaueren Wert im Vergleich zur Berechnung aus der Messung der Stromprofile wegen der Verfälschung des gemessenen Stroms beim Abrastern liefern. Die elektrische Leitfähigkeit, die aus einem IV-Verlauf berechnet wurde, ist für die TTF-TCNQ-SCMOL, TTF-SCMOL und TCNQ-SCMOL jeweils höher im Vergleich zur elektrischen Leitfähigkeit, die gemäß der Stromprofile berechnet wurde. Beim Abrastern der Probe mit der AFM-Spitze gibt es aufgrund der Rauigkeit der SCMOL und somit auch der Rauigkeit der aufgedampften Metallelektroden zwangsläufig Momente ohne Kontakt. Das führt im Mittel zu geringeren Stromstärken. Durch Erhöhen der Kraft kann dies zwar etwas verbessert werden, aber dann wird die Probe zu stark belastet und das Metall verschleppt. Deshalb wurde diese Methode hauptsächlich dafür verwendet die lineare Skalierung des Stroms mit der Inselnfläche zu überprüfen. Fährt man anschließend an eine vorher bestimmte Insel, die aufgrund ihrer Leitfähigkeit keine Pinholes und keinen Kontakt zu anderen Inseln aufweist, kann man anschließend dort eine IV-Messung durchführen. Die so bestimmte Leitfähigkeit von einer TTF-TCNQ-SCMOL beträgt bei einer Spannung von 0,86 V bis zu 200 mS/m, von einer TTF-SCMOL bei einer Spannung von 5,25 V bis zu 0,1 mS/m und von einer TCNQ-SCMOL bei einer Spannung von 1,85 V bis zu 40 mS/m. Zur Einordnung dieser Werte wurde die Leitfähigkeit der SCMOLs mit der Leitfähigkeit von metallorganischen Gerüsten (MOFs, metal-organic frameworks), die aus organischen Molekülen zwischen anorganischen Baueinheiten aufgebaut sind, verglichen. In der Literatur wurden keine auf TTF-TCNQ basierende MOFs gefunden. Es existieren aber MOFs basierend auf dem Donator-Akzeptor-Prinzip, deren elektrische Leitfähigkeit bis zu 1 S/m betragen [109, 110]. Für ein Cd₂(TTFTB)-MOF, das auf TTF basiert, wurde die elektrische Leitfähigkeit in der Literatur mit bis zu 29 mS/m angegeben [95, 96]. Die elektrische Leitfähigkeit für TCNQ-basierte MOFs wird mit bis zu 1 S/m für einen Cu(TCNQ)-MOF angegeben [97, 98]. Dabei wurde diese Leitfähigkeit auf Basis einer Ausgleichsgeraden bestimmt, die aus den Daten eines IV-Verlauf im Spannungsbereich zwischen 4 V und 7 V ermittelt wurde. Somit erscheinen die erhaltenen Werte der elektrischen Leitfähigkeit der SCMOLs plausibel und es wurden erstmals leitfähige SCMOLs hergestellt und elektrisch charakterisiert.

4.5 SCMOL-Bildung an Cu-Punktkontakten des atomaren Transistors

Dieses Unterkapitel handelt vom Abbau von Cu-Punktkontakten durch die Bildung einer metallorganischen Schicht an deren Oberflächen. Durch die Bildung der SCMOL wird sukzessive

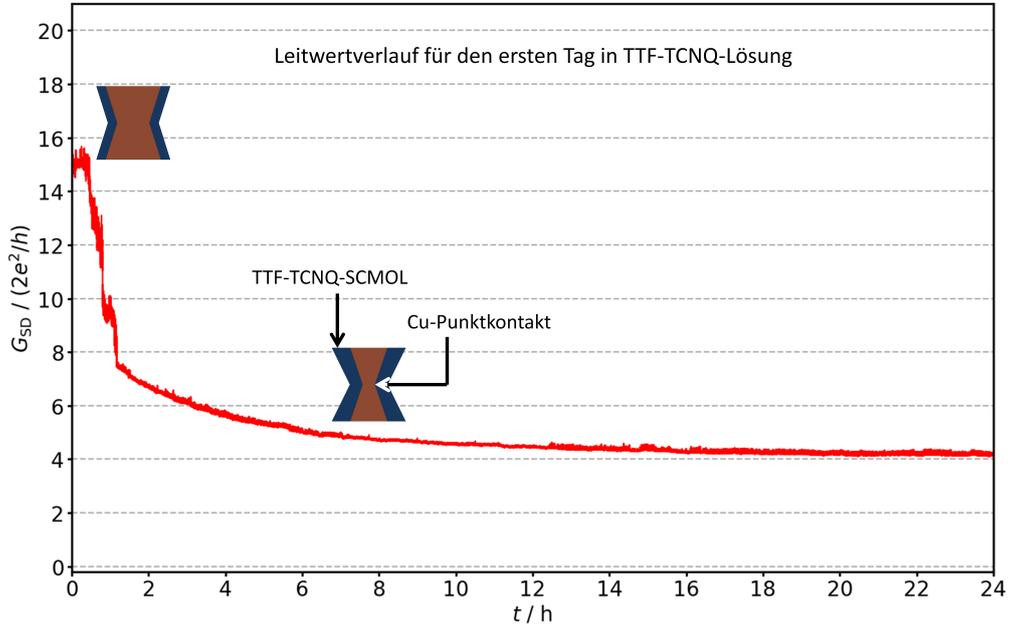
das Metall abgebaut und in die metallorganische Schicht eingebaut. Der sich dadurch verjüngende Metallkanal wird dabei schließlich unterbrochen und es verbleibt die gewachsene SCMOL mit ihrer sehr viel geringeren Leitfähigkeit. Es sollte unter anderem geprüft werden, ob sich das Wachstum zu beliebigen Zeiten stoppen lässt, um so einen Punktkontakt langfristig konservieren zu können. Auf diese Weise wurden Cu-Punktkontakte des atomaren Transistors durch eine SCMOL-Bildung am Kontakt chemisch verändert, was durch die Änderung des zeitlichen Leitwertverlaufs des Cu-Punktkontakts mit einem definierten Startleitwert, der sich in einer SCMOL-bildenden Lösung befand, gemessen wurde. Es wurde wie erwartet während des Wachstums durch die Leitwertmessung eine Abnahme des Punktkontakt-Leitwerts beobachtet. Damit stellt der Punktkontakt ein Sensor für die SCMOL-Bildung mit atomarer Auflösung im Punktkontaktbereich dar. Durch Herausnahme der bewachsenen Konfiguration aus dem Fluid konnte ein Cu-Punktkontakt durch eine TTF-TCNQ-SCMOL-Bildung am Kontakt außerhalb der elektrochemischen Umgebung an Luft (bei Raumtemperatur, Normaldruck, etc.) konserviert werden. Dabei zeigte der Punktkontakt über Stunden einen stabilen Leitwert von etwa $1,2 G_0$, der in den darauffolgenden 33 d bis zum Abbruch des Experiments auf etwa $0,6 G_0$ abfiel.

Für die Untersuchung des Einflusses einer SCMOL-bildenden Lösung auf den Leitwert des Punktkontakts wurde zunächst ein Cu-Punktkontakt elektrochemisch hergestellt. Der Ablauf der elektrochemischen Herstellung bis zum Start der Untersuchung des Einflusses der SCMOL-bildenden Lösung auf den Leitwert des Cu-Punktkontakts ist im Anhang in Kapitel A.4 beschrieben.

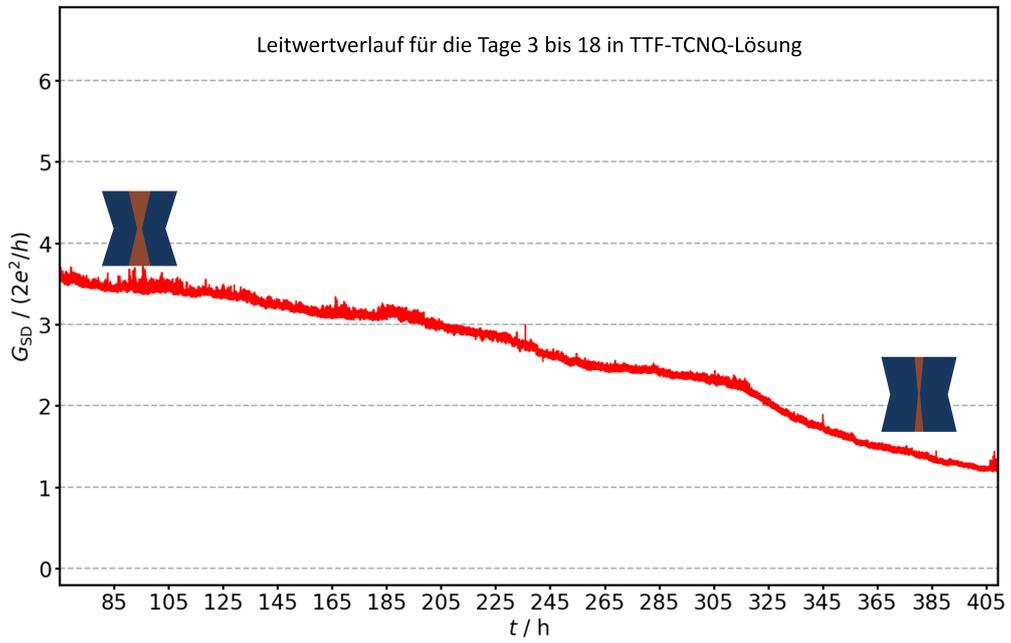
Einfluss einer TTF-TCNQ-Lösung auf den Leitwert eines Cu-Punktkontakts

In Abbildung 4.22 (a) und (b) ist ein typischer zeitlicher Leitwertverlauf eines Cu-Punktkontakts in TTF-TCNQ-Lösung dargestellt. Der Leitwertverlauf der ersten 24 h des Punktkontakts in TTF-TCNQ-Lösung zeigt Abbildung 4.22 (a). Nachdem der Punktkontakt in die SCMOL-bildende Lösung eingetaucht wurde, war der Leitwert hier ungefähr bei $15 G_0$. Innerhalb der ersten 1,5 h in der SCMOL-bildenden Lösung fiel der Leitwert des Punktkontakts von ca. $15 G_0$ auf ca. $7 G_0$. Im weiteren zeitlichen Verlauf der ersten 24 h des Punktkontakts in TTF-TCNQ-Lösung nahm der Leitwert im Vergleich zum Beginn langsamer ab und fiel um ca. $3 G_0$ auf ca. $4 G_0$ ab. Den weiteren zeitlichen Leitwertverlauf des Cu-Punktkontakts in TTF-TCNQ-Lösung (ab dem ca. dritten bis zum 18. Tag) zeigt Abbildung 4.22 (b). Während dieser 16 d fiel der Leitwert kontinuierlich von ca. $3,6 G_0$ auf ca. $1,2 G_0$ ab. Zwischen dem zweiten und dritten Tag war die Datenaufnahme der Leitwertmessung für ca. 39,5 h unterbrochen, jedoch war der Cu-Punktkontakt weiterhin in TTF-TCNQ-Lösung.

Am 18. Tag wurde der Cu-Punktkontakt bei einem Leitwert von ca. $1,2 G_0$ bei fortlaufender Leitwertmessung aus der TTF-TCNQ-Lösung herausgenommen und in einem mit Toluol befüllten Becherglas gespült, um die Konzentration der organischen Moleküle auf der Probe stark zu verringern. Im Anschluss wurde die Messung des Punktkontakt-Leitwerts außerhalb der elektrochemischen Umgebung an Luft (bei Raumtemperatur, Normaldruck, etc.) fortgeführt. Ein Leitwert



(a)



(b)

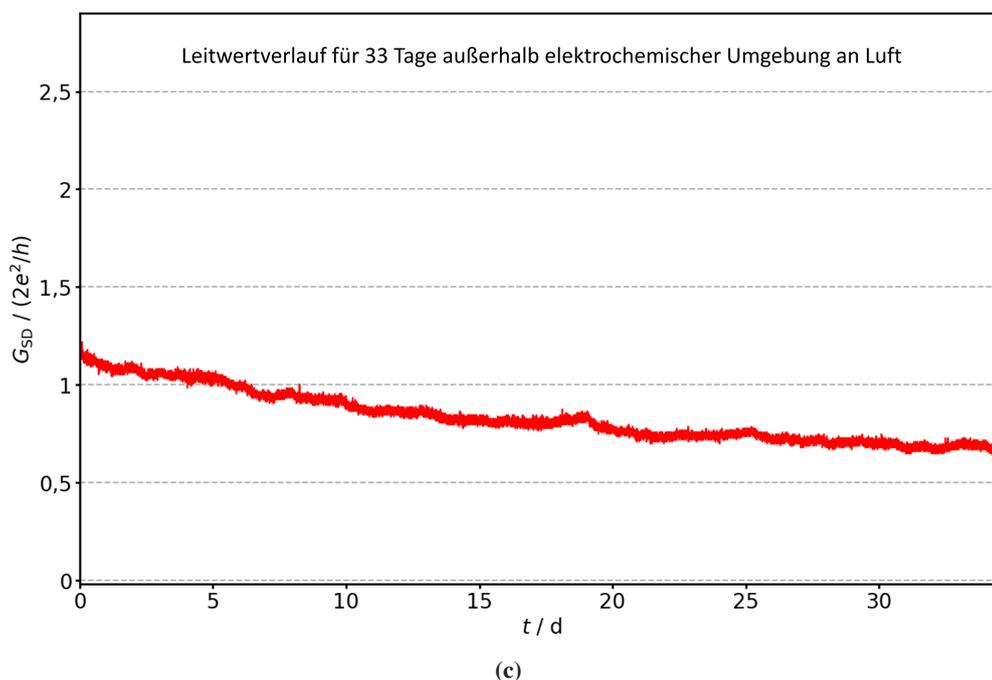


Abbildung 4.22: Zeitlicher Leitwertverlauf eines Cu-Punktkontakts in TTF-TCNQ-Lösung und des konservierten Punktkontakts an Luft. Im zeitlichen Leitwertverlauf sind für einzelne Zeitbereiche schematische Modelle möglicher Kontaktgeometrien dargestellt. Die schematischen Modelle sind nicht maßstäblich, da der Zuwachs der SCMOL etwa 28-fach höher ist als der Abbau der Metallschicht. (a) Zeitlicher Leitwertverlauf des Cu-Punktkontakts für die ersten 24 h in TTF-TCNQ-Lösung. (b) Zeitlicher Leitwertverlauf des Cu-Punktkontakts ab dem ca. dritten bis zum 18. Tag in TTF-TCNQ-Lösung. (c) Zeitlicher Leitwertverlauf des konservierten Cu-Punktkontakts für 33 d außerhalb einer elektrochemischen Umgebung an Luft.

von ca. $1,2 G_0$ entspricht bei einer Messspannung von $-12,9$ mV, welche zwischen Source und Drain angelegt war, einem elektrischen Strom von ca. $1,2 \mu\text{A}$. Abbildung 4.22 (c) zeigt den zeitlichen Leitwertverlauf des Cu-Punktkontakts für 33 d außerhalb der elektrochemischen Umgebung an Luft. Zur Vereinfachung der Darstellung wurde nur jeder 1000. Datenpunkt abgebildet. Durch das Spülen des Cu-Punktkontakts in Toluol wurde keine Leitwertänderung beobachtet. Auch an Luft konnte zu Beginn keine abrupte Leitwertänderung beobachtet werden. Im Verlauf der 33 d fiel der Leitwert kontinuierlich von ca. $1,2 G_0$ ab und erreichte aber selbst nach 33 d noch einen Wert oberhalb von $0,6 G_0$. Somit gelang es, einen Punktkontakt über einen Monat außerhalb einer elektrochemischen Umgebung an Luft zu erhalten.

Im Anschluss wurde eine 4-Punkt-Messung am konservierten Cu-Punktkontakt durchgeführt, dessen Ergebnis in Abbildung 4.23 dargestellt ist. Die Strom-Spannungs-Abhängigkeit zeigt einen linearen Zusammenhang und lässt deshalb auf einen metallischen Charakter schließen. Die Ausgleichsgerade liefert für den Widerstand einen Wert von ca. $24,8 \text{ k}\Omega$. Auf Grundlage dieses Ergebnisses lässt sich die Abnahme des Leitwerts durch einen kleiner werdenden minimalen Kontaktquerschnitt des Cu-Punktkontakts durch eine SCMOL-Bildung am Punktkontakt erklären. Dieser Interpretation folgend sind in den beiden Abbildungen 4.22 (a) und (b) zusätzlich zum zeitlichen Leitwertverlauf schematische Modelle möglicher Kontaktgeometrien zu einzelnen Zeitbereichen des Leitwertverlaufs dargestellt. Die Kupferatome des Punktkontakts sollten

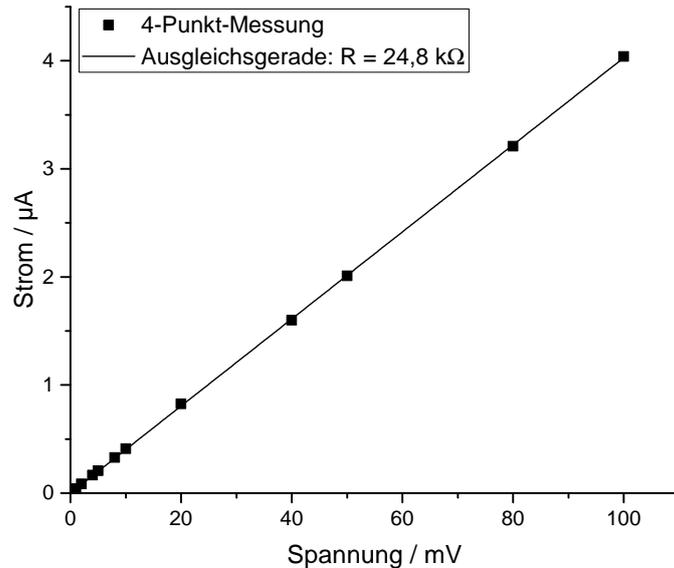


Abbildung 4.23: 4-Punkt-Messung am konservierten Cu-Punktkontakt. Es ist ein linearer Zusammenhang zwischen der Spannung und dem Strom zu erkennen. Der Widerstand beträgt ca. $24,8 \text{ k}\Omega$, was einem Leitwert von etwa $0,5 G_0$ entspricht. Die SCMOL selbst sollte nur minimal zum Leitwert beitragen, da in Kapitel 4.4.3 gezeigt wurde, dass ihre elektrische Leitfähigkeit bis 100 mV weniger als $0,01 \text{ S/m}$ beträgt und daraus ein parallel geschalteter Widerstand von ca. $18,3 \text{ M}\Omega$ resultiert. Zur Berechnung des Widerstands wurde eine 25 nm dicke TTF-TCNQ-SCMOL um den metallischen Kontakt für die Abschätzung der Fläche und die Gitterkonstante von Kupfer [111] für die Abschätzung der Länge angenommen.

zunehmend in eine sich bildende SCMOL-Hülle eingebaut werden, was zu einer Verkleinerung des minimalen Kontaktquerschnitts des Cu-Punktkontakts führt. Die sich bildende SCMOL-Hülle sollte mit der Zeit dicker werden, was eine mechanisch stabilisierende Wirkung auf den Punktkontakt haben könnte und für eine Konservierung des Cu-Punktkontakts verantwortlich sein sollte. Die inneren Atome des Kontakts könnten dabei in einer äußerst stabilen Konfiguration vorliegen, weshalb eine weitere SCMOL-Bildung nicht möglich ist. Es könnte auch sein, dass beim Punktkontakt, der typischerweise eine sanduhrartige Struktur aufweist, ein Weiterwachsen der SCMOL erschwert wird, da durch die Volumenzunahme eine Verdichtung der SCMOL stattfindet. Auf diese Weise wäre der langsamer werdende Abfall des Leitwerts mit zunehmender Zeitdauer erklärbar. Diese Interpretation wird auch unterstützt durch die experimentellen Beobachtungen von B. Riedel [70], die bei Kupferkugeln mit einem Durchmesser zwischen 200 nm und $11 \mu\text{m}$ nach einer SCMOL-Bildung an der Oberfläche der Kugeln ein ins Stocken geratenes Wachstum und schließlich einen verbleibenden Kupferkern beobachtete. Die Interpretation, dass das Wachstum an gekrümmten Oberflächen zu einer Verdichtung der SCMOL und somit zu einer Diffusionssperre für weitere Moleküle wird, könnte auch hier zutreffen.

Alternativ könnte sich auch durch die Bildung der TTF-TCNQ-SCMOL ein leitfähiges metallorganisches System gebildet haben. Dabei hätte diese metallorganische Verbindung eine lineare Strom-Spannungs-Charakteristik. Diese Interpretation ist aber eher unwahrscheinlich, da die gemessene Leitfähigkeit für eine TTF-TCNQ-SCMOL (siehe Kapitel 4.4.3) eine wesentlich geringere Leitfähigkeit aufweisen sollte als die Gemessene in Abbildung 4.23.

Einfluss einer TTF-Lösung auf den Leitwert eines Cu-Punktkontakts

Ein typischer zeitlicher Leitwertverlauf eines Cu-Punktkontakts in TTF-Lösung ist in Abbildung 4.24 in einem 100 min großen Zeitbereich dargestellt. Der Punktkontakt-Leitwert betrug nach dem Eintauchen in die SCMOL-bildende Lösung ca. $12,5 G_0$. In den ersten 43 min fiel der Leitwert auf ca. $8 G_0$ ab. Dabei kam es nach ca. 18 min zu einem Abfall des Leitwerts von ca. $10 G_0$ auf ca. $8,5 G_0$ innerhalb einiger Sekunden und zwischen 30 min und 40 min kam es zunächst zu einem Abfall des Leitwerts von ca. $8 G_0$ auf unter $7 G_0$ und danach wieder zu einem Anstieg auf ca. $8 G_0$. Im Anschluss fiel der Leitwert innerhalb ca. 1 min auf unter $1 G_0$ ab und verblieb für eine Dauer von ca. 1 h 20 min auf einem Wert größer als $0,0 G_0$. Abbildung 4.24 (b) zeigt den Abfall des Leitwerts von ca. $8 G_0$ auf unter $1 G_0$ in einem 100 s großen Zeitbereich. Dabei sind Phasen mit einem konstanten Leitwert zu beobachten, die teilweise bei ganzzahligen Vielfachen von $1 G_0$ liegen. In Abbildung 4.24 (c) ist der Abfall von ca. $0,3 G_0$ auf knapp unter $0,1 G_0$ in einem ca. 20 min großen Zeitbereich gezeigt. Von einem Leitwert knapp unter $0,1 G_0$ fiel der Leitwert innerhalb von ca. 1 h 20 min kontinuierlich auf $0,0 G_0$ ab.

Die Abnahme des Punktkontakt-Leitwerts lässt sich erneut durch einen kleiner werdenden minimalen Kontaktquerschnitt des Cu-Punktkontakts durch eine SCMOL-Bildung an der Oberfläche des Punktkontakts erklären. Die Kupferatome des Punktkontakts sollten zunehmend in eine sich bildende SCMOL-Hülle eingebaut werden. Nach dieser Interpretation zeigt auch Abbildung 4.24 (a) zusätzlich zum zeitlichen Leitwertverlauf schematische Modelle möglicher Kontaktgeometrien für zwei Zeitbereiche. Der vergleichsweise schnelle Abfall des Punktkontakt-Leitwerts von ca. $8 G_0$ auf unter $1 G_0$ innerhalb von einer Minute (siehe Abbildung 4.24 (b)) könnte aufgrund der Zeitdauer durch mechanische Kontaktdeformationen erklärt werden, die durch eine SCMOL-Bildung am Cu-Punktkontakt ausgelöst werden. Während des Abfallens des Leitwerts sind dabei Phasen mit einem konstanten Leitwert zu beobachten, die teilweise bei ganzzahligen Vielfachen von $1 G_0$ liegen und bei Öffnungsvorgängen von elektrochemisch oder mechanisch kontrollierten Cu-Punktkontakten in der Literatur häufig beobachtet werden und auf eine Leitwertquantisierung hindeuten [112–114]. Im Gegensatz dazu sind Leitwertniveaus kleiner $1 G_0$ untypisch bei Öffnungsvorgängen von elektrochemisch oder mechanisch kontrollierten Punktkontakten [33]. Das Auftreten von Leitwertniveaus kleiner $1 G_0$ kann jedoch durch Fremdatome oder Moleküle in der Kontaktregion erklärt werden [115, 116].

Im Anhang zeigt Abbildung A.2 bzw. Abbildung A.3 jeweils den zeitlichen Leitwertverlauf eines weiteren Cu-Punktkontakts in TTF-TCNQ-Lösung bzw. TTF-Lösung. Qualitativ ist ein ähnlicher Leitwertverlauf wie beim Leitwertverlauf des Cu-Punktkontakts in TTF-TCNQ-Lösung bzw. TTF-Lösung von Abbildung 4.22 bzw. Abbildung 4.24 beobachtbar. Im Vergleich zu einer TTF-TCNQ-SCMOL-Bildung am Cu-Punktkontakt ließ sich ein Cu-Punktkontakt durch eine TTF-SCMOL-Bildung nicht konservieren. Dies könnte an den mechanischen Eigenschaften der beiden SCMOLs liegen und könnte in zukünftigen Arbeiten genauer untersucht werden.

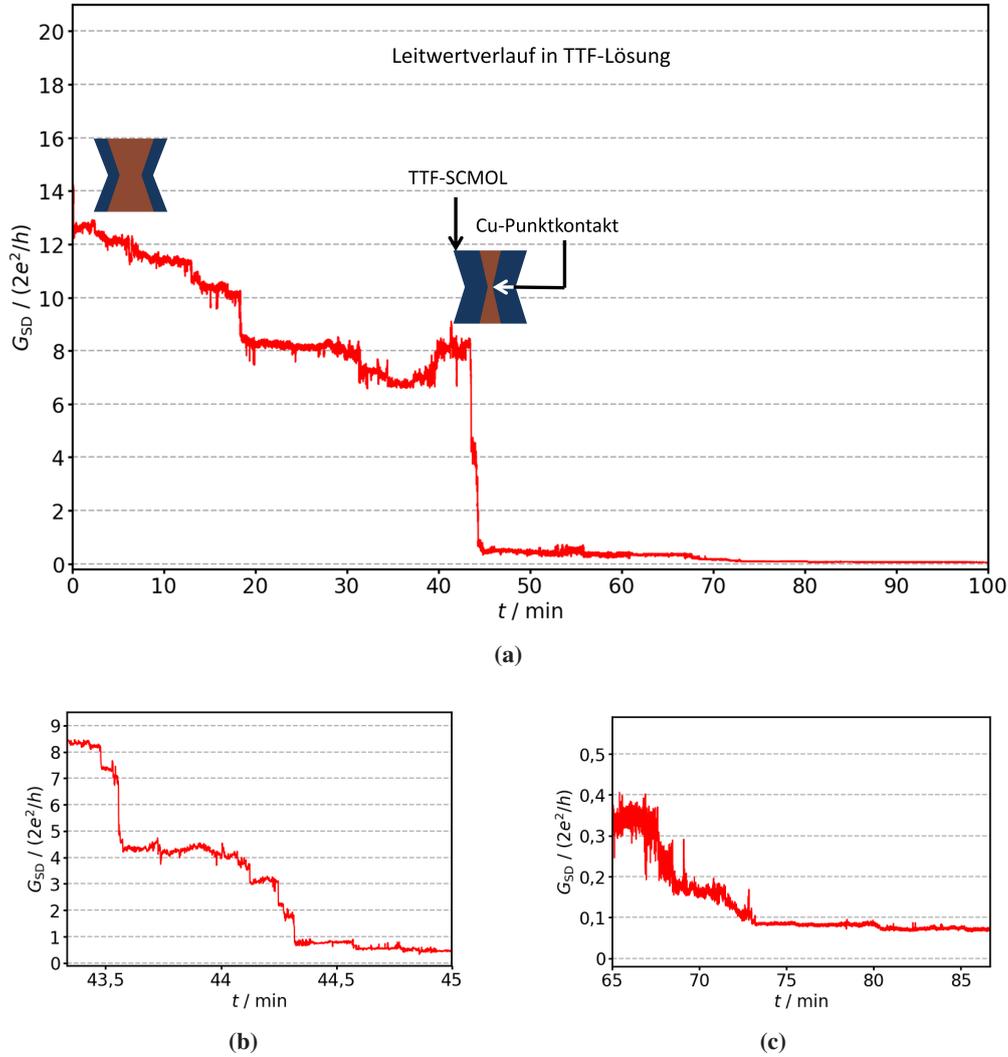


Abbildung 4.24: Zeitlicher Leitwertverlauf eines Cu-Punktkontakts in TTF-Lösung mit schematischen Modellen möglicher Kontaktgeometrien für zwei Zeitbereiche des zeitlichen Leitwertverlaufs. Die schematischen Modelle sind nicht maßstäblich, da der Zuwachs der SCMOL etwa 8-fach höher ist als der Abbau der Metallschicht. (a) Zeitlicher Verlauf von G_{SD} eines Cu-Punktkontakts in TTF-Lösung in einem 100 min großen Zeitbereich. (b) Zeitlicher Ausschnitt von (a) in einem 100 s großen Zeitbereich. Der Leitwert nimmt für einige Sekunden stabile Niveaus ein, die teilweise bei ganzzahligen Vielfachen von $1 G_0$ liegen. (c) Zeitlicher Ausschnitt von (a) in einem ca. 20 min großen Zeitbereich. Nachdem der Leitwert auf knapp unter $0,1 G_0$ fällt, nimmt der Leitwert im Folgenden innerhalb 1 h 20 min kontinuierlich auf $0,0 G_0$ ab.

4.6 Fazit

In diesem Kapitel wurden die Arbeiten gezeigt, die die Materialklasse der SCMOLs um SCMOLs basierend auf den nicht thiolterminierten Molekülen Tetrathiafulvalen-Tetracyanochinodimethan (TTF-TCNQ), Tetrathiafulvalen (TTF) und Tetracyanochinodimethan (TCNQ) erweitert. Auf Grundlage dieser nicht thiolterminierten Moleküle TTF-TCNQ, TTF und TCNQ wurden jeweils elektrisch leitfähige SCMOLs hergestellt. Die elektrische Leitfähigkeit beträgt für eine TTF-TCNQ-SCMOL bis zu 200 mS/m bei einer Spannung von 0,86 V. Zudem konnte ein Cu-Punktkontakt des atomaren Transistors durch eine TTF-TCNQ-SCMOL-Bildung an dessen Oberfläche über einen Monat außerhalb einer elektrochemischen Umgebung an Luft konserviert werden. Der Leitwert des konservierten Punktkontakts verblieb über mehrere Stunden stabil bei $1,2 G_0$ und betrug selbst bis zum Abbruch des Experiments nach 33 d noch ca. $0,6 G_0$. Damit konnte durch eine SCMOL-Bildung am Punktkontakt dessen mechanische Stabilität erhöht werden. Des Weiteren sollte die SCMOL-Hülle vor einer schnellen Oxidation schützen.

SCMOLs wurden auf der Basis von nicht thiolterminierten Molekülen hergestellt. Als organische Moleküle wurden die Bestandteile des Ladungstransfersalzes Tetrathiafulvalen-Tetracyanochinodimethan (TTF-TCNQ), Tetrathiafulvalen (TTF) und Tetracyanochinodimethan (TCNQ) verwendet. Für eine TTF-TCNQ-SCMOL sowie eine TTF-SCMOL wurde das für eine SCMOL übliche begrenzte Schichtwachstum bei unterschiedlicher Dicke des Metallsubstrats beobachtet und daraus der molekülspezifische Schichtdickenverstärkungsfaktor bestimmt. Dieser beträgt für eine TTF-TCNQ-SCMOL $28,5 \pm 1,4$ und für eine TTF-SCMOL $8,3 \pm 0,2$. Außerdem wurde für die TTF-TCNQ-SCMOL und die TTF-SCMOL die Wachstumskinetik bei Temperaturen von 20 °C und 60 °C untersucht. Das Wachstum in diesen vier Fällen zeigte außer beim Wachstum einer TTF-SCMOL bei 60 °C einen linearen Zusammenhang zwischen gewachsener Schichtdicke und der Wachstumszeit. Für diffusionsgesteuerte Prozesse wie das Wachstum einer SCMOL sollte ein wurzelförmiges Wachstum beobachtet werden, was beim Wachstum einer TTF-SCMOL bei 60 °C der Fall war. Die Abweichung von einem wurzelförmigen Wachstum in den drei Fällen kann damit begründet werden, dass zu geringe Wachstumsdauern untersucht wurden. Im Vergleich lief das SCMOL-Wachstum bei einer Temperatur von 60 °C jeweils schneller ab (26-mal schneller bei einer TTF-TCNQ-SCMOL und unter der Annahme eines linearen Wachstums fünfmal schneller bei einer TTF-SCMOL) als das Wachstum bei 20 °C, was durch eine thermische Aktivierung zu erklären ist [69, 70]. Die Wachstumsgeschwindigkeiten der TTF-TCNQ-SCMOL und der TTF-SCMOL sind z. B. gegenüber der einer DTE-SCMOL geringer. Eine 50 nm dicke TTF-TCNQ-SCMOL war bei 60 °C nach 6 h und eine 50 nm dicke TTF-SCMOL bei 60 °C nach 45 h gewachsen. Im Vergleich dazu war eine 50 nm dicke DTE-SCMOL bei 60 °C nach 35 min gewachsen [69]. Durch die Elementanalyse mithilfe von energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) konnte nachgewiesen werden, dass die für die Moleküle spezifischen Elemente, welche Schwefel und Stickstoff für TTF-TCNQ, Schwefel für TTF und Stickstoff für TCNQ sind, in den Schichten vorhanden sind. Das Elementverhältnis Cu:S:N der untersuchten TTF-TCNQ-SCMOL betrug 1:0,32:0,67, das Elementverhältnis Cu:S der untersuchten TTF-SCMOL betrug

1:1,06 und das Elementverhältnis Cu:N der untersuchten TCNQ-SCMOL betrug 1:0,96. Durch diese in diesem Absatz beschriebenen Eigenschaften in Verbindung mit der Tatsache, dass auf Goldsubstraten kein Wachstum mit TTF-TCNQ oder TTF beobachtet werden konnte, kann bei diesen Schichten jeweils von einer SCMOL ausgegangen werden.

Die auf Basis von nicht thiolterminierten Molekülen hergestellten SCMOLs wurden hinsichtlich ihrer elektrischen Leitfähigkeit untersucht. Für die Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit wurden die SCMOLs zwischen einer Bodenelektrode und mikrostrukturierten Deckelektroden in Form von Metallinseln hergestellt. Es wurden für eine TTF-TCNQ-SCMOL, TTF-SCMOL und TCNQ-SCMOL Strom-Spannungs-Kennlinien mit einem AFM aufgezeichnet, die einen exponentiellen Verlauf sowie eine Polungsunabhängigkeit aufweisen. Diese IV-Charakteristik ist jeweils durch einen Schottky-Kontakt am Metall-SCMOL-Übergang (*Back-to-back* Schottky-Kontakt) erklärbar. Außerdem wurden mit dem AFM ortsabhängige Stromprofile aufgenommen, die den durch die SCMOL fließenden Strom Pixel für Pixel durch das Abrastern der Probe im Contact Mode darstellten. Aus dem IV-Verlauf einzelner kontaktierter Inseln sowie den Stromprofilen wurde jeweils die elektrische Leitfähigkeit der SCMOLs bestimmt. Dabei betrug die elektrische Leitfähigkeit der TTF-TCNQ-SCMOL bis zu 200 mS/m bei einer Spannung von 0,86 V. Die Leitfähigkeit der TTF-SCMOL bzw. der TCNQ-SCMOL betrug bis zu 0,1 mS/m bzw. bis zu 40 mS/m bei einer Spannung von 5,25 V bzw. bei einer Spannung von 1,85 V. Diese drei Werte der elektrischen Leitfähigkeit beziehen sich auf die Berechnung der Leitfähigkeit aus der Messung der IV-Charakteristik. Die Berechnung der Leitfähigkeit aus der Messung der Stromprofile ergab jeweils einen kleineren Wert für die elektrische Leitfähigkeit der SCMOLs gegenüber dem Wert der Leitfähigkeit aus der Messung der IV-Charakteristik. Die Abweichung ist durch schlechte Kontakte zwischen der metallischen AFM-Spitze und der Probenoberfläche beim Abrastern im Contact Mode durch Verunreinigungen auf der Oberfläche der Probe zu erklären. Zur Einordnung der Werte der elektrischen Leitfähigkeit der SCMOLs wurden diese mit der Leitfähigkeit metallorganischer Gerüste (MOFs) verglichen.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte ein elektrochemisch hergestellter Cu-Punktkontakt des atomaren Transistors durch eine TTF-TCNQ-SCMOL-Bildung an dessen Oberfläche außerhalb der elektrochemischen Umgebung an Luft konserviert werden. Der Leitwert des konservierten Punktkontakts war außerhalb der elektrochemischen Umgebung an Luft über mehrere Stunden stabil um $1,2 G_0$. Bis zum Abbruch des Experiments nach 33 d fiel der Leitwert auf etwa $0,6 G_0$ ab. Eine 4-Punkt-Messung am konservierten Punktkontakt zeigte einen linearen Strom-Spannungs-Verlauf und unterstützt die Interpretation eines innerhalb einer SCMOL-Hülle verbleibenden metallischen Cu-Punktkontakts. Durch eine SCMOL-Bildung an der Oberfläche eines Punktkontakts konnte dessen mechanische Stabilität erhöht werden. Auch sollte eine SCMOL-Hülle den Punktkontakt vor einer schnellen Oxidation schützen und auf diese Weise seine chemische Stabilität erhöhen. Durch eine TTF-SCMOL-Bildung an der Oberfläche eines Cu-Punktkontakts konnte in dieser Arbeit keine Konservierung des Punktkontakts erzielt werden. Dies könnte an den mechanischen Eigenschaften der unterschiedlichen SCMOLs liegen, die in zukünftigen Experimenten untersucht werden sollen. Der Punktkontakt-Leitwert fiel, nachdem

sich der Punktkontakt ca. 45 min in SCMOL-bildender Lösung befand, innerhalb von 1 min von $8 G_0$ auf unter $1 G_0$ ab. Dieser Abfall des Leitwerts kann aufgrund der Zeitskala durch eine mechanische Kontaktdeformation infolge der SCMOL-Bildung am Punktkontakt erklärt werden. Zudem konnten im zeitlichen Leitwertverlauf des Punktkontakts Leitwertniveaus in der Nähe von ganzzahligen Vielfachen von $1 G_0$ beobachtet werden, die bei Öffnungsvorgängen von elektrochemisch oder mechanisch kontrollierten Cu-Punktkontakten auftreten [112–114] und auf eine Leitwertquantisierung in Einheiten von G_0 zurückzuführen sind. Des Weiteren wurden Leitwertniveaus kleiner $1 G_0$ beobachtet, die durch Fremdatome oder Moleküle in der Kontaktregion erklärt werden können [115, 116]. Die dargestellten Ergebnisse zeigen, dass durch eine Leitwertmessung eines Punktkontakts, der sich in einer SCMOL-bildenden Lösung befindet, eine vielversprechende Möglichkeit gegeben ist, die SCMOL-Bildung auf atomarer Ebene und den Abbau des Punktkontakts zu untersuchen. In diesem Sinne stellt der Punktkontakt des atomaren Transistors auch einen hochempfindlichen Sensor für das SCMOL-Wachstum dar.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde erstmals ein optisch kontrolliertes bistabiles Schalten eines elektrochemisch hergestellten Ag-Punktkontakts des atomaren Transistors mit einer Schaltfrequenz im kHz-Bereich realisiert, was einer Erhöhung der Schaltfrequenz atomarer Transistoren um mehr als zwei Größenordnungen entspricht. Zudem wurde durch die optische Kontrolle des Punktkontakts die Schaltverzögerung um mindestens sechs und die Dauer des Schaltvorgangs um mindestens drei Größenordnungen im Vergleich zur elektrochemischen Kontrolle verringert. Darüber hinaus stellt ein pulslaserinduziertes Schalten eine aktive Kontrolle des Punktkontakts ohne Feedback-Mechanismus dar. Insbesondere wurde durch die optische Kontrolle der Ag-Punktkontakte die Erweiterung des atomaren Transistors zum optoelektronischen Bauelement demonstriert, indem Licht als Eingangssignal in einen elektrischen Strom als Ausgangssignal übersetzt wurde. Außerdem konnten Cu-Punktkontakte durch das Wachstum metallorganischer Schichten modifiziert werden. Durch eine TTF-TCNQ-SCMOL-Bildung an der Oberfläche eines Cu-Punktkontakts konnte erstmals die Konservierung eines Punktkontakts außerhalb seiner elektrochemischen Umgebung an Luft erzielt werden, sodass der Leitwert des konservierten Punktkontakts über mehrere Stunden einen stabilen Leitwert um etwa $1,2 G_0$ zeigte. Somit konnte durch eine SCMOL-Bildung an einem Punktkontakt dessen mechanische Stabilität sowie dessen chemische Stabilität gegen Oxidation erhöht werden. Die verwendeten SCMOLs wurden im Rahmen dieser Arbeit erstmals elektrisch charakterisiert, wozu eine entsprechende Lithografie- und Rastersonden-basierte Methodik entwickelt werden musste.

Durch die Bestrahlung des Bereichs eines Ag-Punktkontakts mit ns-Laserpulsen konnten Schaltvorgänge entweder in Form von transienten Kontaktsignalen oder in Form von bistabilem Schalten eines Ag-Punktkontakts jeweils reproduzierbar induziert werden. Beispielfhaft wurden rund 35.000 induzierte transiente Kontaktsignale mit einer Schaltfrequenz von 20 kHz gezeigt, deren Schaltfrequenz aktiv durch die Wiederholungsrate der Laserpulse vorgegeben wurde. Transiente Kontaktsignale sind durch eine thermische Expansion infolge einer Anregung von Partikelplasmonen in den unmittelbaren Punktkontakt-Zuleitungen durch einen Laserpuls und eine anschließende thermische Kontraktion erklärbar. Ein bistabiles Schalten eines Ag-Punktkontakts wurde beispielhaft mit einer Schaltfrequenz von 2,5 kHz und mehr als 16.000 Schaltereignissen demonstriert, wobei die Laserpulse abwechselnd zum Schließen und Öffnen des Punktkontakts führten. Das Beispiel zeigt die Reproduzierbarkeit und die hohe Zuverlässigkeit des optisch kontrollierten Schaltens. Der Punktkontakt konnte durch die Laserpulse nicht nur geschlossen oder geöffnet werden, sondern auch im geschlossenen oder geöffneten Zustand gehalten werden, was wesentliche Voraussetzungen für die zukünftige Durchführung logischer Operationen auf

atomarer Skala sind [28]. Des Weiteren wurde ein einzelner pulslaserinduzierter Schaltzyklus zwischen $0 G_0$ und $1 G_0$ gezeigt. Ein Leitwert von $1 G_0$ im geschlossenen Zustand des Punktkontakts ist auf eine Leitwertquantisierung in ganzzahligen Vielfachen von G_0 zurückzuführen und entspricht theoretischen Berechnungen zufolge einem Ag-Punktkontakt mit nur einem einzigen Atom im Bereich des minimalen Kontaktquerschnitts [12]. Der Schließvorgang eines bistabilen pulslaserinduzierten Schaltens kann analog zum Schließen bei transienten Kontaktsignalen durch eine thermische Expansion infolge einer Anregung von Partikelplasmonen in den Punktkontakt-Zuleitungen durch den Laserpuls erklärt werden. Dabei ist die Bindungsenergie der Atome im Kontakt nach der mechanischen Verformung groß genug, um der thermischen Kontraktion standzuhalten. Der Öffnungsvorgang, der erst durch den darauffolgenden Laserpuls stattfindet, lässt sich durch ein Aufbrechen der metallischen Bindungen infolge einer thermischen Aktivierung des Punktkontakts erklären.

Zudem wurde ein bistabiles cw-laserinduziertes Schalten eines Ag-Punktkontakts durch abwechselnde Bestrahlung und Unterbrechung der Bestrahlung des Kontaktbereichs realisiert. Dabei ließ sich ein Punktkontakt im geschlossenen Zustand durch die Bestrahlung des Kontaktbereichs öffnen und der Schließvorgang fand statt, nachdem die Bestrahlung gestoppt wurde. Die Schaltvorgänge waren gegenüber dem Lasersignal um 2 s bis 3 s verzögert. Die Untersuchung des Leitwertverlaufs einzelner Öffnungsflanken zeigte in der letzten Phase ein stufenförmiges Abfallen des Leitwerts mit Zwischenniveaus auch bei $1 G_0$. Diese Zwischenniveaus bei $1 G_0$ beim Öffnen eines Ag-Punktkontakts sind bei Öffnungsvorgängen zu erwarten und lassen sich auf eine Leitwertquantisierung in ganzzahligen Vielfachen von G_0 zurückführen. Das bistabile cw-laserinduzierte Schalten eines Ag-Punktkontakts lässt sich durch temperaturabhängige elektrochemische Effekte erklären, wobei die Potentialbereiche zum Schließen und Öffnen des Kontakts durch eine temperaturinduzierte Änderung des elektrochemischen Gleichgewichtspotentials verschoben werden.

Außerdem konnte eine zyklische cw-laserinduzierte Leitwertänderung eines Ag-Punktkontakts bei einer abwechselnden Bestrahlung und Unterbrechung der Bestrahlung des Kontaktbereichs erzielt werden, die sich grundlegend vom Schaltverhalten eines bistabilen cw-laserinduzierten Schaltens unterscheidet. Dabei konnte eine Verringerung des Punktkontakt-Leitwerts um bis zu 2 % durch die Bestrahlung des Kontaktbereichs beobachtet werden. Die Reaktion der Leitwertänderung auf das Lasersignal erfolgte im Rahmen der Messgenauigkeit von 50 ms instantan. Die Verringerung des Leitwerts ist erklärbar durch den optischen Effekt des photoassistierten Transports, womit eine Leitwertänderung ohne mechanische Verformung bzw. strukturelle Modifikation des Punktkontakts erreicht werden würde.

In dieser Arbeit konnte zudem ein laserassistiertes Schalten eines Ag-Kontakts durch eine Überlagerung der elektrochemischen Kontrolle und Bestrahlung des Kontaktbereichs mit kontinuierlicher oder gepulster Laserstrahlung erzielt werden, was bei kleinen Differenzen zwischen dem angelegten Gate-Potential zum Schließen und dem angelegten Gate-Potential zum Öffnen (Gate-Potentialdifferenz genannt) realisiert wurde, die ohne eine zusätzliche Laserbestrahlung

typischerweise nicht zu einem Schalten des Kontakts geführt hätten. Durch eine Überlagerung der elektrochemischen Kontrolle und der Bestrahlung des Kontaktbereichs mit kontinuierlicher Laserstrahlung konnte die Gate-Potentialdifferenz um einen Faktor drei gegenüber der Standard-Gate-Potentialdifferenz reduziert werden. Durch die Verwendung von gepulster Laserstrahlung konnte die Gate-Potentialdifferenz kurzzeitig sogar um bis zu drei Größenordnungen reduziert werden. Die kleinere erreichte Gate-Potentialdifferenz beim gepulsten Laser kann damit begründet werden, dass die Energiezufuhr bezogen auf die Dauer eines Laserpulses von 2 ns durch den Puls laser um einen Faktor 10.000 (unter Vernachlässigung der Verluste) größer als durch den Dauerstrich laser ist. Generell ist eine Minimierung der Gate-Potentialdifferenz zum Schalten hinsichtlich einer Reduzierung der Leistungsaufnahme des atomaren Transistors interessant. Allerdings darf in diesem Zusammenhang die Leistungsaufnahme des Lasers nicht vernachlässigt werden. Ein laserassistiertes Schalten eines Kontakts ist durch ein leichteres Überwinden der Energiebarriere zum Auslösen des Schaltens mithilfe der durch die Bestrahlung zugeführten thermischen Energie erklärbar.

Neben den Arbeiten zur optischen Kontrolle der Schaltvorgänge atomarer Kontakte wurden auch in dieser Arbeit hergestellte Punktkontakte aus Kupfer durch das Wachstum metallorganischer Schichten modifiziert und deren Leitwert gemessen. Dazu wurden substratkonsumierende metallorganische Schichten (SCMOLs) auf Basis der nicht thiolterminierten organischen Moleküle Tetrathiafulvalen-Tetracyanochinodimethan (TTF-TCNQ), Tetrathiafulvalen (TTF) oder Tetracyanochinodimethan (TCNQ) hergestellt. Für diese neuartigen SCMOLs auf Basis von TTF-TCNQ oder TTF wurde zunächst das für eine SCMOL typische begrenzte Schichtdickenwachstum in Abhängigkeit der ursprünglichen Kupferschichtdicke demonstriert und daraus jeweils der molekülspezifische Schichtdickenverstärkungsfaktor bestimmt. Dieser beträgt für eine TTF-TCNQ-SCMOL $28,5 \pm 1,4$ und für eine TTF-SCMOL $8,3 \pm 0,2$. Die Untersuchung des zeitabhängigen Wachstums der TTF-TCNQ-SCMOL und der TTF-SCMOL bei jeweils einer Temperatur von 20 °C und 60 °C zeigte außer beim Wachstum einer TTF-SCMOL bei 60 °C ein lineares Wachstum anstatt eines wurzelförmigen Wachstums (üblich für diffusionsgesteuerte Prozesse), was durch die Untersuchung von zu geringen Wachstumsdauern in den drei Fällen erklärt werden kann. Das Wachstum bei 60 °C lief jeweils im Vergleich zum Wachstum bei 20 °C schneller ab (26-mal schneller für eine TTF-TCNQ-SCMOL und in der Annahme eines linearen Wachstums fünfmal schneller für eine TTF-SCMOL), was auf eine thermische Aktivierung wie bei anderen SCMOLs zurückzuführen ist [69, 70]. Die Wachstumsgeschwindigkeit der TTF-TCNQ-SCMOL und der TTF-SCMOL ist z. B. gegenüber der einer DTE-SCMOL geringer. Eine 50 nm dicke DTE-SCMOL war bei 60 °C nach 35 min gewachsen [69]. Im Vergleich dazu war eine 50 nm dicke TTF-TCNQ-SCMOL bei 60 °C nach 6 h und eine 50 nm dicke TTF-SCMOL nach 45 h gewachsen. Mithilfe von energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) konnten in der TTF-TCNQ-SCMOL, in der TTF-SCMOL und in der TCNQ-SCMOL jeweils die für die SCMOL-bildenden Moleküle charakteristischen Elemente (Schwefel und Stickstoff für TTF-TCNQ, Schwefel für TTF und Stickstoff für TCNQ) nachgewiesen werden. Das Elementverhältnis Cu:S:N der untersuchten TTF-TCNQ-SCMOL betrug 1:0,32:0,67, das

Elementverhältnis Cu:S der untersuchten TTF-SCMOL betrug 1:1,06 und das Elementverhältnis Cu:N der untersuchten TCNQ-SCMOL betrug 1:0,96. Eine SCMOL auf Basis von TTF-TCNQ, TTF oder TCNQ ermöglichte zudem erstmals die Herstellung einer elektrisch leitfähigen SCMOL. Die Leitfähigkeit einer TTF-TCNQ-SCMOL mit einer Schichtdicke von 200 nm betrug bis zu 200 mS/m bei einer Spannung von 0,86 V, die einer TTF-SCMOL mit einer Schichtdicke von 160 nm bis zu 0,1 mS/m bei einer Spannung von 5,25 V und die einer TCNQ-SCMOL mit einer Schichtdicke von 50 nm bis zu 40 mS/m bei einer Spannung von 1,85 V.

Durch die TTF-TCNQ-SCMOL-Bildung an der Oberfläche eines Cu-Punktkontakts des atomaren Transistors konnte der Punktkontakt außerhalb einer elektrochemischen Umgebung an Luft konserviert werden. Der Leitwert des konservierten Punktkontakts zeigte über mehrere Stunden einen stabilen Leitwert um etwa $1,2 G_0$. Damit wurde durch eine SCMOL-Hülle um den Punktkontakt dessen mechanische Stabilität erhöht. Des Weiteren sollte die SCMOL-Hülle den Punktkontakt vor einer schnellen Oxidation schützen. Die Leitwertmessung eines Punktkontakts, der sich in einer SCMOL-bildenden Lösung befindet, zeigt eine Möglichkeit auf, den Abbau des Punktkontakts und die SCMOL-Bildung auf atomarer Ebene zu untersuchen. Somit stellt der Punktkontakt des atomaren Transistors einen Sensor für die SCMOL-Bildung mit atomarer Auflösung im Punktkontaktbereich dar.

Die in dieser Arbeit realisierten Schaltfrequenzen eines Punktkontakts im kHz-Bereich durch Laserpulse sollten keineswegs eine prinzipielle Grenze der Schaltfrequenz des Punktkontakts darstellen. Da mit einer optischen Kontrolle des Punktkontakts die Dauer des Schaltvorgangs um mindestens drei Größenordnungen gegenüber einer elektrochemischen Kontrolle reduziert werden konnte, wäre selbst bei einer Schaltfrequenz jenseits der mit dem verwendeten Laser maximal einstellbaren 10 kHz ein digitales Schalten (steile Schließ- und Öffnungsflanken) möglich, da die Dauer des Ein- bzw. Aus-Zustands viel größer als die Dauer des Schaltvorgangs ist. Somit könnte mit einer höheren Wiederholungsrate der Laserpulse eine noch höhere Schaltfrequenz erreicht werden. Des Weiteren könnte auf Basis des atomaren Transistors ein plasmonischer Schalter entwickelt werden: Durch die Veränderung des nanoskaligen Abstands zwischen den unmittelbaren Punktkontakt-Zuleitungen, die als Nanoantennen fungieren, könnte die Resonanzfrequenz der in den Nanoantennen angeregten Partikelplasmonen verschoben werden. Auf diese Weise sollte eine schaltbare plasmonische Kopplung beim reversiblen Schließen und Öffnen eines Ag-Punktkontakts möglich sein, was hinsichtlich der Realisierung eines plasmonisch-elektronischen Quantenbauelements sehr interessant wäre. Für die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten SCMOLs auf Basis von nicht thiolterminierten Molekülen sollte eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden, um in Verbindung mit den EDX-Ergebnissen den strukturellen Aufbau dieser SCMOLs zu analysieren. Die Herstellung einer halbleitenden SCMOL könnte für zukünftige Anwendungen auch im Bereich der Mikrostrukturtechnik interessant werden, da sich das SCMOL-Wachstum durch Strukturierung beispielsweise des Kupfersubstrats lateral steuern lässt.

A Anhang

A.1 Übersicht über die in dieser Arbeit verwendeten Proben

Tabelle A.1: Übersicht über die in dieser Arbeit verwendeten Proben zur Herstellung von Punktkontakten.

Abbildung	Probenname	Probentyp	Messreihe
3.2 (a)	20190319-P1	1	8_20190319_i.txt
3.2 (b)	20190319-P1	1	8_20190319_i.txt
3.3 (a)	20190826-P1	1	17_20190826_i.txt
3.3 (b)	20190430-P1	1	8_20190430_i.txt
3.4 (a)	20190829-P1	1	3_20190829_i.txt
3.4 (b)	20190829-P1	1	3_20190829_i.txt
3.4 (c)	20190829-P1	1	3_20190829_i.txt
3.5	20190829-P1	1	3_20190829_i.txt
3.6 (a)	20190919-P2	2	20190919-P2.txt
3.6 (b)	20190919-P2	2	20190919-P2.txt
3.6 (c)	20190919-P2	2	0_20190919_i.txt
3.6 (d)	20190919-P2	2	0_20190919_i.txt
3.7	20190919-P2	2	20190919-P2.txt
3.8	20190919-P1	2	20190919-P1.txt
3.11 (a)	20190919-P2	2	20190919-P2.txt
3.11 (b)	20190919-P2	2	20190919-P2.txt
3.11 (c)	20190919-P2	2	20190919-P2.txt
3.12	20190826-P1	1	6_20190826_i.txt
3.13 (a)	20190516-P1	1	20190516-P1.txt
3.13 (b)	20190516-P1	1	25_20190516_i.txt
3.13 (c)	20190516-P1	1	25_20190516_i.txt
3.13 (d)	20190516-P1	1	25_20190516_i.txt
4.22	20200114-P1	1	20200114-P1.txt
4.24	20200120-P1	1	20200120-P1.txt
A.2	20191125-P1	1	20191125-P1.txt
A.3	20200320-P1	1	20200320-P1.txt

A.2 Verzögerung zwischen dem Triggersignal und dem Aussenden des Laserpulses

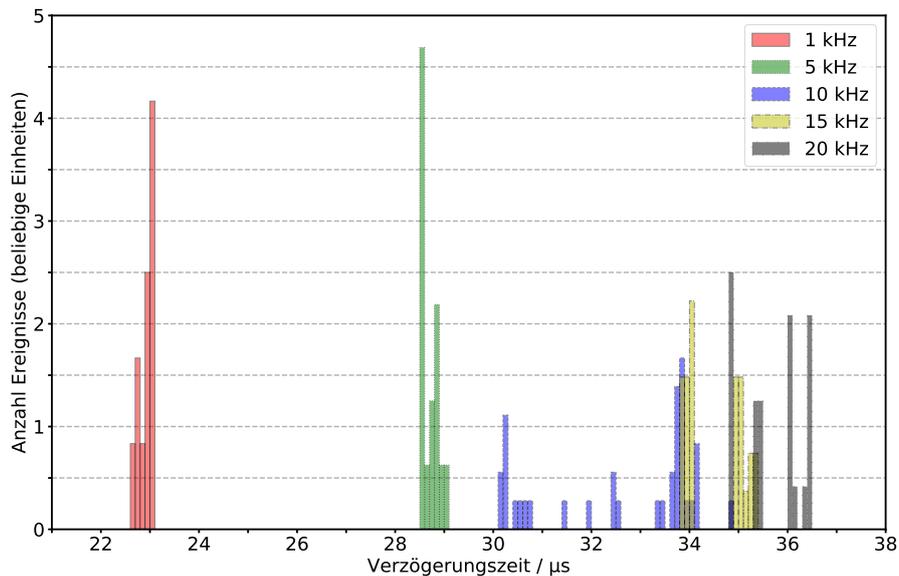


Abbildung A.1: Verzögerung zwischen dem elektronischen Triggersignal des Funktionsgenerators und dem Aussenden des Laserpulses für fünf verschiedene Wiederholungsrate der Laserpulse. Die Verzögerung ist abhängig von der Wiederholungsrate der Laserpulse. Für die Darstellung der Ergebnisse wurden die Daten des aufgezeichneten Lasersignals (Triggersignal des Funktionsgenerators) jeweils um den minimalen Wert dieser Verzögerung korrigiert.

A.3 Abschätzung für die Zeitdauer des Abkühlens der Punktkontakt-Zuleitung

Um die Zeitdauer für das Abkühlen der Punktkontakt-Zuleitung nach einem Laserpuls abzuschätzen, wird auf Grundlage der Einstein-Smoluchowski-Gleichung [88] die Zeitdauer berechnet, die vergeht, bis die Wärme der Punktkontakt-Zuleitung in einer Entfernung d auf $1/e$ der ursprünglichen Wärme abgefallen ist. Mit dem thermischen Diffusionskoeffizienten D für Silber von $1,6 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ [117] gilt nach [56]: $t = d^2/(2D)$. Damit fällt in einer Entfernung von $2 \mu\text{m}$ vom Punktkontakt die Wärme nach 13 ns auf $1/e$ der ursprünglichen Wärme ab.

A.4 SCMOL-Bildung an Cu-Punktkontakten des atomaren Transistors

Ablauf der elektrochemischen Herstellung eines Cu-Punktkontakts vor der Untersuchung des Einflusses der SCMOL-bildenden Lösung auf den Leitwert des Kontakts

Für die Untersuchung des Einflusses einer nicht thiolterminierten SCMOL-bildenden Lösung auf den Leitwert eines Cu-Punktkontakts wurde zunächst ein Cu-Punktkontakt elektrochemisch hergestellt. Der Ablauf der elektrochemischen Herstellung des Cu-Punktkontakts wird im Folgenden beschrieben.

Die Experimente wurden mit dem in Kapitel 2.5.4 vorgestellten apparativen Aufbau durchgeführt. Anstelle des wässrigen silberionenhaltigen Elektrolyts wurde ein Kupfer-Elektrolyt verwendet. Der Elektrolyt bestand aus 10 mmol/l $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und 408 mmol/l H_2SO_4 , gelöst in bidestilliertem Wasser. Für die Experimente wurden Proben vom Typ 1 (siehe Abbildung 2.10) verwendet, welche nach den in Kapitel 2.5.2 vorgestellten Präparationsschritten zusätzlich bis auf die Source- und Drain-Elektrode mit Epoxidharz isoliert wurden. Die Source- und Drain-Elektrode und eine Gate-Elektrode waren in den Kupfer-Elektrolyt eingetaucht. Die Gate-Elektrode wurde durch einen Kupferdraht mit einem Durchmesser von 0,5 mm und einer Reinheit von 99,9 % realisiert. Source und Drain waren mit der entsprechenden Messelektronik und das Gate mit der zugehörigen Steuerelektronik verbunden. Die Mess- und Steuerelektronik waren zur Messung des Punktkontakt-Leitwerts und Steuerung des Gate-Potentials mit einem Computer verbunden (siehe Kapitel 2.5.4).

Zuerst wurde durch Anlegen eines Gate-Potentials U_G zwischen 150 mV und 250 mV elektrochemisch Kupfer auf Source und Drain bzw. in den Spalt zwischen den beiden Elektroden abgeschieden, bis eine elektrisch leitende Verbindung zwischen Source und Drain hergestellt wurde. Die Messspannung U_{Mess} von $-12,9$ mV zwischen Source und Drain wurde während des Abscheidens mehrfach umgepolt, um ungefähr die gleiche Menge an Kupfer auf Source und Drain abzuscheiden. Nach dem ersten leitenden Kontakt wurde der Abscheideprozess für ungefähr 10 min fortgeführt, um die mechanische Stabilität durch eine Vergrößerung des Durchmessers der leitenden Verbindung und späteren Punktkontakt-Zuleitung zu erhöhen. Hierfür verblieb das Gate-Potential zwischen 150 mV und 250 mV. Anschließend wurde die automatisierte Steuerung aktiviert, die das Gate-Potential U_G in Abhängigkeit des aktuell gemessenen Leitwerts G_{SD} regelte. Während dieser automatisierten Regelung wurde der Kontakt zwischen Source und Drain durch Änderung des Gate-Potentials zyklisch geöffnet und geschlossen. Dabei war der Leitwert im geschlossenen Zustand des Kontakts teilweise außerhalb des messbaren Bereichs (Sättigungslleitwert). Im Folgenden wurde durch Anlegen eines Haltepotentials an die Gate-Elektrode im Bereich zwischen 0 mV und 50 mV versucht, den Leitwert des Punktkontakts auf einem stabilen Niveau mit einem messbaren Leitwert zu halten. Durch Anlegen eines Haltepotentials konnte sich ein elektrochemisches Gleichgewicht im Bereich des Punktkontakts einstellen, sodass sich die Kontaktkonfiguration nur noch geringfügig änderte. War der Leitwert des Kontakts für einige

Sekunden stabil auf einem Niveau mit einem messbaren Leitwert, wurde die Probe, auf der sich der Punktkontakt befand, aus dem Elektrolyt herausgenommen und noch nass in ein mit Tetrahydrofuran (THF) befülltes Becherglas eingetaucht. In THF wurde die Probe für einige Sekunden gespült, um restliches Kupfer-Elektrolyt in der Punktkontaktregion stark zu verdünnen. Um einen Punktkontakt aus dem Elektrolyt zu nehmen, musste dieser eine ausreichende mechanische Stabilität aufweisen, da der Punktkontakt sonst durch Kräfte des sich zurückziehenden wässrigen Elektrolyts zerstört werden kann. Auch wenn der Punktkontakt beim Herausnehmen oder Eintauchen der Probe nicht zerstört wurde, konnte sich der Punktkontakt-Leitwert ändern, sodass es zu einer Änderung der Kontaktkonfiguration kam. Sofern der Punktkontakt beim Herausnehmen oder Eintauchen zerstört wurde, wurde die Probe erneut in Kupfer-Elektrolyt eingetaucht, um einen Kupferkontakt herzustellen (dieser konnte dann innerhalb weniger Sekunden wieder hergestellt werden) und der beschriebene Ablauf wurde von Anfang an wiederholt. Wenn der Punktkontakt weder beim Herausnehmen noch beim Eintauchen zerstört wurde und sich maximal der Punktkontakt-Leitwert im Bereich einiger G_0 änderte, wurde die Probe aus dem mit THF befüllten Becherglas herausgenommen und in ein mit TTF-TCNQ-Lösung oder TTF-Lösung befülltes Becherglas zur SCMOL-Bildung eingetaucht. Wurde der Punktkontakt beim Herausnehmen aus dem mit THF befüllten Becherglas zerstört, wurde die Probe erneut in Kupfer-Elektrolyt eingetaucht, um einen Kupferkontakt herzustellen (dieser konnte wieder innerhalb weniger Sekunden hergestellt werden) und der beschriebene Ablauf wurde von Anfang an wiederholt. Wurde der Cu-Punktkontakt durch das Eintauchen in die SCMOL-bildende Lösung zerstört, wurde das Experiment abgebrochen. War der Cu-Punktkontakt nach dem Eintauchen in die SCMOL-bildende Lösung (wobei es zu einer Änderung der Kontaktkonfiguration bzw. des Leitwerts im Bereich einiger G_0 kommen konnte) noch intakt, startete das eigentliche Experiment der Untersuchung der Änderung des zeitlichen Leitwertverlaufs eines Cu-Punktkontakts in einer SCMOL-bildenden Lösung. Dabei sollte die SCMOL-Bildung an dem Punktkontakt durch die Messung des Punktkontakt-Leitwerts zeitlich verfolgt werden. Die Gate-Elektrode hatte beim Spülen in THF sowie bei der SCMOL-Bildung am Punktkontakt in der SCMOL-bildenden Lösung keine Funktion mehr.

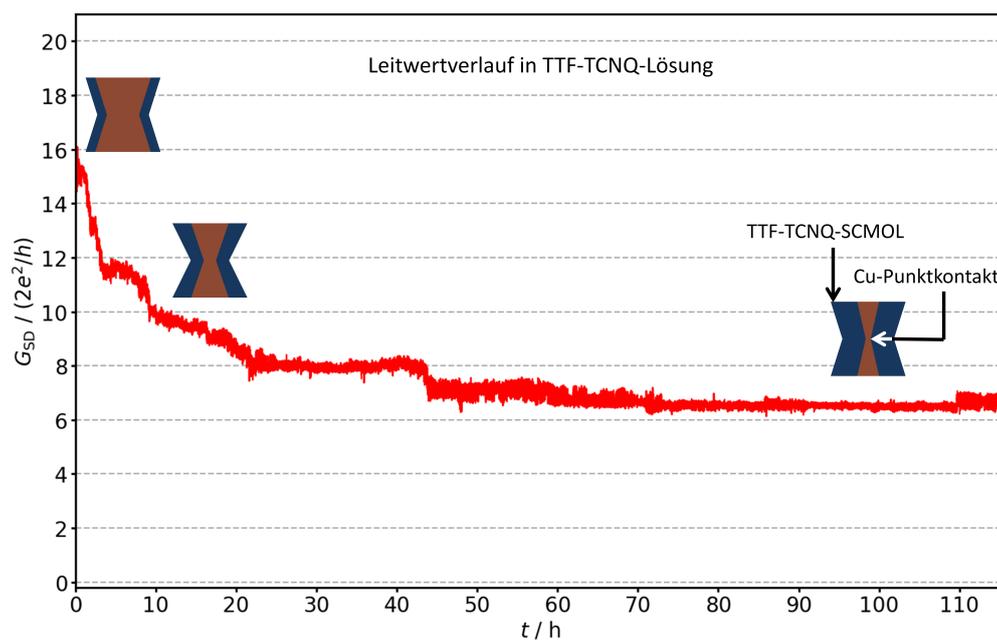
Einfluss einer TTF-TCNQ-Lösung auf den Leitwert eines Cu-Punktkontakts

Abbildung A.2: Zeitlicher Leitwertverlauf eines Cu-Punktkontakts in TTF-TCNQ-Lösung sowie schematische Modelle möglicher Kontaktgeometrien für einzelne Zeitbereiche des zeitlichen Leitwertverlaufs. Die schematischen Modelle sind nicht maßstäblich, da der Zuwachs der SCMOL etwa 28-fach höher ist als der Abbau der Metallschicht. Nach mehr als 115 h in TTF-TCNQ-Lösung wurde der Punktkontakt mit einem Leitwert von ca. $6,8 G_0$ aus der chemischen Umgebung herausgenommen und konnte mit diesem Leitwert außerhalb der elektrochemischen Umgebung an Luft konserviert werden.

Einfluss einer TTF-Lösung auf den Leitwert eines Cu-Punktkontakts

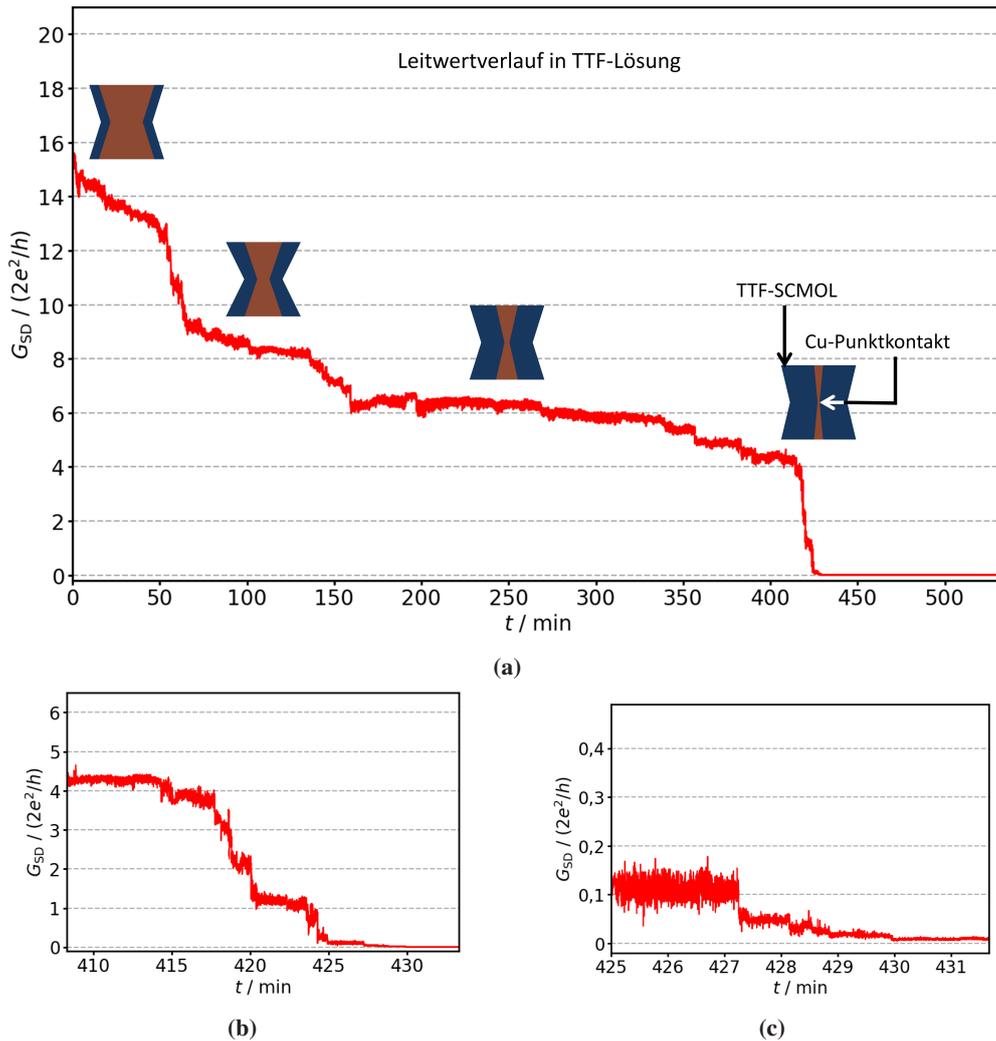


Abbildung A.3: Zeitlicher Leitwertverlauf eines Cu-Punktkontakts in TTF-Lösung sowie schematische Modelle möglicher Kontaktgeometrien für einzelne Zeitbereiche des zeitlichen Leitwertverlaufs. Die schematischen Modelle sind nicht maßstäblich, da der Zuwachs der SCMOL etwa 8-fach höher ist als der Abbau der Metallschicht. (a) Zeitlicher Verlauf von G_{SD} eines Cu-Punktkontakts in TTF-Lösung in einem über 500 min großen Zeitbereich. (b) Zeitlicher Ausschnitt von (a) in einem über 20 min großen Zeitbereich. Der Leitwert fällt stufenweise ab und verbleibt teilweise einige Minuten auf einem konstanten Niveau nahe ganzzahligen Vielfachen von G_0 . (c) Zeitlicher Ausschnitt von (a) in einem über 6 min großen Zeitbereich. Es wurden auch Leitwerte kleiner $1 G_0$ angenommen.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Aus [11]. Schema der Quantisierung der Energieeigenzustände des eindimensionalen Elektronengassystems.	7
2.2	Aus [11]. Schematische Darstellung eines eindimensionalen Leiters.	8
2.3	Aus [38]. Schema eines Kontakts mit Zuleitungen in Form einer hyperbolischen Einschnürung und dessen berechneter Leitwert.	10
2.4	Aus [11]. Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus zur Herstellung von Punktkontakten mittels mechanisch kontrollierbarer Bruchkontakte.	11
2.5	Aus [11]. Schematischer Aufbau einer einfachen experimentellen Anordnung zur Durchführung elektrochemischer Experimente.	14
2.6	Aus [11]. Schematische Darstellung der elektrochemischen Doppelschicht sowie des Potentialverlaufs über die Metall-Elektrolyt-Phasengrenze.	15
2.7	Aus [11]. Schematische Darstellung der Teilprozesse zur kathodischen Abscheidung eines voll solvatisierten Silberkations aus einem Elektrolyt auf eine Kathode bzw. zur Auflösung eines neutralen Silberatoms von der Kathode.	16
2.8	Aus [11]. Skizze einer elektrochemischen Zelle in Zwei-Elektroden-Anordnung bzw. Drei-Elektroden-Anordnung.	18
2.9	Aus [11]. Vereinfachte schematische Darstellung von Teilprozessschritten der Fotolithografie.	21
2.10	Lichtbild und lichtmikroskopische Bilder einer Probe vom Typ 1.	23
2.11	Vereinfachte schematische Darstellung von Teilprozessschritten der Elektronenstrahlolithografie zur Herstellung von zweidimensionalen Goldstrukturen auf Silizium-Substrat.	24
2.12	Lichtbild sowie REM-Bilder einer Probe vom Typ 2.	25
2.13	Nach [11]. Schematische Darstellung des apparativen Aufbaus zur Realisierung atomarer Transistoren.	26
2.14	Nach [11]. Vereinfachte Skizze der Mess- und Steuerschaltung.	27
2.15	Aus [11]. Schema des Bezugs der Potentiale von Source, Drain und Gate zueinander.	28
2.16	Aus [64]. Zyklovoltammogramm an einer Arbeitselektrode aus Gold in einem wässrigen silberionenhaltigen Elektrolyt.	29
2.17	Aus [65]. Bistabiles Schalten des atomaren Transistors.	32
2.18	Aus [18]. Schema der Photodimerisation von Coumarinderivat und Strukturformel des Coumarinderivat-Photodimers.	34
2.19	Strukturformeln von 1,9-Nonandithiol, 1,4-Dithioerythritol (DTE) und 4,5-Diamino-2,6-dimercaptopyrimidin (DDP).	35

2.20	Aus [76]. Schematische Darstellung der Schichtbildung einer SCMOL.	36
2.21	Aus [76]. Lichtbild von vier Cu-DTE-SCMOLs mit unterschiedlicher Schichtdicke.	36
2.22	Aus [69]. Schematische Darstellung des Aufbaus zum elektrochemisch beschleunigten SCMOL-Wachstum.	37
3.1	Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus zum laserinduzierten Schalten von Punktkontakten atomarer Transistoren.	42
3.2	Demonstration einer phasenweise dem elektrochemisch kontrollierten Schalten überlagerten Reaktion des Kontaktleitwerts auf die Laserbestrahlung des Kontaktbereichs.	45
3.3	Pulslaserinduzierte Schaltvorgänge von Ag-Punktkontakten in Form von transienten Kontaktsignalen und bistabilem Schalten.	47
3.4	Aus [83]. Demonstration eines bistabilen pulslaserinduzierten Schaltens des atomaren Transistors mit hoher Zuverlässigkeit.	49
3.5	Aus [83]. Fourier-Transformierte des zeitlichen Leitwertverlaufs des bistabilen pulslaserinduzierten Schaltens mit 16.440 Schaltereignissen und Histogramme der Reaktionszeit des Schließens und Öffnens des Kontakts auf den Laserpuls.	51
3.6	Aus [83]. Bistabiles cw-laserinduziertes Schalten eines Punktkontakts durch wechselnde Bestrahlung und Unterbrechung der Bestrahlung des Kontaktbereichs mit kontinuierlicher Laserstrahlung.	53
3.7	Aus [83]. Demonstration eines Haltens des Leitwerts im geöffneten Zustand oder geschlossenen Zustand mit Leitwert in Sättigung.	55
3.8	Aus [83]. Zyklische cw-laserinduzierte Leitwertänderung eines Punktkontakts durch wechselnde Bestrahlung und Unterbrechung der Bestrahlung des Kontaktbereichs mit kontinuierlicher Laserstrahlung.	56
3.9	Schematische Modelle mit Schaltbeispielen des möglichen Schaltmechanismus zu pulslaserinduzierten Schaltvorgängen in Form von bistabilem Schalten und transienten Kontaktsignalen eines Ag-Punktkontakts.	59
3.10	Konstantes Gate-Potential U_G wechselt durch temperaturinduzierte Änderung des elektrochemischen Gleichgewichtspotentials E_0 zwischen einem Potential zum Schließen und einem Potential zum Öffnen eines Punktkontakts.	61
3.11	Aus [83]. Laserassistiertes Schalten eines Ag-Kontakts durch eine Überlagerung der elektrochemischen Kontrolle und Laserbestrahlung des Kontaktbereichs, wobei die Potentialdifferenz zwischen dem angelegten Gate-Potential zum Schließen und dem angelegten Gate-Potential zum Öffnen (Gate-Potentialdifferenz) des Kontakts auf 14 mV reduziert wurde. Bei einer Gate-Potentialdifferenz von 14 mV kann durch eine elektrochemische Kontrolle ohne Lasereinfluss typischerweise kein Schalten des Kontakts realisiert werden.	65
3.12	Aus [83]. Demonstration eines pulslaserassistierten Schaltens eines Kontakts bei einer Gate-Potentialdifferenz von 9 mV. Das Schalten konnte nur bei einer Überlagerung der elektrochemischen Kontrolle und Laserbestrahlung des Kontaktbereichs mit gepulster Laserstrahlung realisiert werden.	67

3.13	Aus [83]. Puls laserassistiertes Schalten eines Ag-Kontakts durch elektrochemische Kontrolle mit einer Gate-Potentialdifferenz von minimal 0,03 mV.	69
4.1	Strukturformeln von Tetrathiafulvalen (TTF) und Tetracyanochinodimethan (TCNQ).	77
4.2	Schichtdicke der gewachsenen TTF-TCNQ-SCMOLs in Abhängigkeit der Wachstumszeit für das Wachstum bei einer Temperatur von 20 °C und 60 °C.	81
4.3	Schichtdicke der gewachsenen TTF-SCMOLs in Abhängigkeit der Wachstumszeit für das Wachstum bei einer Temperatur von 20 °C und 60 °C.	82
4.4	SCMOL-Probe zur Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit.	86
4.5	Nach [106]. Schematischer Aufbau eines Rasterkraftmikroskops (AFM).	87
4.6	Schematische Darstellung des Messprinzips für die Aufnahme der Strom-Spannungskennlinien und der Stromprofile zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit.	87
4.7	Topographie der Metallinsel-Deckelektroden auf TTF-TCNQ-SCMOL.	88
4.8	Strom-Spannungskennlinie einer TTF-TCNQ-SCMOL.	89
4.9	Elektrische Leitfähigkeit einer TTF-TCNQ-SCMOL.	90
4.10	Stromprofile der TTF-TCNQ-SCMOL.	92
4.11	Durch die TTF-TCNQ-SCMOL fließender elektrischer Strom in Abhängigkeit der Fläche der Metallinseln bei unterschiedlichen Messspannungen.	93
4.12	Topographie der Metallinsel-Deckelektroden auf TTF-SCMOL.	94
4.13	Topographie der Metallinsel-Deckelektroden auf TCNQ-SCMOL.	94
4.14	Strom-Spannungskennlinie einer TTF-SCMOL.	95
4.15	Strom-Spannungskennlinie einer TCNQ-SCMOL.	95
4.16	Elektrische Leitfähigkeit einer TTF-SCMOL.	97
4.17	Elektrische Leitfähigkeit einer TCNQ-SCMOL.	97
4.18	Stromprofile der TTF-SCMOL.	98
4.19	Stromprofile der TCNQ-SCMOL.	100
4.20	Durch die TTF-SCMOL fließender elektrischer Strom in Abhängigkeit der Fläche der Metallinseln bei unterschiedlichen Messspannungen.	101
4.21	Durch die TCNQ-SCMOL fließender elektrischer Strom in Abhängigkeit der Fläche der Metallinseln bei unterschiedlichen Messspannungen.	101
4.22	Zeitlicher Leitwertverlauf eines Cu-Punktkontakts in TTF-TCNQ-Lösung und des konservierten Punktkontakts an Luft.	106
4.23	4-Punkt-Messung am konservierten Cu-Punktkontakt.	107
4.24	Zeitlicher Leitwertverlauf eines Cu-Punktkontakts in TTF-Lösung.	109
A.1	Verzögerung zwischen dem elektronischen Triggersignal des Funktionsgenerators und dem Aussenden des Laserpulses für fünf verschiedene Wiederholungsraten der Laserpulse.	119
A.2	Zeitlicher Leitwertverlauf eines Cu-Punktkontakts in TTF-TCNQ-Lösung.	122
A.3	Zeitlicher Leitwertverlauf eines Cu-Punktkontakts in TTF-Lösung.	123

Tabellenverzeichnis

4.1	Schichtdickenverstärkung durch TTF-TCNQ-SCMOL-Bildung. Zusammenhang zwischen Dicke der Kupferschicht und Dicke der daraus gewachsenen metallorganischen Schicht (TTF-TCNQ-SCMOL). Der aus diesen Daten berechnete molekulspezifische Schichtdickenverstärkungsfaktor für eine TTF-TCNQ-SCMOL beträgt $28,5 \pm 1,4$	78
4.2	Schichtdickenverstärkung durch TTF-SCMOL-Bildung. Zusammenhang zwischen Dicke der Kupferschicht und Dicke der daraus gewachsenen metallorganischen Schicht (TTF-SCMOL). Der aus diesen Daten berechnete molekulspezifische Schichtdickenverstärkungsfaktor für eine TTF-SCMOL beträgt $8,3 \pm 0,2$	79
4.3	Elementverteilung einer EDX-Messung an einer TTF-TCNQ-SCMOL. Das Elementverhältnis von Cu:S:N beträgt 1:0,32:0,67.	84
4.4	Elementverteilung einer EDX-Messung an einer TTF-SCMOL. Das Elementverhältnis von Cu:S beträgt 1:1,06.	84
4.5	Elementverteilung einer EDX-Messung an einer TCNQ-SCMOL. Das Elementverhältnis von Cu:N beträgt 1:0,96.	85
4.6	Berechnete elektrische Leitfähigkeit der TTF-TCNQ-SCMOL gemäß der Messung der Stromprofile bei einer Messspannung von 100 mV und 1000 mV.	93
4.7	Berechnete elektrische Leitfähigkeit der TTF-SCMOL gemäß der Messung der Stromprofile bei einer Messspannung von 100 mV und 1500 mV.	101
4.8	Berechnete elektrische Leitfähigkeit der TCNQ-SCMOL gemäß der Messung der Stromprofile bei einer Messspannung von 200 mV und 1200 mV.	102
A.1	Übersicht über die in dieser Arbeit verwendeten Proben zur Herstellung von Punktkontakten.	118

Literaturverzeichnis

- [1] F.-Q. Xie und L. Nittler und Ch. Obermair und Th. Schimmel. Gate-Controlled Atomic Quantum Switch. *Phys. Rev. Lett.*, 93:128303, 2004.
- [2] F.-Q. Xie und Ch. Obermair und Th. Schimmel. Switching an electrical current with atoms: the reproducible operation of a multi-atom relay. *Solid State Communications*, 132:437–442, 2004.
- [3] Ch. Obermair und F.-Q. Xie und Th. Schimmel. The Single-Atom Transistor: Perspectives for Quantum Electronics on the Atomic-Scale. *Europhysics News*, 41, 2010.
- [4] L. Filipovic und T. Grasser. Editorial for the special issue on miniaturized transistors. *Micromachines*, 10(5), 2019.
- [5] R. Courtland. Transistors could stop shrinking in 2021. *IEEE Spectrum*, pages 9 – 11, 2016.
- [6] H. Riehl. Energieeffiziente Nanodraht-Transistoren. *Bulletin SEV/VSE*, pages 24 – 29, 2013.
- [7] P. S. Peercy. The drive to miniaturization. *Nature*, 406:1023–1026, 2000.
- [8] F.-Q. Xie und M. N. Kavalenka und M. Röger und D. Albrecht und H. Hölscher und J. Leuthold und Th. Schimmel. Copper atomic-scale transistors. *Beilstein J. Nanotechnol.*, 8:530–538, 2017.
- [9] F.-Q. Xie und F. Hüser und F. Pauly und Ch. Obermair und G. Schön und Th. Schimmel. Conductance of atomic-scale Pb contacts in an electrochemical environment. *Phys. Rev. B*, 82:075417, 2010.
- [10] F.-Q. Xie und X.-H. Lin und A. Gross und F. Evers und F. Pauly und Th. Schimmel. Multiplicity of atomic reconfigurations in an electrochemical Pb single-atom transistor. *Phys. Rev. B*, 95:195415, 2017.
- [11] F. Wertz. Atomare Transistoren und deren externe Kontrolle. Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Angewandte Physik, Dissertation. 2016.
- [12] F.-Q. Xie und R. Maul und A. Augenstein und Ch. Obermair und E. B. Starikov und G. Schön und Th. Schimmel und W. Wenzel. Independently Switchable Atomic Quantum Transistors by Reversible Contact Reconstruction. *Nano Letters*, 8(12):4493–4497, 2008.

- [13] T. Staiger und F. Wertz und F.-Q. Xie und M. Heinze und P. Schmieder und C. Lutzweiler und Th. Schimmel. Macro-mechanics controls quantum mechanics: mechanically controllable quantum conductance switching of an electrochemically fabricated atomic-scale point contact. *Nanotechnology*, 29(2):025202, 2017.
- [14] W. Zhang und H. Liu und J. Lu und L. Ni und H. Liu und Q. Li und M. Qiu und B. Xu und T. Lee und Z. Zhao und X. Wang und M. Wang und T. Wang und A. Offenhäusser und D. Mayer und W.-T. Hwang und D. Xiang. Atomic switches of metallic point contacts by plasmonic heating. *Light: Science & Applications*, 8, 2019.
- [15] E. Marin. Characteristic dimensions for heat transfer. *Lat. Am. J. Phys. Educ.*, 4:56–60, 2010.
- [16] S. Walheim und M. Barczewski und M. Mayor und A. Blaszczyk und Th. Schimmel. Verfahren zur Herstellung einer metallorganischen Schicht, mit diesem Verfahren hergestellte metallorganische Schichten und deren Verwendung. *Patent*, 2005.
- [17] S. Walheim und Th. Schimmel und M. Barczewski und M. Mayor und A. Blaszczyk. Method for producing an organometallic layer. *US-Patent*, 2012.
- [18] M. Barczewski. Konstruktive Lithographie mit selbstorganisierenden metallorganischen Systemen. Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Nanotechnologie, Dissertation. 2005.
- [19] P. E. Laibinis und G. M. Whitesides und D. L. Allara und Y. T. Tao und A. N. Parikh und R. G. Nuzzo. Comparison of the structures and wetting properties of self-assembled monolayers of n-alkanethiols on the coinage metal surfaces, copper, silver, and gold. *Journal of the American Chemical Society*, 113(19):7152–7167, 1991.
- [20] C. D. Bain und E. B. Troughton und Y. T. Tao und E. Joseph und G. M. Whitesides und R. G. Nuzzo. Formation of Monolayer Films by the Spontaneous Assembly of Organic Thiols from Solution onto Gold. *Journal of the American Chemical Society*, 111(1):321–335, 1989.
- [21] J. Ferraris und D. O. Cowan und V. Walatka und J. H. Perlstein. Electron transfer in a new highly conducting donor-acceptor complex. *Journal of the American Chemical Society*, 95(3):948–949, 1973.
- [22] J. Kirtley und J. Mannhart. When TTF met TCNQ. *Nature Mater*, 7:520–521, 2008.
- [23] J. B. Torrance. The difference between metallic and insulating salts of tetracyanoquinodimethone (TCNQ): how to design an organic metal. *Accounts of Chemical Research*, 12(3):79–86, 1979.
- [24] V. R. Manfrinato und L. Zhang und D. Su und H. Duan und R. G. Hobbs und E. A. Stach und K. K. Berggren. Resolution Limits of Electron-Beam Lithography toward the Atomic Scale. *Nano Letters*, 13(4):1555–1558, 2013.

- [25] H. Wakabayashi und S. Yamagami und N. Ikezawa und A. Ogura und M. Narihiro und K. Arai und Y. Ochiai und K. Takeuchi und T. Yamamoto und T. Mogami. Sub-10-nm planar-bulk-CMOS devices using lateral junction control. In *IEEE International Electron Devices Meeting 2003*, pages 20.7.1–20.7.3, 2003.
- [26] R. M. M. Hasan und X. Luo. Promising Lithography Techniques for Next-Generation Logic Devices. *Nanomanufacturing and Metrology*, 1:67–81, 2018.
- [27] C. Vieu und F. Carcenac und A. Pépin und Y. Chen und M. Mejias und A. Lebib und L. Manin-Ferlazzo und L. Couraud und H. Launois. Electron beam lithography: resolution limits and applications. *Applied Surface Science*, 164(1):111 – 117, 2000.
- [28] Ch. Obermair. Nanostrukturierung mittels Rasterkraftmikroskopie und Elektrochemie. Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Angewandte Physik, Dissertation. 2004.
- [29] R. Gross und A. Marx. Festkörperphysik. *Oldenbourg Verlag*, 2012.
- [30] J. L. Costa-Krämer und N. García und H. Olin. Conductance Quantization in Bismuth Nanowires at 4 K. *Phys. Rev. Lett.*, 78:4990–4993, 1997.
- [31] H. van Houten und C. Beenakker. Quantum Point Contacts. *Phys. Today*, 49, 1996.
- [32] M. Eschrig und G. Metalidis. Skriptum zur Vorlesung Nanoelektronik. Karlsruher Institut für Technologie, Institut für theoretische Festkörperphysik. 2008.
- [33] N. Agrait und A. L. Yeyati und J. M. van Ruitenbeek. Quantum properties of atomic-sized conductors. *Phys. Reports*, 377:81–279, 2003.
- [34] J. C. Cuevas und A. Levy Yeyati und A. Martín-Rodero. Microscopic Origin of Conducting Channels in Metallic Atomic-Size Contacts. *Phys. Rev. Lett.*, 80:1066–1069, 1998.
- [35] Y. J. Lee und M. Brandbyge und M. J. Puska und J. Taylor und K. Stokbro und R. M. Nieminen. Electron transport through monovalent atomic wires. *Phys. Rev. B*, 69:125409, 2004.
- [36] J. L. Mozos und P. Ordejón und M. Brandbyge und J. Taylor und K. Stokbro. Simulations of quantum transport in nanoscale systems: application to atomic gold and silver wires. *Nanotechnology*, 13(3):346–351, 2002.
- [37] J. Zhao und C. Buia und J. Han und J. P. Lu. Quantum transport properties of ultrathin silver nanowires. *Nanotechnology*, 14(5):501–504, 2003.
- [38] J. A. Torres und J. I. Pascual und J. J. Sáenz. Theory of conduction through narrow constrictions in a three-dimensional electron gas. *Phys. Rev. B*, 49:16581–16584, 1994.
- [39] J. K. Gimzewski und R. Möller. Transition from the tunneling regime to point contact studied using scanning tunneling microscopy. *Physical Review B*, 36 2:1284–1287, 1987.

- [40] J. I. Pascual und J. Méndez und J. Gómez-Herrero und A. M. Baró und N. García und V. T. Binh. Quantum contact in gold nanostructures by scanning tunneling microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 71:1852–1855, 1993.
- [41] C. Sirvent und J. G. Rodrigo und N. Agrait und S. Vieira. STM study of the atomic contact between metallic electrodes. *Physica B: Condensed Matter*, 218(1):238 – 241, 1996. Proceedings of the Second International Conference on Point-contact Spectroscopy.
- [42] C. J. Muller und J. M. van Ruitenbeek und L. J. de Jongh. Conductance and supercurrent discontinuities in atomic-scale metallic constrictions of variable width. *Phys. Rev. Lett.*, 69:140–143, 1992.
- [43] C. J. Muller und J. M. van Ruitenbeek und L. J. de Jongh. Experimental observation of the transition from weak link to tunnel junction. *Physica C: Superconductivity*, 191(3):485 – 504, 1992.
- [44] J. M. van Ruitenbeek und A. Alvarez und I. Piñeyro und C. Grahmann und P. Joyez und M. H. Devoret und D. Esteve und C. Urbina. Adjustable nanofabricated atomic size contacts. *Review of Scientific Instruments*, 67(1):108–111, 1996.
- [45] Y. Yang und J.-Y. Liu und Z.-B. Chen und J.-H. Tian und X. Jin und B. Liu und X. Li und Z.-Z. Luo und M. Lu und F.-Z. Yang und N. Tao und Z.-Q. Tian. Conductance histogram evolution of an EC–MCBJ fabricated Au atomic point contact. *Nanotechnology*, 22(27):275313, 2011.
- [46] S. A. G. Vrouwe und E. van der Giessen und S. J. van der Molen und D. Dulic und M. L. Trouwborst und B. J. van Wees. Mechanics of lithographically defined break junctions. *Phys. Rev. B*, 71:035313, 2005.
- [47] C. Z. Li und N. J. Tao. Quantum transport in metallic nanowires fabricated by electrochemical deposition/dissolution. *Applied Physics Letters*, 72(8):894–896, 1998.
- [48] C. Z. Li und A. Bogozi und W. Huang und N. Tao. Fabrication of stable metallic nanowires with quantized conductance. *Nanotechnology*, 10(2):221–223, 1999.
- [49] C. Z. Li und H. X. He und N. J. Tao. Quantized tunneling current in the metallic nanogaps formed by electrodeposition and etching. *Applied Physics Letters*, 77(24):3995–3997, 2000.
- [50] J. Li und T. Kanzaki und K. Murakoshi und Y. Nakato. Metal-dependent conductance quantization of nanocontacts in solution. *Applied Physics Letters*, 81(1):123–125, 2002.
- [51] A. F. Morpurgo und C. M. Marcus und D. B. Robinson. Controlled fabrication of metallic electrodes with atomic separation. *Applied Physics Letters*, 74(14):2084–2086, 1999.
- [52] W. Demtröder. Experimentalphysik 1 : Mechanik und Wärme, 2018.
- [53] S. A. Maier. *Plasmonics - Fundamentals and Applications*. Springer, 2007.

- [54] P. Mühlshlegel und H.-J. Eisler und O. J. F. Martin und B. Hecht und D. W. Pohl. Resonant Optical Antennas. *Science*, 308(5728):1607–1609, 2005.
- [55] L. Jauffred und A. Samadi und H. Klingberg und P. M. Bendix und L. B. Oddershede. Plasmonic Heating of Nanostructures. *Chemical Reviews*, 119(13):8087–8130, 2019.
- [56] J. Boneberg und H.-J. Münzer und M. Tresp und M. Ochmann und P. Leiderer. The mechanism of nanostructuring upon nanosecond laser irradiation of a STM tip. *Applied Physics A : Materials Science and Processing*, 67(4):381–384, 1998.
- [57] D. M. Kolb. An atomistic view of electrochemistry. *Surface Science*, 500(1):722 – 740, 2002.
- [58] D. M. Kolb. Elektrochemische Oberflächenphysik. *Angewandte Chemie*, 113(7):1198–1220, 2001.
- [59] Micro Resist Technology GmbH. *Resist Series S1800 G2*. Datenblatt, 2016.
- [60] National Instruments. NI 6031E. <https://www.ni.com/pdf/manuals/370720c.pdf>, (abgerufen am 17.06.2020).
- [61] National Instruments. NI 6221. <http://www.ni.com/pdf/manuals/371397d.pdf>, (abgerufen am 17.06.2020).
- [62] National Instruments. NI 6120. <http://www.ni.com/pdf/manuals/371397d.pdf>, (abgerufen am 17.06.2020).
- [63] *Elektrochemie*. Wiley-VCH, 1998.
- [64] A. Peukert. Der atomare Transistor in gelierten Elektrolyten: Erste Herstellung und vergleichende Untersuchungen. Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Angewandte Physik, Diplomarbeit. 2009.
- [65] F. Wertz. Elektrochemische Herstellung und Untersuchung von Punktkontakten aus Eisenatomen und atomaren Eisenschaltern. Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Angewandte Physik, Diplomarbeit. 2010.
- [66] F.-Q. Xie und R. Maul und S. Brendelberger und Ch. Obermair und E. B. Starikov und W. Wenzel und G. Schön und Th. Schimmel. Preselectable integer quantum conductance of electrochemically fabricated silver point contacts. *Applied Physics Letters*, 93(4):043103, 2008.
- [67] F.-Q. Xie und A. Peukert und T. Bender und Ch. Obermair und F. Wertz und P. Schmieder und Th. Schimmel. Quasi-Solid-State Single-Atom Transistors. *Advanced Materials*, 30(31):1801225, 2018.
- [68] T. Staiger. Mechanisch kontrollierte atomare Schalter auf der Basis von Quantenpunktkontakten in elektrochemischer Umgebung. Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Angewandte Physik, Abschlussarbeit. 2013.

- [69] P. Vincze. Substratkonsumierende metallorganische Schichten: Wachstumskinetik und Nanolithographie basierend auf Polymer-Phasenseparation. Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Nanotechnologie, Dissertation. 2015.
- [70] B. Riedel. Substrat-konsumierende metall-organische Schichten – Wachstumsverhalten und Nanolithographie. Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Nanotechnologie, Dissertation. 2009.
- [71] R. Haldar und L. Heinke und C. Wöll. Advanced Photoresponsive Materials Using the Metal–Organic Framework Approach. *Advanced Materials*, 32(20):1905227, 2020.
- [72] M. Barczewski und S. Walheim und T. Heiler und A. Blaszczyk und M. Mayor und Th. Schimmel. High Aspect Ratio Constructive Nanolithography with a Photo-Dimerizable Molecule. *Langmuir*, 26(5):3623–3628, 2010.
- [73] G. Ciamician und P. Silber. Chemische Lichtwirkungen. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 35(4):4128–4131, 1902.
- [74] Y. Chen und C.-S. Jean. Polyethers containing coumarin dimer components in the main chain. II. Reversible photocleavage and photopolymerization. *Journal of Applied Polymer Science*, 64(9):1759–1768, 1997.
- [75] B. Riedel. Riesenplasmonenresonanzverschiebung in kolloidalen Silbersuspensionen. Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Nanotechnologie, Diplomarbeit. 2004.
- [76] P. Vincze. Substratkonsumierende metallorganische Schichten: Optische Charakterisierung und Nanolithographie. Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Nanotechnologie, Diplomarbeit. 2010.
- [77] A. Vašíček. Optics of Thin Films. *North-Holland Publishing Group, Amsterdam*, 1960.
- [78] I. G. Dance und K. J. Fisher und R. M. H. Banda und M. L. Scudder. Layered Structure of Crystalline Compounds AgSR. *Inorganic Chemistry*, 30(2):183–187, 1991.
- [79] H. J. Choi und S. W. Han und K. Lee und S. J. Kim. Temperature-Dependent FT-IR Spectroscopy Study of Silver 1,9-Nonanedithiolate. *Applied Spectroscopy*, 55(8):1085–1091, 2001.
- [80] S. Walheim. Persönliche Gespräche. 2020.
- [81] N. Ittah und G. Noy und I. Yutsis und Y. Selzer. Measurement of Electronic Transport through 1 G_0 Gold Contacts under Laser Irradiation. *Nano Letters*, 9(4):1615–1620, 2009.
- [82] J. Boneberg und M. Tresp und M. Ochmann und H.-J. Münzer und P. Leiderer. Time-resolved measurements of the response of a STM tip upon illumination with a nanosecond laser pulse. *Applied Physics A : Materials Science and Processing*, 66:615–619, 1998.

- [83] P. Kessler. Quantitative Analyse des Schaltverhaltens atomarer Transistoren unter Einfluss von Laserstrahlung. Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Angewandte Physik, Masterarbeit. 2020.
- [84] J. Resch. Laserinduziertes Schalten atomarer Transistoren. Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Angewandte Physik, Bachelorarbeit. 2019.
- [85] M. Neugschwender. Einfluss von gepulster und kontinuierlicher Laserstrahlung auf atomare Transistoren. Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Angewandte Physik, Bachelorarbeit. 2019.
- [86] NKT Photonics. *SUPERK COMPACT*. Datenblatt, 2019.
- [87] Toptica. *DLC TA-SHG pro*. Datenblatt, 2019.
- [88] A. Einstein. Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen. *Annalen der Physik*, 322(8): 549–560, 1905.
- [89] E. H. Lyons. *Modern Electroplating*. Chap.1. pp 1-45/ F.A. Lowenheim (ed.) - 3. Auflage - New York: Wiley Sons, 1974.
- [90] R. D. Lide. *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, 84 edition, 1995. ISBN 978-0849305955. Seite 5-99.
- [91] J. K. Viljas und J. C. Cuevas. Role of electronic structure in photoassisted transport through atomic-sized contacts. *Phys. Rev. B*, 75:075406, 2007.
- [92] P. K. Tien und J. P. Gordon. Multiphoton Process Observed in the Interaction of Microwave Fields with the Tunneling between Superconductor Films. *Phys. Rev.*, 129:647–651, 1963.
- [93] M. Jäger. Optical Nonlinearities in Substrate-Consuming Metal-Organic Layers. Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Photonik und Quantenelektronik, Diplomarbeit. 2009.
- [94] M. Bendikov und F. Wudl und D. F. Perepichka. Tetrathiafulvalenes, Oligoacenes, and Their Buckminsterfullerene Derivatives: The Brick and Mortar of Organic Electronics. *Chemical Reviews*, 2004.
- [95] L. Sun und M. G. Campbell und M. Dincă. Electrically Conductive Porous Metal–Organic Frameworks. *Angewandte Chemie International Edition*, 55(11):3566–3579.
- [96] S. S. Park und E. R. Hontz und L. Sun und C. H. Hendon und A. Walsh und T. van Voorhis und M. Dincă. Cation-Dependent Intrinsic Electrical Conductivity in Isostructural Tetrathiafulvalene-Based Microporous Metal–Organic Frameworks. *Journal of the American Chemical Society*, 137(5):1774–1777, 2015.

- [97] C. A. Fernandez und P. C. Martin und T. Schaef und M. E. Bowden und P. K. Thallapally und L. Dang und W. Xu und X. Chen und B. P. McGrail. An Electrically Switchable Metal-Organic Framework. *Scientific Reports*, 4, 2014.
- [98] S. K. Bhardwaj und N. Bhardwaj und R. Kaur und J. Mehta und A. L. Sharma und K.-H. Kim und A. Deep. An overview of different strategies to introduce conductivity in metal-organic frameworks and miscellaneous applications thereof. *J. Mater. Chem. A*, 6: 14992–15009, 2018.
- [99] M. Heinrich. Investigation of electrical properties of substrate-consuming metal-organic layers (SCMOLs) at point contacts. Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Angewandte Physik, Masterarbeit. 2020.
- [100] C. Hütter. Herstellung atomarer Punktkontakte durch das Wachstum metall-organischer Schichten. Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Angewandte Physik, Diplomarbeit. 2011.
- [101] D. S. Acker und W. R. Hertler. Substituted Quinodimethans. I. Preparation and Chemistry of 7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethan. *Journal of the American Chemical Society*, 84(17): 3370–3374, 1962.
- [102] B. E. Deal und A. S. Grove. General Relationship for the Thermal Oxidation of Silicon. *Journal of Applied Physics*, 36(12):3770–3778, 1965.
- [103] N. N. Greenwood und A. Earnshaw. Chemie der Elemente. *VCH Verlagsgesellschaft*, 1. edition, 1988.
- [104] Rocky Mountain Nanotechnology. *12PtIr400B-10*. Datenblatt.
- [105] R. M. A. Sullan und A. B. Churnside und D. M. Nguyen und M. S. Bull und T. T. Perkins. Atomic force microscopy with sub-picoNewton force stability for biological applications. *Methods (San Diego, Calif.)*, 60(2):131—141, 2013.
- [106] G. Göring. Advanced Atomic Force Microscopy: 3D Printed Micro-Optomechanical Sensor Systems. Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Angewandte Physik, Dissertation. 2018.
- [107] A. J. Chiquito und C. A. Amorim und O. M. Berengue und L. S. Araujo und E. P. Bernardo und E. R. Leite. Back-to-back Schottky diodes: the generalization of the diode theory in analysis and extraction of electrical parameters of nanodevices. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 24(22):225303, 2012.
- [108] S. A. Odom und M. M. Caruso und A. D. Finke und A. M. Prokup und J. A. Ritchey und J. H. Leonard und S. R. White und N. R. Sottos und J. S. Moore. Restoration of Conductivity with TTF-TCNQ Charge-Transfer Salts. *Advanced Functional Materials*, 20(11):1721–1727, 2010.

- [109] J. Calbo und M. J. Golomb und A. Walsh. Redox-active metal–organic frameworks for energy conversion and storage. *J. Mater. Chem. A*, 7:16571–16597, 2019.
- [110] K. J. Erickson und F. Léonard und V. Stavila und M. E. Foster und C. D. Spataru und R. E. Jones und B. M. Foley und P. E. Hopkins und M. D. Allendorf und A. A. Talin. Thin Film Thermoelectric Metal–Organic Framework with High Seebeck Coefficient and Low Thermal Conductivity. *Advanced Materials*, 27(22):3453–3459, 2015.
- [111] W. P. Davey. Precision Measurements of the Lattice Constants of Twelve Common Metals. *Phys. Rev.*, 25:753–761, 1925.
- [112] C. Z. Li und N. J. Tao. Quantum transport in metallic nanowires fabricated by electrochemical deposition/dissolution. *Applied Physics Letters*, 72(8):894–896, 1998.
- [113] J. Li und T. Kanzaki und K. Murakoshi und Y. Nakato. Metal-dependent conductance quantization of nanocontacts in solution. *Applied Physics Letters*, 81(1):123–125, 2002.
- [114] C. J. Muller und J. M. Krans und T. N. Todorov und M. A. Reed. Quantization effects in the conductance of metallic contacts at room temperature. *Phys. Rev. B*, 53:1022–1025, 1996.
- [115] C. Z. Li und H. X. He und A. Bogozzi und J. S. Bunch und N. J. Tao. Molecular detection based on conductance quantization of nanowires. *Applied Physics Letters*, 76(10):1333–1335, 2000.
- [116] A. Bogozzi und O. Lam und H. He und C. Li und N. J. Tao und L. A. Nagahara und I. Amlani und R. Tsui. Molecular Adsorption onto Metallic Quantum Wires. *Journal of the American Chemical Society*, 123(19):4585–4590, 2001.
- [117] W. J. Parker und R. J. Jenkins und C. P. Butler und G. L. Abbot. Flash Method of Determining Thermal Diffusivity, Heat Capacity, and Thermal Conductivity. *Journal of applied physics*, 32:1679–1684, 1961.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denjenigen herzlich bedanken, die zum Gelingen dieser Doktorarbeit beigetragen haben.

Mein Dank gilt zuallererst Herrn Professor Dr. Thomas Schimmel für die Bereitstellung dieses interessanten Themas und die wissenschaftliche Betreuung dieser Arbeit.

Herzlich bedanken möchte ich mich auch bei Herrn Professor Dr. Heinz Kalt für die Übernahme des Korreferats und seine sachkundige Unterstützung.

Bei Dr. Florian Wertz und Dr. Stefan Walheim möchte ich mich für die fachlich kompetenten Diskussionen und die zahlreichen wertvollen Ratschläge besonders bedanken.

Auch gilt mein Dank Dr. Fangqing Xie, Dr. Roland Gröger und Dr. Jonathan Berson für die Unterstützung. Außerdem möchte ich mich ausdrücklich bei allen Master- und Bachelorstudenten bedanken, die mich im Rahmen ihrer Abschlussarbeiten bei der Durchführung und Auswertung der Experimente unterstützten: Pirmin Kessler, Martin Heinrich, Jeremias Resch und Marius Neugschwender, vielen Dank für die gute Zusammenarbeit.

Zudem danke ich Dr. Moritz Fischer, Jonathan Endermann, Kevin Schwarz und Tim Kronmüller sowie allen weiteren an der kritischen Durchsicht dieser Arbeit beteiligten Personen ganz herzlich.

Des Weiteren gilt mein Dank allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Schimmel für die angenehme Arbeitsatmosphäre. Ebenso bedanke ich mich auch bei allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Elektronik- und der Feinmechanischen Werkstatt sowie dem Sekretariat für ihre Hilfsbereitschaft.

Besonders herzlich bedanken möchte ich mich abschließend auch bei meinen Eltern, ohne die vieles so nicht möglich gewesen wäre. Darüber hinaus gilt mein Dank auch meinem Bruder und seiner Frau sowie im Besonderen meiner Freundin für ihre Unterstützung.