

**Photostromspektroskopie  
an Nanokontakten:  
Tunnel- und Einzelmolekülkontakte  
unter Femtosekundenbeleuchtung**

Dissertation zur Erlangung des  
naturwissenschaftlichen Doktorgrades der  
Bayerischen Julius-Maximilians-Universität  
Würzburg

vorgelegt von  
**Sandra Dantscher**  
aus Würzburg

Würzburg 2006

Eingereicht am: 6. Februar 2006  
bei der Fakultät für Physik und Astronomie

Gutachter der Dissertation:

1. Gutachter: PD Dr. W. Pfeiffer
2. Gutachter: Prof. Dr. F. Reinert

Prüfer im Promotionskolloquium:

PD Dr. W. Pfeiffer  
Prof. Dr. F. Reinert  
Prof. Dr. G. Reents

Tag der mündlichen Prüfung (Promotionskolloquium): 5. Mai 2006

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Elektronentransport in Nanokontakten</b>	<b>7</b>
2.1. Transport ohne Beleuchtung	8
2.1.1. Tunnelkontakte	9
2.1.2. Feldemission	14
2.1.3. Molekülkontakte	15
2.2. Transport mit Beleuchtung	22
2.2.1. Tunnelkontakte	22
2.2.2. Photofeldemission	25
2.2.3. Molekülkontakte	26
<b>3. Photoströme in Bruchkontakten</b>	<b>31</b>
3.1. Elektronischer Transport in Molekülen	31
3.2. Mechanisch kontrollierte Bruchkontakte	33
3.3. Experimenteller Aufbau	34
3.3.1. Mechanisch kontrollierte Bruchkontakte	35
3.3.2. Präparation von Molekülkontakten	36
3.3.3. Laseranregung	38
3.3.4. Elektronischer Messaufbau	39
3.4. Tunnelkontakte	40
3.4.1. Laserinduzierte Ströme	41
3.4.2. Vergleich mit Modell: Thermische Ausdehnung	46
3.4.3. Biasspannungsunabhängige Photoströme	48
3.4.4. Zusammenfassung	54
3.5. Molekülkontakte	54
3.5.1. Laserinduzierte Ströme in Molekülkontakten	54
3.5.2. Einfluss der Molekülsymmetrie	59
3.5.3. Biasspannungsunabhängige Ströme	60
3.5.4. Diskussion	63
3.5.5. Zusammenfassung und Ausblick	66

<b>4. Elektromigrierte Nanokontakte</b>	<b>69</b>
4.1. Probenpräparation . . . . .	69
4.2. Experimenteller Aufbau . . . . .	71
4.2.1. Elektrische Schaltung und Kontaktierung der Chips . . . . .	71
4.2.2. Optischer Aufbau . . . . .	72
4.3. Elektromigration . . . . .	74
4.4. Messung von lichtinduzierten Strömen . . . . .	76
4.5. Diskussion . . . . .	79
4.5.1. Tunnelstrom ohne Beleuchtung . . . . .	79
4.5.2. Lichtinduzierter Strom . . . . .	83
4.5.3. Keldysh-Parameter . . . . .	89
4.6. Zusammenfassung . . . . .	91
<b>5. Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>93</b>
<b>6. Conclusion and Outlook (English Version)</b>	<b>97</b>
<b>A. Elektrisches Feld zwischen zwei Metallspitzen</b>	<b>101</b>
<b>B. Veröffentlichungen</b>	<b>105</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>107</b>

# 1. Einleitung

Die Wechselwirkung von Licht mit Materie begegnet uns in vielfältiger Weise im täglichen Leben: angefangen von biologischen Prozessen wie der Photosynthese oder dem primären Reaktionsschritt beim Sehprozess im Auge bis zu technischen Anwendungen, z.B. Solarzellen oder Kunststoffen, die unter Beleuchtung aushärten. Bei all diesen Vorgängen wird durch Absorption von Photonen Energie vom Lichtfeld auf das materielle System übertragen, was eine Vielzahl von Effekten auslösen kann. So können chemische Bindungen gebrochen (Photodissoziation) oder auch neu gebildet werden (Photoassoziation), wie z.B. bei der Beschädigung der Erbsubstanz DNS (Desoxyribonucleinsäure) durch UV-Licht [1], das meist zwei benachbarte Thymin-Basen zu einem Cyclobutanring verknüpft. Durch Bestrahlung mit blauem Licht wird das Enzym Photolyase aktiviert, das die Thymin-Basen wieder voneinander trennt. Eine andere Möglichkeit für lichtinduzierte Effekte stellen Isomerisierungsreaktionen dar [2], bei denen Molekülteile gegeneinander verdreht werden, so dass z.B. Substituenten eines Kohlenstoffatoms von einer *cis*- in eine *trans*-Konfiguration übergehen. Eine solche Reaktion liegt dem schon oben erwähnten Prozess beim Sehen im Rhodopsin-Chromophor zu Grunde [3].

Ein weiterer möglicher Effekt von Lichtabsorption ist der Transfer von Ladungsträgern zwischen zwei Punkten. Dabei kann es sich um verschiedene Gruppen eines Moleküls handeln (z.B. [4]) oder die Innen- und Außenseite einer Zellmembran wie bei der Photosynthese. Dort wird durch den lichtinduzierten Transport von Protonen ein elektrischer Potentialunterschied über die Membran hinweg aufgebaut, der zur Herstellung der "Energiewährung" des Stoffwechsels (ATP-Moleküle) genutzt wird [5]. Findet ein solcher Ladungsträgertransfer zwischen makroskopischen Reservoirs statt (z.B. metallischen Elektroden), kann er als Stromfluss nachgewiesen werden.

Auch wenn die gerade beschriebenen Phänomene viele verschiedene Bereiche der Physik, Chemie und Biologie betreffen, ist ihnen doch gemeinsam, dass ein System durch Absorption von Lichtenergie aus dem (energetischen) Gleichgewichtszustand gebracht wird. Die Rückkehr zum Gleichgewicht kann durch Relaxation oder Transport von Ladungsträgern erfolgen, aber auch durch eine Kombination beider Prozesse über verschiedene Zwischenstufen hinweg.

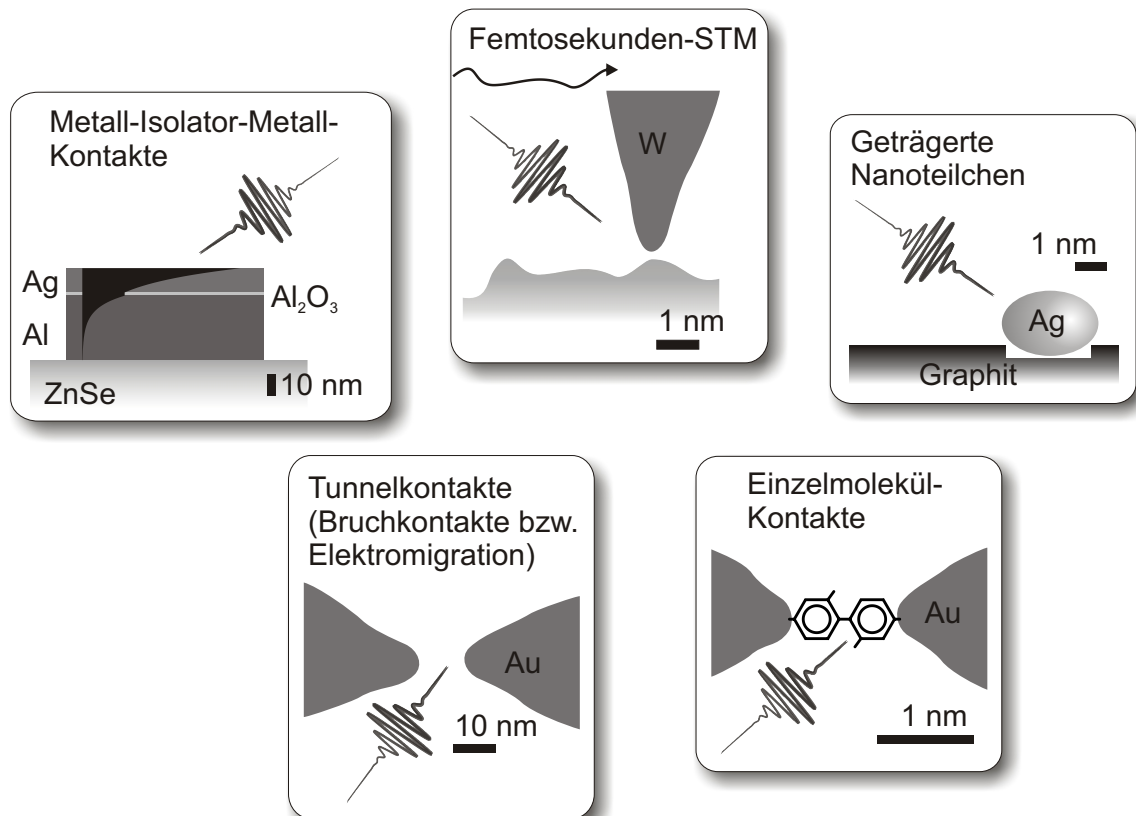
Um also die Licht-Materie-Wechselwirkung im Detail verstehen zu können, ist sowohl die Kenntnis der Anregungsprozesse als auch der darauf folgenden Relaxation bzw. des Transports nötig. Experimentell werden dazu geeignete Modellsysteme benötigt, die eine gezielte Variation der interessanten Parameter erlauben. In unserer Arbeitsgruppe wurden neben den in dieser Arbeit vorgestellten Projekten bereits verschiedene andere Systeme untersucht, die besonderes Augenmerk auf zwei Fragestellungen legen: 1. Was ist die Dynamik

photoangeregter Ladungsträger? Wie schnell laufen lichtinduzierte Transportprozesse ab und welche Relaxationskanäle stehen angeregten Elektronen offen? 2. Was passiert, wenn der Kontakt immer weiter verkleinert wird, bis nur noch wenige Atome oder ein einzelnes Molekül am Transport beteiligt sind? In solchen Nanokontakten treten zum Einen keine störenden Ensembleeffekte durch Mittelung über mehrere Moleküle in unterschiedlichen quantenmechanischen Zuständen auf und zum Anderen ist die Kopplung eines transferierten Elektrons an die Umgebung schwach, was die quantenmechanische Phase der elektronischen Wellenfunktion erhält und die Identifizierung von kohärenten lichtinduzierten Effekten ermöglichen könnte.

Nach der Untersuchung der grundlegenden lichtinduzierten Transportphänomene in (Nano-) Kontakten bietet sich bei Verwendung ultrakurzer Laserpulse noch die Möglichkeit, den elektronischen Transport durch geformte Pulse zu kontrollieren, die sog. "Kohärente Kontrolle". Sie basiert auf der Interferenz verschiedener Pfade, die zum Erreichen eines Endzustandes möglich sind [6]. Durch Variation der Phasendifferenz zwischen den beiden Pfaden kann über konstruktive bzw. destruktive Interferenz der Endzustand bevölkert werden oder nicht. Ein Ansatz, um die für ein bestimmtes Ziel bestmögliche Pulsform zu finden, verwendet die optimale Kontrolltheorie mit Hilfe von evolutionären Algorithmen [7]. Experimentelle Arbeiten zur Optimierung chemischer Reaktionen mit geformten Femtosekunden-Laserpulsen wurden auch an unserem Lehrstuhl durchgeführt [8]. Aus der Form eines Pulses, der einen Prozess in bestimmter Weise beeinflusst, kann man Hinweise auf den zu Grunde liegenden Mechanismus erhalten. Theoretische Untersuchungen eines Doppelmuldenpotentials mit Barriere in der Mitte, das als Modell für Metall-Isolator-Metall-Kontakte dienen kann, zeigen z.B. das Phänomen des "Coherent Destruction of Tunneling" [9]. Dabei kann durch ein passendes elektrisches Feld einer Lichtwelle in einem kohärenten Prozess die Lokalisierung der Elektronen-Wellenfunktion in einem der beiden Potentialtöpfe erreicht werden. Rechnungen zu Kontakten aus Xylyl-Dithiol-Molekülen zeigen weiterhin, dass Photonenabsorption oder -emission durch ein Elektron während des Transports zu einer deutlichen Erhöhung des Stromflusses in einem solchen System führen kann [10].

Im Folgenden sollen einige Systeme vorgestellt werden, die im Kontext des lichtinduzierten Transports u.a. in unserer Arbeitsgruppe untersucht wurden, s. Schemazeichnungen in Abb. 1.1. Es handelt sich dabei um Tunnelkontakte, die auf verschiedene Arten präpariert wurden: in einem Metall-Isolator-Metall-Kontakt, einem Rastertunnelmikroskop, in mechanisch kontrollierten Bruchkontakten und elektromigrierten Nanokontakten. Zusätzlich wurden Einzelmolekülkontakte mit der Bruchkontakttechnik untersucht sowie Silbernanoteilchen auf Graphit (HOPG). Für die schon abgeschlossenen Arbeiten werden an dieser Stelle auch die Ergebnisse kurz zusammengefasst.

- **Metall-Isolator-Metall-Kontakte (MIM)** Diese planaren Tunnelkontakte wurden in der Dissertation von Andreas Thon untersucht [11]. Auf Grund ihrer einfachen Struktur eignen sie sich als Modellsystem für eine eindimensionale Barriere [12]. Die Kontakte bestehen aus einem 30 bis 50 nm dicken Aluminiumfilm auf einem Glas-



**Abb. 1.1.:** Schematische Darstellung von verschiedenen Systemen, an denen lichtinduzierter Ladungstransfer untersucht wurde: Metall-Isolator-Metall-Kontakte, Rastertunnelmikroskop, Silber-Nanoteilchen auf HOPG, elektromigrierte Tunnelkontakte und Tunnel- und Einzelmolekülkontakte in mechanisch kontrollierten Bruchkontakten.

oder ZnSe-Substrat. Als Tunnelbarriere dient eine durch anodische oder Gasphasenoxidation erzeugte etwa 2 nm dicke Aluminium-Oxidschicht. Die Deckelektrode besteht aus Silber (ca. 15 nm dick). Die Dynamik des photoinduzierten Ladungstransfers wurde mittels der interferometrisch-aufgelösten Photostromspektroskopie untersucht [13]. Dabei konnte zum Einen das Tunneln athermischer, also durch Absorption eines oder mehrerer Photonen angeregter Elektronen nachgewiesen werden. Durch Modellierung mit Hilfe eines Dichtematrixformalismus ergaben sich die Lebensdauern und Dephasierungszeiten der angeregten Zwischenzustände. Des Weiteren wurden für Kontakte, die keine resonanten Grenzflächenzustände besaßen, Hinweise auf feldbeeinflussten Transport gefunden, sog. photonassistiertes Tunneln. Da die Tunnelbarriere durch das optische Feld periodisch verformt wird, ist in diesem Fall eine dynamische Betrachtung des Systems notwendig. Im Prinzip bietet dieser Mechanismus die Möglichkeit einer kohärenten Kontrolle des Photostroms, z.B. durch die erwähnten phasengeformten ultrakurzen Laserpulse. Allerdings war das Auftreten dieses Effekts empfindlich von der Präparation der Kontakte abhängig, so dass keine Kontrollexperimente möglich waren.

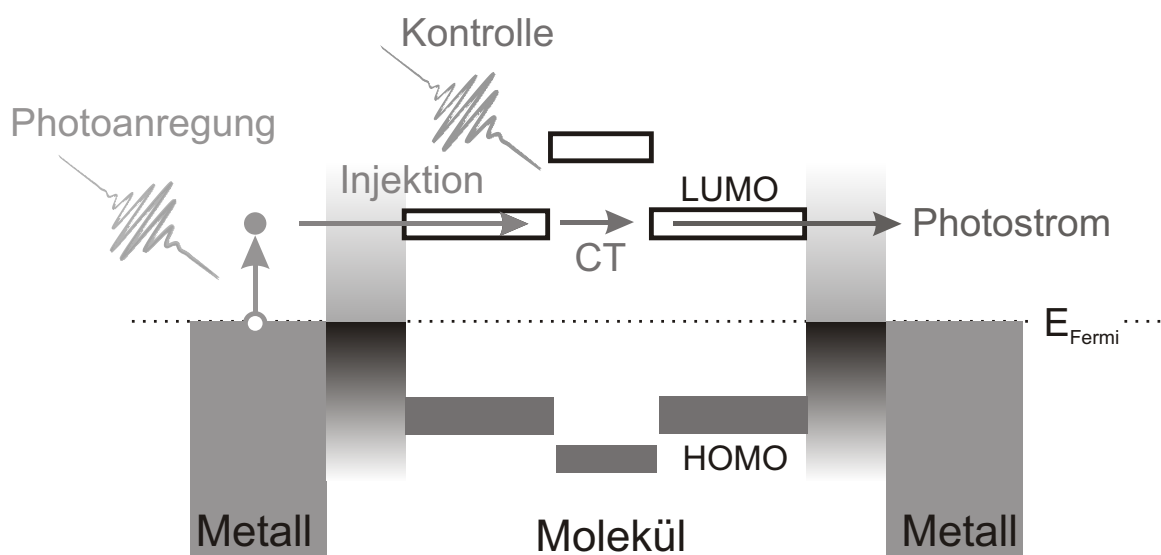
Die MIM-Kontakte gaben Hinweise auf den Einfluss von Grenzflächenzuständen auf den Transport durch eine Potentialbarriere hindurch. Solche Zustände werden aber stark durch die Beschaffenheit der Grenzfläche beeinflusst wie z.B. die Dicke einer Oxidschicht auf einer flächigen Metallelektrode oder Adsorbate darauf. Um diese Effekte gezielt untersuchen zu können, ist eine hohe laterale Auflösung nötig, wie sie z.B. durch ein Rastertunnelmikroskop (STM) erreicht werden kann.

- **Femtosekunden-STM** Die Kombination von Femtosekundenlaserpulsen mit einem Rastertunnelmikroskop bietet gleichzeitig eine sehr hohe zeitliche und räumliche Auflösung (für einen Übersichtsartikel siehe [14]). Außerdem lässt sich durch Veränderung des Abstandes zwischen Spitze und Probe die Breite der Potentialbarriere und somit die Kopplung zwischen den Elektroden variieren. Der erwartete Strom angeregter Elektronen ist aber viel kleiner und schlechter nachzuweisen als in den flächigen MIM-Kontakten, da das Nachweisvolumen ungefähr neun Größenordnungen kleiner ist und zur Kontrolle des Abstandes zwischen Spitze und Probe ein kontinuierlicher Tunnelstrom fließen muss. Dies erfordert eine aufwändige Modulations- und Nachweisteknik. Zusätzlich muss ein durch die thermisch verursachte Ausdehnung der Tunnelspitze hervorgerufenen Artefakt kompensiert werden [15]. Denn durch die Absorption von Photonen und eine schlechte thermische Ankopplung erwärmt sich die Spitze, was zu einer Ausdehnung führt. Diese Expansion wiederum verschmälert die Potentialbarriere, so dass sich ein "lichtinduzierter" Strom ergibt, der das gesuchte Signal angeregter Elektronen überdeckt. Dennoch konnte ein Strom von athermischen Elektronen identifiziert werden [11, 16]. In einem Zwei-Farben-Pump-Probe-Experiment mit Doppelmodulationstechnik wurde auf der Differenzfrequenz detektiert, nachdem das thermische Artefakt durch unterschiedliche Pulslängen bei gleicher Pulsenergie kompensiert worden war. Auf einer GaP:Zn(100)-Probe wurden lokal Signale von etwa 200 fA nachgewiesen, deren räumliche Ausdehnung ca. 5 nm betrug.
- **Silbernanoteilchen auf HOPG** Kleine Silbercluster auf "hochorientiertem pyrolytischem Graphit" [17] bieten die Möglichkeit, mittels zeitaufgelöster Zwei-Photonen-Photoemission sowohl die Ladungsträgerdynamik in den Teilchen zu untersuchen als auch Ladungstransfer zwischen Substrat und Teilchen [18]. Auf Grund der Plasmonenresonanz [19] kann selektiv die Photoemission aus den Nanoteilchen detektiert werden. Die Spektrenform enthält Informationen über die transiente Elektronenverteilung in den Teilchen, während eine Verschiebung der Kanten des Spektrums Auf- und Entladungseffekte widerspiegelt. Diese Art der Photoemissionsspektroskopie erlaubt es somit, transiente Potentialveränderungen auch auf der Nanometerskala zu untersuchen. Aus den Daten konnte zusammen mit einer Simulation, die Relaxationskaskaden in den Nanoteilchen und im Substrat berücksichtigt, gezeigt werden, dass der Ladungstransfer vom Graphit in die Silberteilchen für einen maßgeblichen Anteil der dort deponierten Energie verantwortlich ist.
- **Mechanisch kontrollierte Bruchkontakte** Diese Technik wurde in der vorliegen-



den Arbeit angewendet, um Tunnel- und Molekülkontakte zu präparieren und wird deswegen in Kapitel 3 noch im Detail beschrieben. Freitragende Elektroden auf einem biegsamen Substrat ermöglichen eine Variation des Elektrodenabstandes mit Sub-Å-Präzision [20], was besonders die Herstellung von Molekülkontakten erleichtert. Insbesondere ist es möglich, tatsächlich Einzelmolekülkontakte zu erhalten [21]. Wie schon weiter oben erwähnt könnten solche Kontakte, in denen das Molekül in einem festen quantenmechanischen Zustand vorliegt, die Möglichkeit bieten, elektronisch kohärenten Transport zu untersuchen. Eine zusätzliche Abkühlung des Kontakts auf tiefe Temperaturen (flüssiges Helium) [22], die allerdings hier nicht angewendet wurde, sollte durch eine Fixierung des Moleküls in einer bestimmten Konformation diesen Effekt noch verstärken. Somit scheint es auch bei dieser Technik lohnenswert, die Methoden der kohärenten Kontrolle mit geformten Laserpuls einzusetzen.

Ein mögliches Szenario eines lichtinduzierten und auch -kontrollierten Stroms durch einen Molekülkontakt ist in Abb. 1.2 illustriert. Die Beleuchtung des Kontakts kann zur Anregung von Elektronen in den Elektroden führen. Werden diese Ladungsträger in unbesetzte Zustände des Moleküls injiziert, können sie durch das Molekül transportiert und in der zweiten Elektrode als Strom nachgewiesen werden. Zusätzlich zur Erzeugung dieses Photostroms ergibt sich dann in einem geeignet aufgebauten Molekül auch die Möglichkeit zur Kontrolle des intramolekularen Ladungstransfers durch einen (zweiten) geformten Laserpuls.



**Abb. 1.2.:** Schematische Darstellung eines Metall-Molekül-Metall-Kontakts unter Beleuchtung mit ultrakurzen Laserpuls. In den Elektroden angeregte Elektronen werden in Molekülzustände injiziert. Eine zusätzliche Potentialbarriere innerhalb des Moleküls bietet die Möglichkeit, den Transport durch einen zweiten geformten Laserpuls nach den Methoden der kohärenten Kontrolle zu beeinflussen.

- **Elektromigrierte Nanokontakte** Ein Problem, das sich bei den mechanisch kontrollierten Bruchkontakten ergibt, ist ähnlich wie im Rastertunnelmikroskop ein unerwünschtes thermisches Signal, das durch Ausdehnung der freitragenden Elektroden entsteht. Bei Verwendung von flächig aufliegenden Elektroden tritt dieser Effekt nicht auf, allerdings lässt sich auch der Elektrodenabstand nicht mehr variieren. Solche durch Elektromigration hergestellten Kontakte wurden in dieser Arbeit für die Untersuchung von Tunnelkontakten eingesetzt, s. Kapitel 4. Elektromigration bedeutet, dass in einem metallischen Leiter so hohe Stromdichten erzeugt werden, dass die Leitungselektronen durch Stöße an Defekten oder Korngrenzen so viel Impuls auf die Atomrümpfe übertragen, dass diese sich ebenfalls in Stromrichtung bewegen [23,24]. Mit dieser Methode ist auch die Herstellung von Molekülkontakten möglich, allerdings ist die Ausbeute durch den festen Elektrodenabstand geringer als in den Bruchkontakten [25].

Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung von Nanokontakten, die mittels Techniken hergestellt wurden, die noch nicht in unserer Arbeitsgruppe eingesetzt worden waren. Dabei erfolgte in beiden Fällen, den mechanisch kontrollierten Bruchkontakten und den elektromigrierten Tunnelkontakten, eine enge Kooperation mit der Arbeitsgruppe von H. B. Weber am Forschungszentrum Karlsruhe (jetzt Universität Erlangen). Die Experimente an den zwei Typen von Tunnelkontakten sollten die Frage beantworten, ob sich die Ergebnisse der früher untersuchten Systeme (s.o.) auch auf die neuen Arten von Kontakten übertragen lassen. Der Einsatz von Molekülkontakten führt die Arbeiten an den MIM-Kontakten fort, indem die Oxidbarriere durch ein (oder einige wenige) kovalent gebundene Moleküle ersetzt wird. Dadurch sollte die Kontaktbildung reproduzierbarer werden, da der Kontakt zum Einen auf einen sehr kleinen Raumbereich beschränkt ist und zum Anderen die chemische Bindung besser definiert ist als die Grenzfläche zwischen Metall und amorpher Oxidschicht.

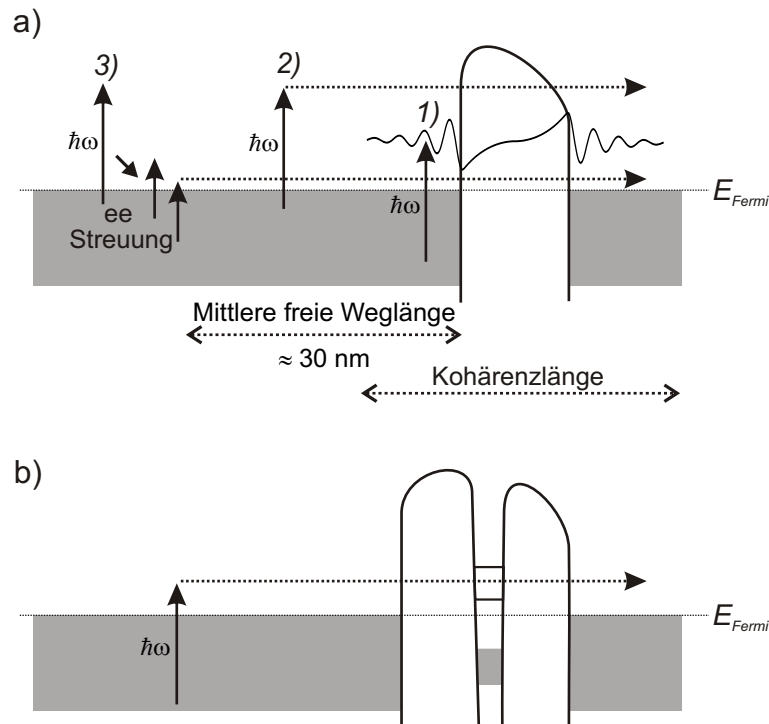
Die weitere Arbeit gliedert sich in folgende Teile: Kapitel 2 fasst die theoretischen Grundlagen über die möglichen Transportmechanismen in Tunnel- und Molekülkontakten zusammen, wobei sowohl auf reinen biasspannungsinduzierten Transport eingegangen wird als auch auf lichtinduzierte Effekte. In Kapitel 3 werden die Ergebnisse zu den mechanisch kontrollierten Bruchkontakten vorgestellt, aufgeteilt in Tunnel- (Kapitel 3.4) und Molekülkontakte (Kapitel 3.5). Im Anschluss folgen die Resultate für elektromigrierte Tunnelkontakte (Kapitel 4) und danach eine Zusammenfassung der Ergebnisse und ein Ausblick (Kapitel 5).

## 2. Elektronentransport in Nanokontakten

Dieses Kapitel behandelt die Grundlagen von Elektronentransport in Tunnel- und Molekülkontakten. Das Hauptaugenmerk liegt dabei auf lichtinduzierten Transportphänomenen, allerdings wird als Grundlage auch der Elektronentransport in den verschiedenen Systemen ohne Beleuchtung behandelt. Nach einer kurzen Einführung, die die verschiedenen Mechanismen vorstellt, folgt eine detailliertere Diskussion der einzelnen Punkte.

In einem einfachen Ein-Teilchen-Bild für Photoströme in (Nano-)Kontakten sind drei verschiedene Transportmechanismen möglich, die in Abb. 2.1a schematisch dargestellt sind. Dabei handelt es sich um photonassistierten Transport (Mechanismus 1), einen kohärenten Prozess, bei dem die Phase der elektronischen Wellenfunktion angeregter Grenzflächenzustände an der Barriere von Bedeutung ist, weiterhin um den Transport primär angeregter Ladungsträger (Mechanismus 2), bei dem angeregte Elektronen ballistisch zum Kontaktbereich transportiert werden und schließlich um den Transport sekundärer heißer Ladungsträger (Mechanismus 3), bei dem angeregte Elektronen auf Grund von Stößen mit anderen Elektronen den Kontaktbereich nur diffusiv erreichen. Für die weitere Diskussion soll zunächst nur der einfachere Fall eines Tunnelkontakts betrachtet werden. Welcher Transportmechanismus der drei angeführten dominiert, hängt stark von der Stelle ab, an der die Ladungsträger angeregt werden. Ausschlaggebend sind dabei zwei typische Längenskalen im Kontakt: die Kohärenzlänge und die mittlere freie Weglänge angeregter Ladungsträger. Die Kohärenzlänge gibt an, wie weit sich ein angeregtes Elektron (in Form eines Wellenpaketes) bewegen kann, bis durch elastische Elektron-Elektron-Stöße die Phasenbeziehung zwischen den einzelnen Teilwellen verlorenght. Die mittlere freie Weglänge dagegen ist die Strecke, die ein Elektron zurücklegt, ohne durch inelastische Stöße Energie an andere Elektronen abzugeben. Daraus ergibt sich auch die Trennung in ballistischen und diffusiven Transport für die Mechanismen 2) und 3) aus Abb. 2.1.

Das bisher diskutierte Bild ist eine starke Vereinfachung für lichtinduzierten Transport, denn dabei wird die Wechselwirkung von Ladungsträgern untereinander vernachlässigt, wie Bildung von Exzitonen oder Aufladung des Kontakts, sowie elektronisch ausgelöste strukturelle Dynamik. Für einen Metall-Isolator-Metall-Kontakt ist diese Näherung wahrscheinlich sinnvoll, ein Einzelmolekülkontakt jedoch wird in komplexerer Weise auf Beleuchtung reagieren. Eine molekulare Brücke zwischen zwei Elektroden führt zu zusätzlichen Zuständen zwischen den Elektroden und somit werden resonantes Tunneln, Aufladungseffekte, exzitonische Anregungen und dynamische Bewegungen des Moleküls wichtig. Im Falle von resonantem Tunneln können Resonanzen im Tunnelmatrizelement effiziente Transportpfade



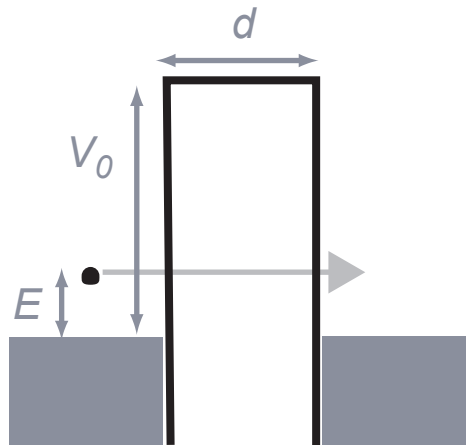
**Abb. 2.1.:** a) Schematische Darstellung von photoinduzierten Ladungstransferprozessen in einem mikroskopischen Tunnelkontakt. Abhängig vom Ort der Ladungsanregung, der Kohärenzlänge und der mittleren freien Weglänge angeregter Ladungsträger lassen sich verschiedene Transportmechanismen unterscheiden: 1) photonassisterter Transport, 2) Transport primär angeregter Ladungsträger und 3) Transport sekundärer heißer Ladungsträger. b) Resonantes Tunneln angeregter Ladungsträger z.B. in einem Molekülkontakt.

de für Elektronen mit nur kleiner Überschussenergie zur Verfügung stellen, s. Abb. 2.1b. Diese Resonanzen beeinflussen alle drei oben diskutierten Transportmechanismen stark. Zusätzlich dazu reagiert die molekulare Struktur dynamisch auf die Injektion von angeregten Ladungsträgern, was zu Ladungseinfang und Aufladungseffekten führt.

Außer den rein elektronischen Effekten können noch weitere Prozesse in den Elektroden die Leitfähigkeit des Kontakts beeinflussen. Diese werden, ebenso wie die bisher besprochenen Mechanismen in den nächsten Unterkapiteln noch detaillierter diskutiert.

## 2.1. Transport ohne Beleuchtung

Wie schon zu Beginn dieses Kapitels erwähnt werden vor einer Diskussion der lichtinduzierten Phänomene in Nanokontakten Transportprozesse ohne Beleuchtung vorgestellt. Dabei werden Elektronentransfer durch Tunnel- und Molekülkontakte sowie die Feldemission jeweils getrennt behandelt.



**Abb. 2.2.:** Schema eines Tunnelkontakts mit rechteckiger Potentialbarriere. Die Breite der Barriere ist  $d$ , ihre Höhe von der Fermienergie aus  $V_0$ . Das tunnelnde Elektron besitzt die Energie  $E$  (ebenfalls vom Fermienergie aus gerechnet).

### 2.1.1. Tunnelkontakte

Ein Tunnelkontakt besteht im Allgemeinen aus zwei Elektroden (Metall, Halbleiter, Supraleiter, ...) und einer Potentialbarriere dazwischen. Die Barriere kann durch Vakuum gebildet werden oder durch einen anderen Isolator, dessen Bandlücke groß genug ist. Im klassischen Bild kann ein Elektron, das in einer Elektrode sitzt, die andere nicht erreichen, da es sich nicht innerhalb der Barriere aufhalten darf, wenn seine Energie kleiner ist als die Barrierenoberkante. Durch den quantenmechanischen Tunneffekt allerdings gibt es eine von Null verschiedene Transmissionswahrscheinlichkeit für den Übergang zwischen den Elektroden. Diese Transmissionswahrscheinlichkeit ist zum Einen für den oben erwähnten ballistischen Transport primär angeregter Ladungsträger wichtig, zum Anderen aber auch für das kohärente photonassistierte Tunneln, da durch die Kopplungsstärke zwischen den Elektroden die Aufspaltung der Grenzflächenzustände bestimmt wird. Um die charakteristischen Eigenschaften des Tunneffekts zu beschreiben, genügen schon einfache eindimensionale Modelle. Für die Anpassung an reale Elektroden und Barrieren sind jedoch diverse Verfeinerungen nötig.

#### Transmissionskoeffizient einer rechteckigen Barriere

Der einfachste Fall ist eine rechteckige Barriere, d.h. die Barrierenhöhe zwischen Elektrode und Isolator ist für beide Elektroden gleich groß, z.B. wenn sie aus dem gleichen Material bestehen, s. Abb. 2.2. In diesem Fall ist der Tunnelkontakt vollständig durch die Breite der Barriere  $d$  und ihre Höhe  $V_0 - E$  charakterisiert, wobei  $E$  die Energie des Elektrons ist. Für Vakuum als Isolator und Tunneln von der Fermienergie aus ist die Barrierenhöhe die Austrittsarbeit  $\Phi$ . Für die Temperatur  $T = 0\text{ K}$  gibt es keine Elektronen, die die Barriere auf Grund von thermischer Energie überqueren könnten. Als Ansatz für die Wellenfunktion des Systems werden in den Elektroden ebene Wellen verwendet und innerhalb der

Barriere exponentiell abfallende und ansteigende Terme. Mit den Stetigkeitsbedingungen für die Wellenfunktion und ihre Ableitung an den Grenzflächen lässt sich die Lösung bestimmen. Der Transmissionskoeffizient ergibt sich aus dem Quotienten von transmittiertem zu einfallendem Strom und lautet:

$$T = \left[ 1 + \frac{k^2 + \kappa^2}{4k^2\kappa^2} \sinh^2(\kappa d) \right]^{-1} \quad (2.1)$$

Dabei ist  $k^2 = \frac{2m}{\hbar^2}E$  und  $\kappa^2 = \frac{2m}{\hbar^2}(V_0 - E)$  mit  $m$  der Elektronenmasse und  $\hbar$  dem Planckschen Wirkungsquantum. Für hohe und/oder breite Barrieren mit  $\kappa d \gg 1$  (für  $V_0 - E = 4 \text{ eV}$  müsste gelten  $d \gg 1 \text{ \AA}$ ) kann der Ausdruck durch eine Näherung vereinfacht werden:

$$T = \frac{16k^2\kappa^2}{(k^2 + \kappa^2)^2} e^{-2\kappa d} \quad (2.2)$$

### WKB-Näherung für beliebige Barrierenformen

Um auch Barrieren beschreiben zu können, deren Höhe vom Ort abhängt (hier:  $V = V(x)$ ), wird die von Wenzel, Kramer und Brillouin entwickelte WKB-Näherung verwendet. Dabei wird der Term  $e^{-2\kappa d}$  aus Gl. 2.2 durch folgenden Integralausdruck ersetzt:

$$\exp\left[-2 \int_{d_1}^{d_2} \kappa(x) dx\right] = \exp\left[-2 \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{1/2} \int_{d_1}^{d_2} (V(x) - E)^{1/2} dx\right] \quad (2.3)$$

$d_1$  und  $d_2$  sind dabei die Punkte, an denen die Barriere die Fermienergie schneidet.

### Vom Transmissionskoeffizienten zur Stromdichte

Der oben angegebene Transmissionskoeffizient  $T(E)$  (Gl. 2.2 und Gl. 2.3) hängt von der Energie des Elektrons ab. Da in einer Elektrode nach Anlegen einer Spannung Elektronen mit vielen verschiedenen Energien tunneln können, muss, um die Stromdichte zu erhalten, die Transmission für alle möglichen Energien aufsummiert werden. Die hier dargestellte Berechnung folgt denen von Simmons [26] und Wiesendanger [27].

Die Energie  $E$  des Elektrons in Gl. 2.3 ist nicht seine gesamte Energie, sondern nur der Anteil  $E_x = mv_x^2/2$  normal zur Barriere, da der Transmissionskoeffizient im Modell eines freien Elektronengases nur von der Energie  $E_x$  abhängt [27]. Die Anzahl von Elektronen, die von Elektrode 1 zu Elektrode 2 tunneln, berechnet sich dann aus

$$N_1 = \int_0^{v_m} v_x n(v_x) T(E_x) dv_x = \frac{1}{m} \int_0^{E_m} n(v_x) T(E_x) dE_x \quad (2.4)$$

wobei  $E_m$  die maximale kinetische Energie der Elektronen ist und  $n(v_x)dv_x$  die Anzahl von Elektronen pro Volumeneinheit mit einer Geschwindigkeit zwischen  $v_x$  und  $v_x + dv_x$ . Für eine isotrope Geschwindigkeitsverteilung, wie sie hier angenommen wird, gilt für die Elektronendichte in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit  $v$  [28]

$$n(v)dv_x dv_y dv_z = \frac{2m^3}{h^3} f(E) dv_x dv_y dv_z \quad (2.5)$$

mit der Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion  $f(E) = (1 + \exp[(E - E_F)/k_B T])^{-1}$ . Da hier nur die Geschwindigkeitsverteilung in  $x$ -Richtung interessiert, kann über die anderen Koordinaten integriert werden:

$$n(v_x) = \frac{2m^3}{h^3} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} f(E) dv_y dv_z \quad (2.6)$$

$$= \frac{4\pi m^2}{h^3} \int_0^{\infty} f(E) dE_r \quad (2.7)$$

Hier wurde der Integrand in Polarkoordinaten ausgedrückt:

$$v_r^2 = v_y^2 + v_z^2 \quad \text{und} \quad E_r = \frac{1}{2} m v_r^2 \quad (2.8)$$

$n(v_x)$  in Gl. 2.4 eingesetzt ergibt für die Anzahl der tunnelnden Elektronen

$$N_1 = \frac{4\pi m}{h^3} \int_0^{E_m} T(E_x) dE_x \int_0^{\infty} f(E) dE_r \quad (2.9)$$

Für den entgegengesetzten Prozess, Tunneln von Elektrode 2 nach 1, gilt dieselbe Tunnelwahrscheinlichkeit  $T(E_x)$ , so dass ohne angelegte Biasspannung zwischen den Elektroden kein Strom fließen kann. Wenn die Elektrode 2 auf positivem Potential  $U$  liegt, muss die Fermifunktion durch  $f(E + eU)$  ersetzt werden.

$$N_2 = \frac{4\pi m}{h^3} \int_0^{E_m} T(E_x) dE_x \int_0^{\infty} f(E + eU) dE_r \quad (2.10)$$

Für den Nettofluss von Elektronen gilt  $N = N_1 - N_2$  und schließlich für die Stromdichte  $j = eN$  mit der Elementarladung  $e$ :

$$j = e \int_0^{E_m} T(E_x) dE_x \left[ \frac{4\pi m}{h^3} \int_0^{\infty} [f(E) - f(E + eU)] dE_r \right] \quad (2.11)$$

Falls die Zustandsdichte in den Elektroden energieabhängig ist, müssen in der obigen Formel noch die Faktoren  $\rho_1(E)$  und  $\rho_2(E + eU)$  ergänzt werden. Für den Strom durch den Kontakt ist das Produkt aus der Anzahl der erlaubten Zustände  $\rho(E)$  und ihrer Besetzungswahrscheinlichkeit  $f(E)$  bestimmend. Dabei müssen die jeweiligen Zustände in der ersten Elektrode besetzt und in der zweiten unbesetzt sein. Im Fall von Gold und dem in diesen Experimenten zugänglichen Energiebereich von ca.  $\pm 3$  eV um die Fermienergie kann die Zustandsdichte als konstant angenommen werden.

Um den obigen Ausdruck für eine allgemeine Barriere lösen zu können, werden in [26] zum Einen für das Integral in der Transmissionswahrscheinlichkeit  $T(E_x)$  Näherungslösungen angegeben. Zum Anderen lassen sich auch die Integrale über die Energien  $E_x$  und  $E_r$  vereinfachen. Im Folgenden soll der Fall einer (vor Anlegen einer Spannung) rechteckigen Barriere für die Sonderfälle sehr kleiner oder sehr großer Spannung behandelt werden.

### Rechteckige Barriere bei verschiedenen Spannungen

In der in [26] abgeleiteten Näherungsformel für die Stromdichte  $j$  sind zwei Parameter der Potentialbarriere ausschlaggebend: die mittlere Höhe  $\bar{\Phi}$  und die Breite  $\Delta d = d_1 - d_2$  zwischen den Schnittpunkten der Barriere mit der Fermienergie, wie sie auch in Gl. 2.3 im Integral benutzt wurde.

Für den Fall einer sehr kleinen angelegten Spannung ( $U \simeq 0$ ), bei dem die Barriere praktisch nicht verformt wird, gilt:

$$\Delta d = d \quad \text{und} \quad \bar{\Phi} = \Phi \quad (2.12)$$

Zusätzlich kann der Ausdruck für die Stromdichte nach Potenzen der Spannung  $U$  entwickelt werden. Der Abbruch nach dem Glied erster Ordnung liefert eine lineare (ohmsche) Spannungsabhängigkeit:

$$j(d) = \frac{3}{2} \sqrt{2m\Phi} \left( \frac{e}{h} \right)^2 U \frac{1}{d} \exp \left[ -\frac{4\pi}{h} \sqrt{2m\Phi} d \right] \quad (2.13)$$

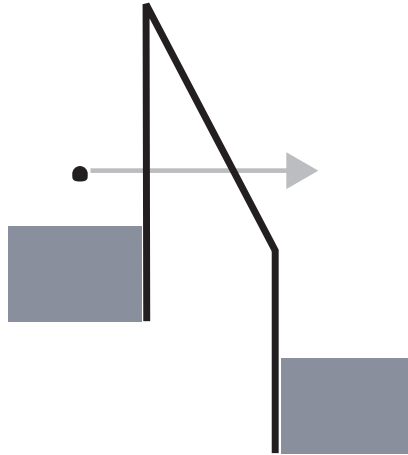
Zusätzlich zu der exponentiellen Abhängigkeit von  $d$  und  $\Phi$  erscheinen beide Größen auch im Vorfaktor der Exponentialfunktion.

Bei sehr großen Spannungen, bei denen gilt  $eU > \Phi$ , wird die Barriere so stark (hier zu einem Dreieck) verformt, dass die effektive Breite kleiner wird als das ursprüngliche  $d$ . Bei einem linearen Spannungsabfall entlang der Barriere gilt:

$$\Delta d = \frac{\Phi d}{eU} \quad \text{und} \quad \bar{\Phi} = \frac{\Phi}{2} \quad (2.14)$$

Für den Fall, dass die angelegte Spannung das Fermienergielevel von Elektrode 2 unter die Unterkante des Leitungsbandes von Elektrode 1 bringt (s. Abb. 2.3), ist kein Tunneln von Elektrode 2 nach 1 möglich, nur von 1 nach 2. Für dieses Szenario, das äquivalent





**Abb. 2.3.:** Tunnelkontakt mit hoher angelegter Biasspannung:  $eU > \Phi$ . Es ergeben sich Verhältnisse analog zur Feldemission.

zur Feldemission ist (s.u.), ergibt sich folgender Ausdruck für die Stromdichte ( $E_{el}$  ist das elektrische Feld zwischen den Elektroden):

$$j = \frac{2,2e^3 E_{el}^2}{8\pi h \Phi} \exp \left[ -\frac{8\pi}{2,96 h e E_{el}} \sqrt{2m} \Phi^{3/2} \right] \quad (2.15)$$

Die Zahlenwerte ergeben sich aus den Näherungen im Integral in der Transmissionswahrscheinlichkeit Gl. 2.3.

### Bildladungspotential

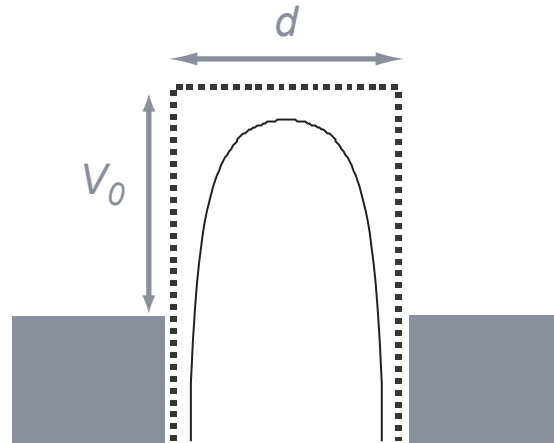
Um das Modell der rechteckigen Barriere aus dem vorhergehenden Abschnitt zu verbessern, kann das Bildladungspotential des tunnelnden Elektrons berücksichtigt werden. Wenn sich ein Elektron vor einer Metalloberfläche befindet, induziert es im Metall eine Spiegelladung mit entgegengesetztem Vorzeichen und gleichem Betrag. Bei nur einer Metalloberfläche lässt sich das resultierende Potential schreiben als

$$V(x) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot 2x} \quad (2.16)$$

Dabei ist  $\epsilon_0$  die Dielektrizitätskonstante des Vakuums und  $x$  der Abstand des Elektrons von der Metalloberfläche.

Bei zwei Elektroden wie im Tunnelkontakt induzieren die Spiegelladungen in einer Elektrode selbst wieder Ladungen in der anderen, so dass sich eine unendliche Summe aus den einzelnen Beiträgen ergibt:

$$V(x) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[ \frac{1}{2x} + \sum_{n=1}^{\infty} \left( \frac{nd}{(nd)^2 - x^2} - \frac{1}{nd} \right) \right] \quad (2.17)$$



**Abb. 2.4.:** Durch das Bildladungspotential des tunnelnden Elektrons verformte (ursprünglich rechteckige) Barriere. Sowohl die Höhe als auch die Breite verringern sich.

Das Potential ist symmetrisch zur Barrierenmitte. Dort, bei  $x = d/2$  gilt

$$V\left(\frac{d}{2}\right) = -\frac{e^2}{2\pi\epsilon_0 d} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} = -\frac{e^2}{2\pi\epsilon_0 d} \ln 2 \quad (2.18)$$

Die maximale Barrierenhöhe beträgt damit nur noch  $\Phi - V(d/2)$ . Außerdem wird die Barriere schmaler. Das Ergebnis zeigt Abb. 2.4. Beide Punkte führen zu einem erhöhten Tunnelstrom.

### 2.1.2. Feldemission

In Kontakten, die bei kleinen oder mittleren Spannungen nur einen kleinen Strom fließen lassen, kann die Tunnelwahrscheinlichkeit für Elektronen durch Anlegen einer hohen Spannung deutlich vergrößert werden. Wie schon weiter oben beschrieben wird die Barriere dabei zu einem Dreieck verformt, so dass sich ihre effektive Breite verringert. Dieser Effekt findet z.B. in Feldemissionsspitzen, die als Elektronenquellen dienen, Verwendung. Hier tunnelt das Elektron ins Vakuum und nicht in eine zweite Elektrode, aber die Argumentation ist in beiden Fällen dieselbe.

Berücksichtigt man noch den Einfluss von Bildladungen, wird die Spitze des dreieckförmigen Potentialverlaufs abgerundet und die Maximalhöhe verringert, was zu einer zusätzlichen Erhöhung des Tunnelstroms führt.

Zur Beschreibung des Prozesses wird die Fowler-Nordheim-Gleichung verwendet:

$$j_{FN} = \frac{e^3 E^2}{8\pi\hbar\Phi t^2(w)} \exp\left[-\frac{4}{3} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{1/2} \frac{\Phi^{3/2}}{eE} \nu(w)\right] \quad (2.19)$$

Hier und im Weiteren ist  $E$  die elektrische Feldstärke zwischen den Elektroden.  $t(w)$  und  $\nu(w)$  sind elliptische Integrale, die die Verformung der Potentialbarriere durch den

Bildladungseffekt berücksichtigen. Sie sind tabelliert [29]. Als Näherungswerte werden angegeben [30]:

$$t(w) \approx 1 \quad \text{und} \quad \nu(w) = 0, 4 \dots 0, 8 \quad (2.20)$$

In [31] findet sich eine Formel, um  $\nu(w)$  zu berechnen:

$$\nu(w) = \nu_0 - w^2 \quad \text{mit} \quad \nu_0 = 0, 95 \quad (2.21)$$

[32] liefert eine Beziehung für  $w$  in SI-Einheiten:

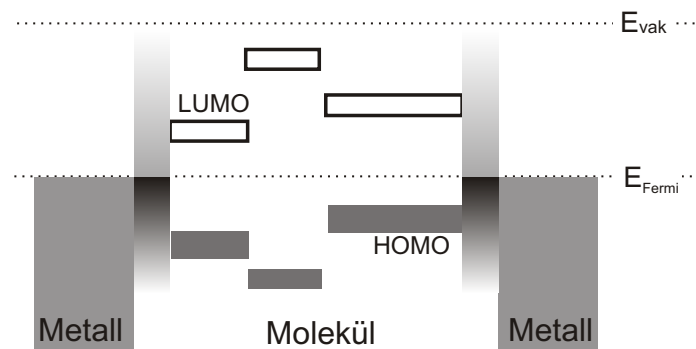
$$w = \frac{1}{\Phi} \left( \frac{e^3 E}{4\pi\epsilon_0} \right)^{1/2} = \frac{\Delta\Phi}{\Phi} \quad (2.22)$$

Aus dieser Definition wird ersichtlich, dass  $w$  die normierte, d.h. auf die Austrittsarbeit  $\Phi$  bezogene Absenkung der Potentialbarriere durch den Bildladungseffekt ist. Die genauen Werte von  $w$ ,  $t(w)$  und  $\nu(w)$  sowie ihr Einfluss auf die Fowler-Nordheim-Formel werden in Kapitel 4.5 im Detail diskutiert.

### 2.1.3. Molekülkontakte

Ein Molekülkontakt unterscheidet sich von den oben besprochenen Tunnelkontakten dadurch, dass im Bereich zwischen den Elektroden in der Nähe der Fermienergie elektronische Zustände auftreten, die aus Molekülorbitalen hervorgehen. Sie können räumlich am Molekül (oder Teilen davon) lokalisiert sein oder sich auch bis in die Metallelektroden erstrecken. Ein mögliches Energieschema zeigt Abb. 2.5. Die Bindung zwischen Metall und Molekül erfolgt in den hier diskutierten Modellen und auch in den Experimenten fast ausschließlich durch Thiolgruppen, meist wird als Metall Gold verwendet. In Lösung besitzt das Molekül an seinen Enden Schwefelatome, an denen jeweils ein Wasserstoffatom gebunden ist. Dieses wird beim Kontakt mit dem Metall abgespalten, so dass sich die starke kovalente Gold-Schwefel-Bindung bilden kann. Die Art und Stärke der Bindung beeinflusst den Transport durch das Molekül auf verschiedene Arten [33]: Einerseits erhöht eine stärkere Kopplung zwischen Metall und Schwefel die Leitfähigkeit, andererseits wird die Bindung zum ersten Kohlenstoffatom des Moleküls geschwächt, was den Transport erschwert. Wenn elektronische Orbitale der Schwefelatome bei ähnlichen Bindungsenergien liegen wie Orbitale des Moleküls, können sich durch Mischung neue Zustände ergeben, die an der Ankergruppe lokalisiert sind. Diese möglichen Grenzflächenzustände sind in den hier gezeigten Energieschemata zwischen Metallelektrode und Molekülorbitalen angedeutet.

An eine eher phänomenologische Beschreibung von elektronischem Transport durch einen Molekülkontakt schließt sich die Diskussion eines Tight-Binding-Modells an, das auch die quantitative Simulation des Transportverhaltens erlaubt. Mit diesen Methoden kann auch die Möglichkeit einer kohärenten Kontrolle des Photostroms durch Lichtfelder untersucht werden, wie im letzten Teilabschnitt gezeigt wird.

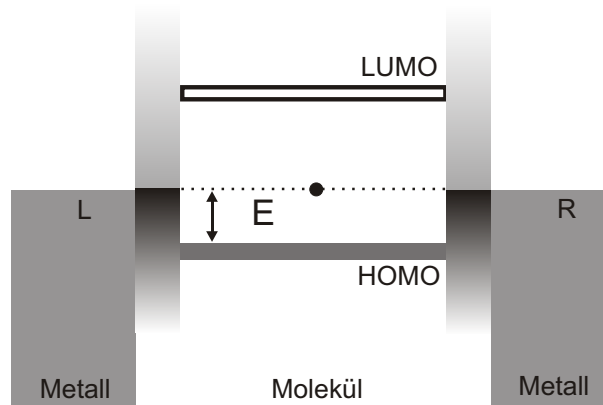


**Abb. 2.5.:** Mögliches Potentialschema eines Molekülkontakts. Verschiedene Orbitale sind an unterschiedlichen Teilen des Moleküls lokalisiert. An den Thiolankergruppen können lokalisierte Zustände auftreten.

### Resonanter Transport

Durch die erhöhte Zustandsdichte im Bereich der Molekülzustände (s. Abb. 2.5) können, wie im Folgenden beschrieben wird, bei bestimmten Werten der Biasspannung Resonanzen auftreten, d.h. ein Elektron tunnelt resonant durch einen Molekülzustand, was zu einer höheren Leitfähigkeit des Kontakts führt.

Zur Veranschaulichung soll im Folgenden als Beispiel ein Kontakt dienen, bei dem nur der HOMO- (highest occupied molecular orbital) und der LUMO-Zustand (lowest unoccupied molecular orbital) betrachtet werden, die sich zur Vereinfachung auch gleichmäßig über das Molekül erstrecken, s. Abb. 2.6. Außerdem sind mögliche, an den Schwefelatomen lokalisierte Grenzflächenzustände angedeutet. Die energetische Lage der Molekülorbitale im Kontakt kann sich von der im freien Molekül unterscheiden, da das Molekül durch die Bindung an die Metallelektroden aufgeladen werden kann. Im hier vorliegenden Fall von Thiolmolekülen verursachen die Schwefelatome durch ihre Elektronegativität eine negative Aufladung, so dass alle elektronischen Zustände des Moleküls zu höheren Energien hin verschoben werden. Wenn man davon ausgeht, dass das Fermi-niveau der Elektroden vor der Aufladung des Moleküls in der Mitte zwischen dem HOMO- und dem LUMO-Zustand liegt, ergibt sich, wie in Abb. 2.6 angedeutet, für das HOMO eine Position näher am chemischen Potential der Elektroden als für das LUMO. Das virtuelle Energieniveau  $\varepsilon$ , das ohne angelegte Spannung auf Höhe des chemischen Potentials  $\mu$  der Elektroden liegt, dient als Referenz für die Verschiebung von molekularen Zuständen relativ zu den Elektrodenenergien bei Anlegen einer äußeren Spannung. Der Abstand  $\Delta E$  zwischen  $\varepsilon$  und HOMO bzw. LUMO soll bei Anlegen einer Spannung konstant bleiben. Wie sich  $\varepsilon$  relativ zu den chemischen Potentialen der Elektroden verschiebt, hängt von der Art der Kopplung zwischen Molekül und Metall ab. Dabei lassen sich zwei extreme Fälle unterscheiden: Bei der asymmetrischen Variante (z.B. in einem Rastertunnelmikroskop) ist das Molekül an eine Elektrode sehr stark gekoppelt, an die andere nur schwach. Dies führt dazu, dass das Energieniveau  $\varepsilon$  des Moleküls sich ebenso weit verschiebt wie das chemische Potential der gut gekoppelten Seite, s. Abb. 2.7. Ist die angelegte Spannung größer als die Energiedifferenz



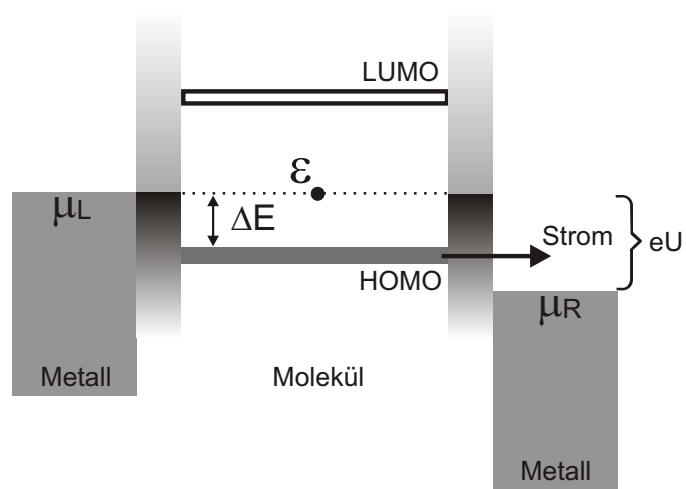
**Abb. 2.6.:** Molekülkontakt im Gleichgewichtszustand. Das virtuelle Energieniveau  $\varepsilon$  befindet sich auf gleicher Höhe wie die chemischen Potentiale der Elektroden. Zur Vereinfachung werden nur das HOMO- und LUMO-Orbital betrachtet.  $\Delta E$  ist der energetische Unterschied zwischen dem HOMO und dem Niveau  $\varepsilon$ .

$\Delta E$  zwischen HOMO und  $\varepsilon$  ( $eU > \Delta E$ ), kann ein Strom resonant durch das HOMO-Orbital fließen. Im anderen Fall ist die Kopplung des Moleküls an beide Elektroden etwa gleich, so dass  $\varepsilon$  in der Mitte zwischen beiden chemischen Potentialen liegt, Abb. 2.8. Dann muss für einen Stromfluss durch das HOMO gelten:  $eU > 2\Delta E$ .

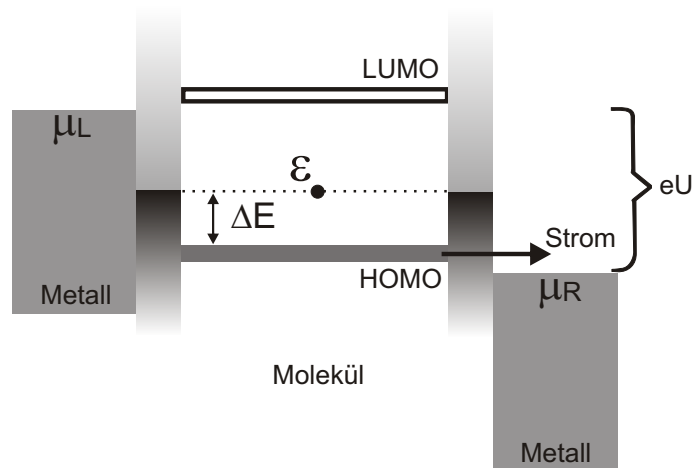
Um den Effekt zu illustrieren, den die einzelnen Molekülorbitale auf den Strom durch den Kontakt haben, soll als Beispiel ein Datensatz aus [22] diskutiert werden, s. Abb. 2.9. Diese Messungen wurden bei ca. 30 K durchgeführt, so dass der Effekt der einzelnen Orbitale gut sichtbar ist. Bei Raumtemperatur, wie in den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten, sind die entsprechenden Strukturen sehr viel schlechter oder gar nicht zu identifizieren, da sie durch die zusätzliche thermische Energie verbreitert sind. Der Strom in Abb. 2.9 zeigt Stufen, denn jedesmal, wenn ein weiterer Molekülzustand durch Variation der Biasspannung zum Transport beitragen kann, nimmt der Strom zu. In der Ableitung des Stroms ist direkt die Lage und die Form der Energieniveaus zu erkennen. Die Breite der Zustände im Vergleich zu denen eines freien Moleküls gibt einen Anhaltspunkt über die Stärke der Kopplung an die Elektroden.

### Tight-Binding-Modell

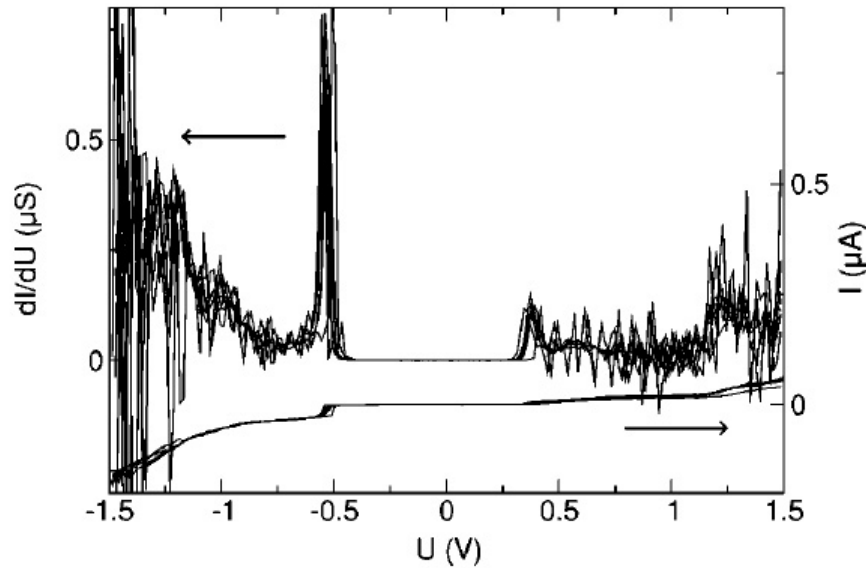
Im Folgenden soll eine mögliche Vorgehensweise zur quantenmechanischen Berechnung (angelehnt an [34]) kurz vorgestellt werden, die auch später für die Behandlung eines Kontakts unter Beleuchtung verwendet werden wird. Hier sollen weniger die mathematischen Details im Vordergrund stehen als die prinzipiellen Ideen, die eine Modellierung dieses komplexen Problems ermöglichen. Zuerst muss der Hamiltonoperator  $\hat{H}$  des Systems bekannt sein. Dazu wird hier ein einfaches Ein-Elektronen-Modell verwendet, das keine dissipative Kopplung an die Umwelt (z.B. Vibrationen im Molekül oder Phononen im Metall) und auch keine elektronischen Korrelationseffekte enthält. Ein sog. Tight-Binding-Formalismus,



**Abb. 2.7.:** Asymmetrische Kopplung. Die Kopplung des Moleküls an die linke Elektrode ist sehr viel stärker als an die rechte, so dass  $\epsilon$  und  $\mu_L$  immer auf gleicher Höhe liegen. Wenn das chemische Potential der rechten Elektrode weit genug erniedrigt wird ( $eU > \Delta E$ ), kann ein Strom durch das HOMO-Orbital fließen.



**Abb. 2.8.:** Symmetrische Kopplung. Die Kopplungsstärke des Moleküls an beide Elektroden ist ungefähr gleich. Somit liegt  $\epsilon$  in der Mitte zwischen  $\mu_L$  und  $\mu_R$ . Strom durch das HOMO kann fließen, wenn gilt  $eU > 2\Delta E$ .

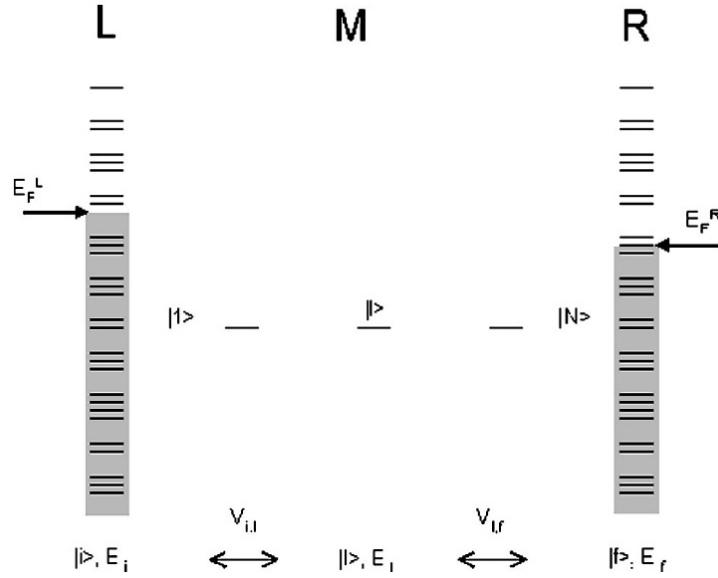


**Abb. 2.9.:** Mehrere Strom-Spannungskennlinien eines Molekülkontakts mit 2,5-di[para-acetylmercaptophenyl]ethinyl]-4-nitro-acetylanilin bei ca. 30 K (aus [22]). Aufgetragen sind der Strom und die differentielle Leitfähigkeit (Ableitung des Stroms nach der Spannung). Immer wenn die angelegte Spannung groß genug ist, dass ein weiterer Molekülzustand zum Strom beitragen kann, erhält man eine Stufe im Strom und einen Peak in der differentiellen Leitfähigkeit.

wie er auch für Bandstrukturrechnungen in Festkörpern mit stark lokalisierten Elektronen eingesetzt wird, geht von isolierten (Atom-)Orbitalen aus. Dementsprechend wird das Molekül durch mehrere räumlich lokalisierte Energieniveaus beschrieben, s. Abb. 2.10. Der Hamiltonoperator enthält die Zustände in den beiden Elektroden (Reservoirs) und die des Moleküls sowie die Kopplungen der Molekülzustände untereinander und mit den Reservoirs. Durch Anlegen einer Biasspannung an den Elektroden ergibt sich für jedes Energieniveau eine Verschiebung, was jeweils dem Spannungsabfall an einem Molekülteil entspricht.

Um nun den Strom zu berechnen, wird ein Elektron zur Zeit  $t = 0$  in einem Zustand  $i_0$  des linken Reservoirs präpariert. Für  $t > 0$  entwickelt sich das System nach der Schrödingergleichung. Die interessierende Größe ist die Übergangswahrscheinlichkeit in einen Zustand  $f_0$  des rechten Reservoirs, d.h.  $|c_{f_0}(t)|^2$ . Der Strom ergibt sich dann aus der Summe über alle möglichen Transportpfade, d.h. unter Berücksichtigung aller energetisch erlaubten Anfangs- und Endzustände.

Zur Berechnung des Koeffizienten  $c_{f_0}(t) = \langle f_0 | \exp(-i/\hbar \hat{H}t) | i_0 \rangle$  wird die Schrödinger-Gleichung mit Hilfe der Methode der Greenschen Funktion gelöst. Allgemein betrachtet ist die Greensche Funktion die Lösung einer inhomogenen Differentialgleichung, wobei die Inhomogenität durch eine Diracsche Deltafunktion ersetzt wurde. Um eine partikuläre Lösung der Differentialgleichung mit einer gegebenen Inhomogenität zu finden, wird diese Inhomogenität mit der Greenschen Funktion gefaltet. Für den Fall der Schrödinger-Differentialgleichung ergibt sich die Greensche Funktion im Zeitraum,  $G(t - t_0)$ , aus dem Zeitentwicklungsoperator  $U(t, t_0)$ , der eine Wellenfunktion zu zwei Zeitpunkten miteinan-



**Abb. 2.10.:** Energieschema eines Molekülkontakts. Neben den elektronischen Zuständen in den Metallelektroden sind auch Zustände am Molekül lokalisiert.

der verknüpft:  $|\Psi(t)\rangle = U(t, t_0)|\Psi(t_0)\rangle$ .

Der für die gesuchte Übergangswahrscheinlichkeit zu bestimmende Koeffizient  $c_{f_0}(t)$  lässt sich mit der retardierten Greenschen Funktion des Systems in Zusammenhang bringen [34] und man erhält eine Übergangsrate in den Zustand  $f_0$ . Um bei gegebener Biasspannung den gesamten Strom berechnen zu können, müssen die Übergänge für alle möglichen Startzustände  $i_0$  aufsummiert werden. Da der Transport nur isoenergetisch erfolgt, sind alle Zustände zu berücksichtigen, die im Energieintervall  $E_{FL} < E < E_{FR}$  zwischen dem Fermi-niveau der linken und dem durch die Biasspannung verschobenen der rechten Elektrode liegen.

Im Folgenden soll ein mit dem gerade beschriebenen Formalismus berechnetes Beispiel aus [10] vorgestellt werden, das in Kapitel 2.2.3 bei der Behandlung von lichtinduziertem Ladungstransfer wieder aufgegriffen wird. Dabei handelt es sich um ein Xylyldithiol-Molekül zwischen zwei Goldelektroden, s. Abb. 2.11. Neben der Lage der molekularen Energieniveaus muss auch die Position der Fermienergie des Metalls relativ zu den molekularen Niveaus bestimmt werden. Außerdem wird noch die Kopplungsstärke zwischen den Goldelektroden und den Schwefelatomen der Thiolgruppen benötigt, aus der sich die Zustandsdichte des Systems ergibt. Damit kann dann Transport durch den Kontakt berechnet werden. Abb. 2.12 zeigt eine Strom-Spannungskennlinie in logarithmischer Auftragung. Wie sich diese Kurve durch Beleuchten des Kontakts verändert, wird in einem der nächsten Kapitel gezeigt.



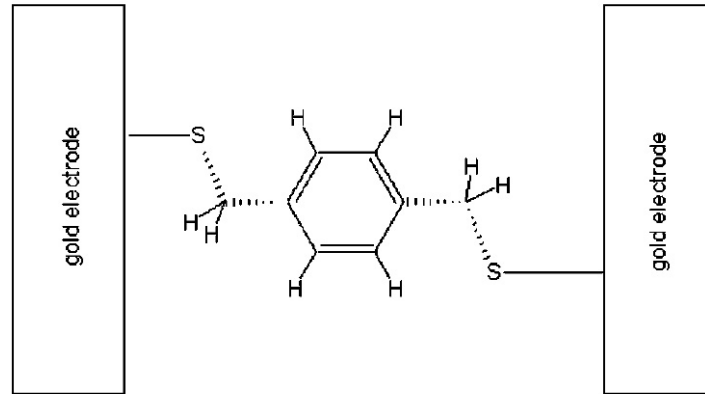


Abb. 2.11.: Schematische Zeichnung eines Kontakts mit einem Xylyldithiol-Molekül zwischen zwei Goldelektroden (aus [10]).

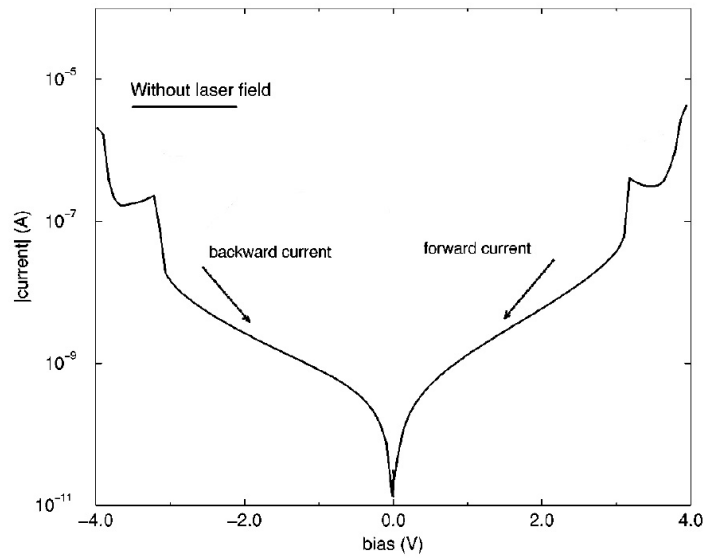


Abb. 2.12.: Berechnete Strom-Spannungskennlinie eines Xylyldithiol-Kontaktes aus Abb. 2.11 (aus [10]).

## 2.2. Transport mit Beleuchtung

Nach den grundlegenden Transportmechanismen aus dem vorherigen Abschnitt, die alle auf der Wirkung einer angelegten Biasspannung beruhen, werden im Folgenden die Beiträge zum Stromfluss diskutiert, die durch (Laser-)Beleuchtung verursacht werden. Dabei sollen wieder zuerst die Tunnelkontakte besprochen werden, anschließend (Photo-)Feldemission und danach die Molekülkontakte.

### 2.2.1. Tunnelkontakte

#### Thermische Ausdehnung der Elektroden

Ein Effekt, den jede Art von Beleuchtung unabhängig von ihrer Intensität oder Kohärenz auslöst, ist die Erwärmung der Metallelektroden. Durch Absorption von Photonen werden Elektronen angeregt, die ihre Überschussenergie schließlich durch Elektron-Phonon-Streuung an das Gitter abgeben. Wenn die thermische Energie schlecht aus dem beleuchteten Bereich abgeführt werden kann, z.B. für freistehende Elektroden, führt die erhöhte Temperatur zu einer Expansion. In Experimenten am Rastertunnelmikroskop wurde dies beobachtet und auch mittels der Finiten-Elemente-Methode berechnet [35]. Interessant ist dabei die Reaktionszeit der Tunnelspitze: Für einen Laserpuls von 1 ps Dauer ergab sich in der zitierten Arbeit eine Zeitspanne von einigen Nanosekunden bis zur vollständigen Ausdehnung und eine Dauer von 10  $\mu$ s, bis die Spitze wieder ihre ursprüngliche Länge erreicht hatte. Diese dynamischen Eigenschaften hängen allerdings von der Wärmekapazität der Elektrode (Material und Volumen) und der Ankopplung an eine Wärmesenke (z.B. Halterung der Spitze) ab. Somit ist auch mit einer Arbeit von Grafström *et al.* [15], in der der Einfluss gepulsten Lichts auf eine STM-Spitze untersucht wurde, kein quantitativer Vergleich möglich.

Mit geeigneten Techniken ist man in der Lage, den Einfluss des thermischen Artefakts zu minimieren oder zu beseitigen. Z.B. konnte der unerwünschte thermische Untergrund in einem durch Zwei-Photonen-Absorption angeregten Photostrom durch eine Kontrollmessung mit zeitlich gestreckten Femtosekundenlaserpulsen gleicher Pulsenergie bestimmt und abgezogen werden [16]. Eine andere Technik wird als "shaken-pulse-pair-excited STM" bezeichnet [36] und verwendet zwei kurze Laserpulse, die unter Variation ihres zeitlichen Abstandes auf die Probe gestrahlt werden.

Zur Berechnung der Ausdehnung wird der lineare Längenausdehnungskoeffizient  $\alpha$  benötigt. Er ist definiert als [28]:

$$\alpha = \frac{1}{L} \left( \frac{\partial L}{\partial T} \right)_p \quad (2.23)$$

Dabei ist  $L$  die Länge und  $T$  die Temperatur des Körpers, wobei die Ableitung bei konstantem Druck  $p$  gebildet wird. Für kleine Temperaturunterschiede kann die Gleichung linear genähert werden:

$$\frac{\Delta L}{L} = \alpha \Delta T \quad (2.24)$$

Für Gold hat  $\alpha$  den Wert  $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  [28]. Für eine aus den Experimenten abgeschätzte Temperaturerhöhung von 1,3 K und einer Länge des sich ausdehnenden Körpers von 500 nm (Elektroden in den Bruchkontakten) ergibt sich eine Expansion von 9 pm. Dies entspricht einer relativen Längenänderung von  $1,8 \cdot 10^{-5}$ .

### Photonassistierter Ladungstransport

In den noch folgenden Unterkapiteln werden Phänomene betrachtet, die auf der Anregung von Elektronen im Bereich der Photonenenergie beruhen und auch schon in der Einleitung zu diesem Kapitel kurz besprochen wurden.

Photonassistierter Ladungstransport kann auftreten, wenn durch Photonenabsorption direkt Grenzflächenzustände an der Potentialbarriere angeregt werden. Diese Zustände sind über beide Elektroden delokalisiert, d.h. sie verursachen die Kopplung zwischen den beiden Seiten des Kontakts. Wird nun in einer Elektrode ein Elektron in einen solchen Zustand angeregt, entsteht ein Wellenpaket, das sich zu Beginn noch auf einer Seite der Barriere befindet. Durch die Tunnelaufspaltung der Zustände, die das Wellenpaket bilden, bewegt sich dieses und oszilliert kohärent zwischen den zwei Seiten der Barriere. Geht die Kohärenz des Wellenpakets verloren (z.B. durch einen Stoß), wird das Elektron auf einer Seite der Barriere lokalisiert. Wenn diese nicht die Seite ist, auf der das Elektron angeregt wurde, trägt es zum Tunnelstrom bei. Notwendige Bedingung für diesen Transportmechanismus ist allerdings, dass ein Elektron in einer Entfernung von der Barriere, die kleiner ist als seine Kohärenzlänge, angeregt wird, so dass die Kohärenz des Wellenpakets erhalten bleibt. Typische Dephasierungszeiten in Metallen betragen einige Femtosekunden, was einer Kohärenzlänge von ca. 1 nm entspricht. Dies ist allerdings nur eine grobe Abschätzung, es gibt Systeme, wie z.B. Quanten-Trog-Zustände in Metallfilmen, für die die Kohärenzlänge deutlich größer sein kann [37].

Der lichtinduzierte Strom hängt also von der Kohärenz des elektronischen Wellenpakets ab, d.h. die quantenmechanischen Phasen der einzelnen beteiligten Zustände sind von Bedeutung. Dadurch ist es möglich, den Photostrom durch ein optisches Feld zu kontrollieren, da die optische Anregung und die Propagation des Wellenpakets gleichzeitig ablaufen und die Phase des optischen Feldes die Kohärenz beeinflusst [9]. Auf diesen Aspekt geht eines der folgenden Unterkapitel noch genauer ein.

### Tunneln primär angeregter Elektronen

Die meisten theoretischen Untersuchungen zu Photoströmen in Metall-Isolator-Metall- oder Metall-Molekül-Metall-Kontakten beschränken sich auf den Mechanismus des photonassistierten Transports. Da aber der Wirkungsquerschnitt, wie oben diskutiert, für die optische Anregung der Grenzflächenzustände sehr klein ist, dominiert das Tunneln angeregter

Elektronen den Photostrom. Für Elektronen, die in einem Abstand von der Grenzfläche angeregt werden, der größer ist als die Kohärenzlänge, ist die quantenmechanische Phase bedeutungslos, so dass sie komplett durch die Fermi-Verteilungsfunktion beschrieben werden können. Diese Ladungsträger, die als Population im angeregten Zustand vorhanden sind, haben abhängig von ihrer Energie und der Form der Barriere eine Transmissionswahrscheinlichkeit. Wenn die Elektronen tunneln, bevor sie durch inelastische Stöße Energie verloren haben, werden sie als primär angeregte Elektronen bezeichnet. Der Transport der anderen, sog. sekundären heißen Elektronen wird im nächsten Teilabschnitt behandelt.

Ein Maß für die Stoßhäufigkeit eines Elektrons ist seine mittlere freie Weglänge. Sie ist energieabhängig und nach der Fermiflüssigkeitstheorie ungefähr proportional zu  $(E - E_{Fermi})^{-2}$  [38]. Sie nimmt mit wachsender Überschussenergie ab, da der mögliche Phasenraum für einen Stoß größer wird. Somit ist die mittlere freie Weglänge für Elektronen nahe der Fermienergie, die nur eine geringe Tunnelwahrscheinlichkeit haben, groß und umgekehrt für hoch angeregte Elektronen klein.

Da die Tunnelwahrscheinlichkeit exponentiell von der Überschussenergie abhängt, leisten die Elektronen, die von der Fermienergie aus angeregt wurden und somit das höchstmögliche Energieniveau erreicht haben, den größten Beitrag zum Strom. Mit einem Wert für die mittlere freie Weglänge, wie er sich z.B. aus der "universal curve" für die meisten Metalle abschätzen lässt [39], erhält man ein Anregungsvolumen, aus dem Elektronen den Kontaktbereich ballistisch erreichen können. Für eine Anregungsenergie von 1,5 eV beträgt die mittlere freie Weglänge etwa 30 nm.

### **Tunneln sekundärer heißer Elektronen**

Elektronen, die in einem Abstand vom Kontakt angeregt wurden, der größer ist als die mittlere freie Weglänge, stoßen mit anderen Ladungsträgern vor dem Tunnelprozess. Wenn ein angeregtes Elektron mit einem im Grundzustand stößt, gibt es im Schnitt die Hälfte seiner Energie ab, so dass das Elektronengas rasch thermalisiert. Elektronen, die an einem Stoß beteiligt waren, haben somit eine deutlich kleinere Energie (und damit Tunnelwahrscheinlichkeit) als die primär angeregten. Dennoch können auch sie maßgeblich zum Strom beitragen, da sie eine größere freie Weglänge besitzen. Wenn die Kopplung zwischen den beiden Elektroden stark ist, können die beiden gegenläufigen Effekte der Tunnelwahrscheinlichkeit und der freien Weglänge sich sogar so weit kompensieren, dass die Quantenausbeute, d.h. die Anzahl tunnelnder Elektronen pro absorbiertem Photon, größer wird als 1. In einem schwach gekoppelten Kontakt allerdings ist die Abhängigkeit der Tunnelwahrscheinlichkeit von der Elektronenenergie so stark, dass die primär angeregten Elektronen den Strom dominieren.

### **Kontrolle des lichtinduzierten Ladungstransfers**

Wie schon in Kapitel 2.2.1 angesprochen bieten kohärent ablaufende Transportprozesse die Möglichkeit, sie durch die Phase eines elektromagnetischen Feldes zu kontrollieren. Eine spezielle Form der Kontrolle, die hier kurz vorgestellt werden soll, ist die Unterdrückung des

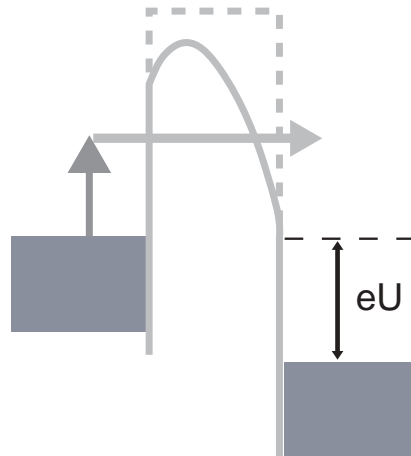
Transports durch Licht ("Coherent Destruction of Tunneling") [9]. In der zitierten Arbeit wird der Einfluss eines monochromatischen Lichtfeldes auf ein symmetrisches Doppelmuldenpotential untersucht. Zu Beginn wird ein Wellenpaket auf einer Seite der Potentialbarriere präpariert, indem die zwei energetisch am tiefsten liegenden Zustände, die durch die Tunnelaufspaltung entstehen, phasenstarr gekoppelt werden. Ohne Lichtfeld würde dieses Wellenpaket mit einer charakteristischen Zeit, die durch die Energiedifferenz der Zustände gegeben ist, zwischen den Potentialtöpfen oszillieren. Wird die Schrödingergleichung des Systems für den Hamiltonoperator mit dem periodischen Lichtfeld gelöst, erhält man als Eigenzustände die sog. Floquetzustände (s. auch Kapitel 2.2.3). In diesem Beispiel ist es möglich, durch geeignete Wahl der Amplitude und vor allem der Frequenz eine Kreuzung der Quasienergien der beiden Floquetzustände herbeizuführen, was die Zeitskala für eine Durchquerung der Barriere gegen Unendlich gehen lässt, so dass das Wellenpaket im ursprünglichen Potentialtopf lokalisiert bleibt. Analog dazu kann der Übergang von einer Seite der Barriere auf die andere auch beschleunigt werden.

Ein ähnliches Problem wird auch in einer Arbeit von Werschnik *et al.* [40] behandelt. In einem asymmetrischen Doppelminimumpotential soll die Population des Grundzustandes, der weitgehend in einem Potentialtopf lokalisiert ist, durch einen Laserpuls in den ersten angeregten Zustand transferiert werden, der auf der anderen Seite der Barriere liegt. Der verwendete Algorithmus lässt Zwangsbedingungen zu wie eine Obergrenze für die Pulsenergie oder eine spezielle Form des Pulsspektrums. So ergibt z.B. eine freie Optimierung drei spektrale Hauptkomponenten, die einerseits dem direkten Übergang vom Grund- in den angeregten Zustand ( $|0\rangle \rightarrow |1\rangle$ ) entsprechen und andererseits einem indirekten Prozess mit dem zweiten angeregten Zustand als Zwischenzustand ( $|0\rangle \rightarrow |2\rangle \rightarrow |1\rangle$ ). Durch Reduzierung des für die Optimierung erlaubten Spektralbereiches kann nun sowohl durch den direkten als auch den indirekten Prozess alleine ein fast vollständiger Populationstransfer erreicht werden.

### 2.2.2. Photofeldemission

Bei der Photofeldemission [41, 42, 43] wird die Methode der Feldemission (s. Kapitel 2.1.2) mit Beleuchtung kombiniert. Damit ergibt sich ein Potentialschema wie in Abb. 2.13 gezeigt. Zwischen einer Metalloberfläche und einer Gegenelektrode wird ein starkes elektrisches Feld angelegt, was die ursprünglich rechteckige Potentialbarriere zu einem Dreieck verformt. Zusätzlich wird das Metall mit Licht beleuchtet, dessen Photonenenergie kleiner ist als die Austrittsarbeit bzw. die Barrierenhöhe. Angeregte Elektronen können die Potentialbarriere mit sehr viel höherer Wahrscheinlichkeit durchtunneln als Elektronen an der Fermienergie. Dies führt zu einem deutlichen Beitrag zum Gesamtstrom, auch wenn der Bruchteil angeregter Elektronen klein ist.

Besonders interessant ist diese Methode bei energieaufgelöster Detektion der ausgelösten Elektronen, da dadurch Erkenntnisse über die Zustandsdichte der unbesetzten Zustände in der Elektrode zwischen der Fermi- und der Vakuumenergie gewonnen werden können [41], was bei einer Ein-Photonen-Photoemission nicht der Fall ist. Die gleiche Information



**Abb. 2.13.:** Schema der Photofeldemission: Durch eine starke äußere Spannung und Bildladungseffekte wird die Potentialbarriere zwischen Metall und Vakuum dreieckförmig verformt und abgesenkt. Durch Absorption eines oder mehrerer Photonen mit einer Energie, die kleiner ist als die Austrittsarbeit, erlangen Elektronen eine deutlich höhere Tunnelwahrscheinlichkeit als an der Fermienergie und tragen messbar zum Strom bei.

erhält man im Prinzip auch durch die Technik der Zwei-Photonen-Photoemission, die den Tunnelschritt des angeregten Elektrons durch die Absorption eines zweiten Photons ersetzt, das das Elektron über die Vakuumenergie hinaus anhebt.

In dieser Arbeit wurde der Strom durch Photofeldemission nur energieintegriert gemessen, so dass keine Aussagen über die Energieverteilung gewonnen werden konnten. Zur theoretischen Beschreibung wurde die Fowler-Nordheim-Gleichung Gl. 2.19 verwendet, wobei die Austrittsarbeit durch einen effektiven Wert, der durch die Photonenabsorption reduziert ist, ersetzt wurde. Ist die Photonenenergie deutlich kleiner als die Barrierenhöhe, wie im Fall der Beleuchtung eines Metalls ( $\Phi \approx 4 \dots 5 \text{ eV}$ ) mit einer Wellenlänge von 800 nm (1,5 eV), können auch Mehrphotonenprozesse zur Photofeldemission beitragen.

### 2.2.3. Molekülkontakte

Um Transport durch Molekülkontakte unter Beleuchtung verstehen zu können, müssen die im vorhergehenden Abschnitt diskutierten Phänomene in Tunnelkontakten mit den Effekten durch die zusätzlichen molekularen elektronischen Zustände zwischen den Elektroden kombiniert werden.

#### Effekt durch thermische Elektrodenausdehnung

Die Absorption von Photonen hat auch in Molekülkontakten neben der Anregung von Elektronen zur Folge, dass der Kontakt sich aufheizt. Dies führt, wie oben diskutiert, zur Ausdehnung der Elektrodenspitzen um einige Hundertstel Å. Die mechanischen Eigenschaften eines Molekül-Metall-Kontakts (speziell Thiol auf Gold) wurden sowohl experimentell mit einem Raserkraftmikroskop [44] als auch theoretisch mit Car-Parinello-

Molekulardynamik [45] untersucht. Dabei ergab sich, dass der schwächste Punkt nicht die Bindung zwischen Schwefel und Gold ist, sondern die vordersten Goldatome der Oberfläche bzw. Elektrodenspitze. Wenn man versucht, ein gebundenes Molekül abzuziehen, bildet sich zuerst ein monoatomar dicker Goldnanodraht, der schließlich auseinanderreißt. Der Endzustand ist ein kleiner Goldcluster am Molekül, der auch zur Bildung von Molekülkontakten bei tiefen Temperaturen ausgenutzt wird, da die Reaktivität der Thiolgruppe dazu nicht ausreichen würde [22].

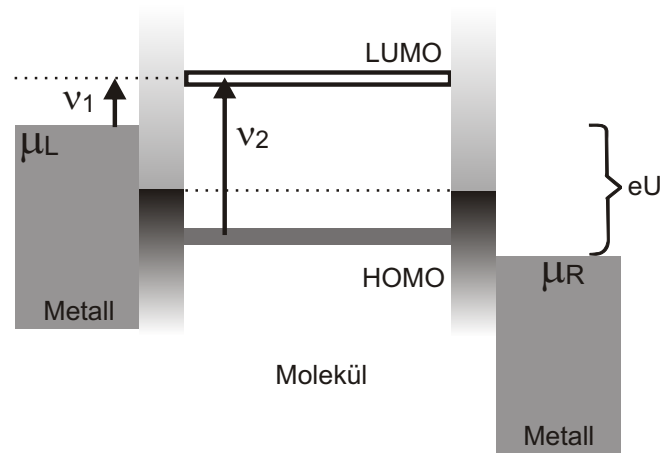
Im Falle der thermischen Ausdehnung handelt es sich zwar nicht um ein Ziehen am Molekül, sondern um eine Kompression, dennoch sollte auch hier gelten, dass die ersten Goldatome der Elektrode am stärksten auf die Bewegung reagieren. Das Molekül selbst ist im Vergleich dazu eher steif. Die auf die Erwärmung folgende Elektrodenausdehnung wird daher kaum das Molekülgerüst verformen, sondern durch Umordnung der vordersten Goldatome der Elektrodenspitze kompensiert werden. Zusätzlich ist auch eine kleine Veränderung der Adsorptionsposition des Schwefels (z.B. on top statt eines Brückenplatzes) denkbar sowie eine Variation im Bindungswinkel am Schwefelatom (Gold-Schwefel-Kohlenstoff). Mit solchen unterschiedlichen Bindungskonfigurationen wurde auch die deutliche Streuung der Leitfähigkeit zwischen einzelnen Molekülkontakten erklärt [46]. Auch wenn die Veränderung am Kontakt klein ist, kann sich ein deutlicher Effekt im Transportverhalten ergeben, wobei prinzipiell sowohl eine Vergrößerung als auch eine Verkleinerung der Leitfähigkeit möglich ist.

### Resonanter Transport

Analog zum Fall ohne Beleuchtung wird die Transmissionswahrscheinlichkeit für ein Elektron erhöht, wenn sein Energieniveau in der ersten Elektrode mit der Lage eines Molekülorbitals übereinstimmt, da es in diesem Fall resonant in den molekularen Zustand injiziert werden kann. Zusätzlich zum Anlegen einer Biasspannung kann die Angleichung der Energieniveaus auch durch Absorption eines Photons erreicht werden, s. Abb. 2.14. Dabei sind zwei Möglichkeiten denkbar: Die Anregung kann im Molekül selbst vom HOMO zum LUMO erfolgen oder auch in der Metallelektrode, falls das LUMO-Orbital an Zustände in der Elektrode gekoppelt ist. Für diesen Fall lässt sich über eine Variation der Biasspannung die für die resonante Anregung nötige Photonenenergie durchstimmen.

### Floquet-Formalismus

Das in Kapitel 2.1.3 beschriebene Tight-Binding-Modell für einen Molekülkontakt lässt sich auch für den Fall eines (monochromatischen) Lichtfeldes erweitern [34]. Da der Hamiltonoperator durch die potentielle Energie  $\mu E(t)$ , die sich aus Dipoloperator und elektrischer Feldstärke ergibt, nicht mehr zeitunabhängig ist, ist eine Lösung der Schrödingergleichung mit Hilfe der Greenschen Funktion zuerst nicht möglich. Allerdings lässt sich die explizite Zeitabhängigkeit eliminieren, indem nach einer Transformation ins Wechselwirkungsbild die Koeffizienten der einzelnen Eigenzustände in eine Fourierreihe entwickelt werden, die die Periode des treibenden Feldes besitzt. Das so erhaltene Differentialgleichungssystem



**Abb. 2.14.:** Durch Absorption eines Photons wird ein Elektron in das LUMO-Orbital des Moleküls angeregt. Dabei kann das angeregte Elektron aus dem HOMO stammen oder aus der Metallelektrode, falls das LUMO an Metallzustände gekoppelt ist.

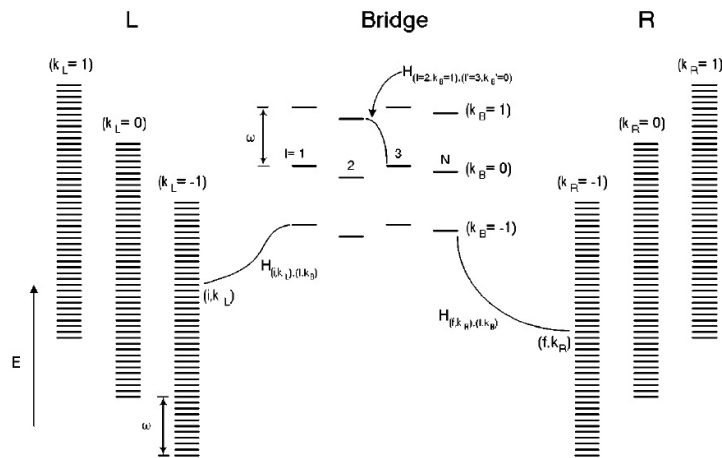
entspricht formal dem eines zeitunabhängigen Hamiltonoperators, wobei der Zustandsraum vergrößert wurde, s. Abb. 2.15. Zu jedem Zustand im physikalischen Raum existiert eine diskrete Menge von Zuständen, deren Energie jeweils um ein Vielfaches (positiv oder negativ) der Photonenenergie verschoben ist. Als "Kopie" wird im Folgenden ein Satz von Zuständen bezeichnet, der aus den physikalischen Zuständen durch Verschieben um jeweils den gleichen Energiebetrag hervorgegangen ist.

Das Beispiel in Abb. 2.15 zeigt einen Molekülkontakt [34], bestehend aus linker und rechter Elektrode und dem Molekül selbst, das vier Orbitale besitzt. Die Zustände mit dem Index  $k = 0$  sind die des physikalischen Systems, die zwei zusätzlich gezeigten Kopien entsprechen einer Verschiebung um eine Photonenenergie  $\hbar\omega$  nach oben bzw. unten.

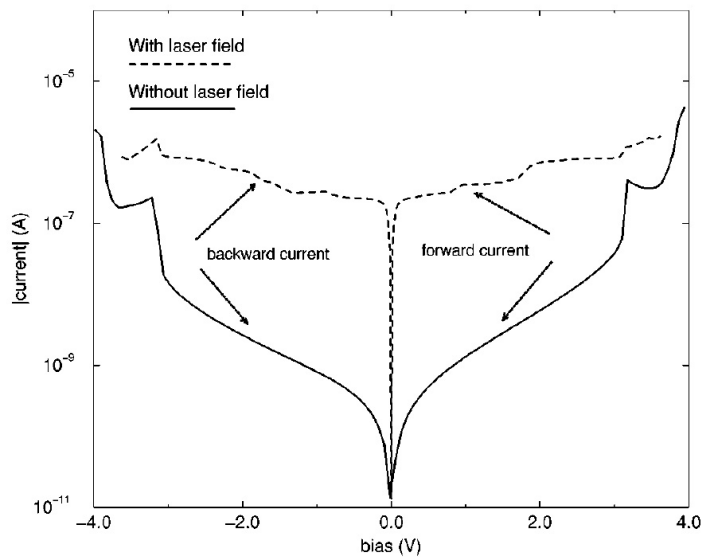
Für die Berechnung des Stroms gelten die gleichen Voraussetzungen wie in Kapitel 2.1.3: Ein Elektron wird in einem Zustand der linken Elektrode präpariert und kann nur isoenergetisch transportiert werden. Allerdings existieren durch das Kopieren der Energieniveaus viel mehr Zustände, die resonant zur Startenergie liegen, so dass der Strom in Anwesenheit eines Lichtfeldes deutlich größer sein sollte als im Dunkelfall. Als Beispiel soll hier wieder der Kontakt mit einem Xylyldithiol-Molekül aus [10] dienen, der ebenfalls schon in Kapitel 2.1.3 erwähnt wurde. In Abb. 2.16 wird die Strom-Spannungskennlinie für die Fälle mit und ohne Beleuchtung verglichen. Die Erhöhung durch Beleuchtung ist signifikant und beträgt bis zu drei Größenordnungen.

Diese Ergebnisse lassen erwarten, dass auch in einem realen Kontakt unter experimentellen Bedingungen eine Erhöhung des Stroms durch Beleuchtung möglich sein sollte. Das weitergehende Thema einer gezielten Beeinflussung des Transports wird im nächsten Abschnitt behandelt.





**Abb. 2.15.:** Termschema eines Molekülkontakts unter Beleuchtung (aus [34]). Neben den physikalischen Zuständen ( $k = 0$ ) sind die zwei ersten Floquet-Kopien gezeigt, die jeweils um eine Photonenenergie nach oben bzw. unten verschoben sind.



**Abb. 2.16.:** Strom durch einen Kontakt mit einem Xylyldithiol-Molekül mit und ohne Beleuchtung (aus [10]).

### Kontrolle des lichtinduzierten Ladungstransfers

Im Folgenden soll anhand einiger Beispiele aus theoretischen Arbeiten gezeigt werden, welche Kontrollmöglichkeiten in einem Molekülkontakt bestehen und in welchem Maße der Ladungstransfer dadurch beeinflusst werden kann.

Als Beispiel für eine lichtinduzierte Vergrößerung des Stroms durch den Molekülkontakt wird in der schon oben zitierten Arbeit von Tikhonov *et al.* [10] eine resonante Anregung des Kontakts betrachtet, bei der die Photonenenergie gerade dem Übergang zwischen der Fermienergie des Metalls und dem LUMO-Orbital des Moleküls entspricht. Dadurch können Elektronen vom Fermienergielevel aus resonant in das Molekül injiziert werden, was vor allem für lange Moleküle eine deutliche Zunahme des Stroms liefern sollte. Denn der resonante Ladungstransferprozess wird nur wenig von der Länge des Moleküls beeinflusst, wohingegen nichtresonante Kanäle (wie im Falle eines Tunnelkontakts) eine exponentielle Abstandsabhängigkeit besitzen. Die Autoren geben für eine elektrische Feldstärke des Lichtfeldes von  $2 \cdot 10^7$  V/cm eine Verstärkung des Stroms um eine Größenordnung im Vergleich zum Dunkelfall an. Diese Feldstärke entspricht einer Lichtintensität von  $5,3 \cdot 10^{11}$  W cm<sup>-2</sup>, was sich mit Femtosekundenpulsen leicht erreichen lässt.

Einen ähnlichen Ansatz verfolgen Keller *et al.* [47], indem sie die Frequenzabhängigkeit des Transports in einem Tight-Binding-Modell eines Molekülkontakts untersuchen. Dabei ergeben sich bei einer Intensität von  $10^6$  W cm<sup>-2</sup> für bestimmte Photonenenergien Stromverstärkungen von bis zu acht Größenordnungen, wenn eine feldinduzierte Resonanz die Fermienergie kreuzt. Mit dieser Methode lassen sich somit wie durch eine Strom-Spannungskennlinie spektroskopische Informationen über den Kontakt gewinnen, wobei aber nur eine kleine Biasspannung nötig ist. Dadurch wird eine Veränderung des Systems während der Messung durch z.B. Aufladung vermieden.

Der Effekt der treibenden Feldamplitude auf den Ladungstransfer wird in [48] untersucht. Für ein Tight-Binding-Modell des Kontakts und eine Laserfrequenz, die weit von einer Resonanz entfernt ist, ergeben sich für bestimmte Werte der Feldamplitude deutliche Minima im Strom. Dieser Effekt wird dem "coherent destruction of tunneling" zugeschrieben [9], das schon in Kapitel 2.1.1 für ein Doppelmuldenpotential diskutiert wurde. Außerdem wurde in der zitierten Arbeit die Kontrolle des Ladungstransfers in einem planaren Molekül mit drei (statt bisher zwei) Anschlüssen berechnet. Durch die zweidimensionale Struktur kann die Polarisation des Lichtfeldes als zusätzlicher Freiheitsgrad genutzt werden. Damit ist es möglich, den Transport durch einzelne Anschlüsse gezielt zu unterdrücken.

Die bisher diskutierten Beispiele modellieren den Molekülkontakt in einer Ein-Elektronen-Näherung, die elektronische Wechselwirkungen vernachlässigt. Wie Arbeiten von Pronin *et al.* [49] zu Halbleiterübergittern und York *et al.* [50] zu Proteinen zeigen, ist auch unter Berücksichtigung von Relaxation eine Kontrolle des Ladungstransfers durch Licht möglich.

## 3. Photoströme in Bruchkontakten

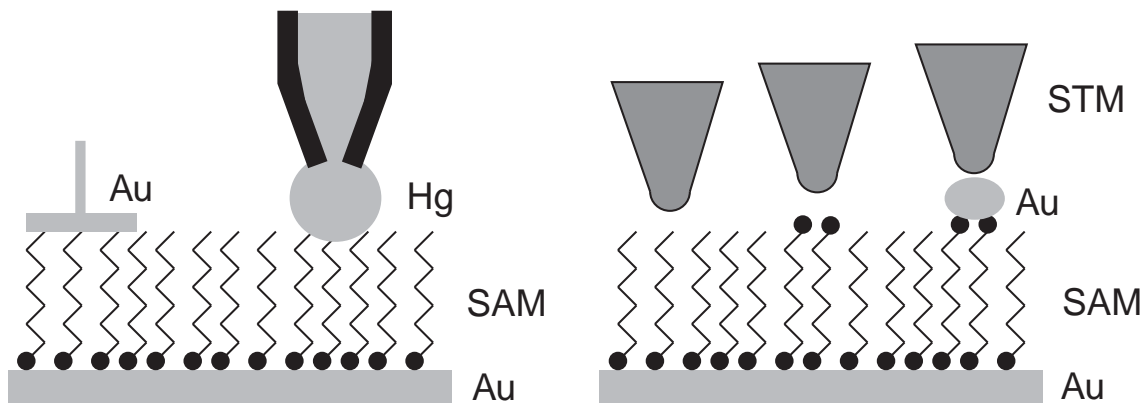
Die im Folgenden beschriebenen Experimente wurden in einer Kollaboration mit der Arbeitsgruppe von H. B. Weber am Forschungszentrum Karlsruhe (jetzt Universität Erlangen), Institut für Nanotechnologie, durchgeführt. Dabei stellte J. U. Würfel die Bruchkontaktproben her und war mit seinem Experimentieraufbau zu den Messungen in Würzburg. In seiner Dissertation wurde bereits ein Teil der Ergebnisse diskutiert [51].

Nach einem Überblick über experimentelle Techniken zur Transportmessung an Molekülen werden die mechanisch kontrollierten Bruchkontakte näher beschrieben. Das darauf folgende Unterkapitel behandelt den experimentellen Aufbau, bei dem die Technik der Bruchkontakte mit Laseranregung kombiniert wird. Die Vorstellung der experimentellen Daten beginnt mit Messungen an Tunnelkontakten ohne Moleküle, da diese als Basis für Molekülkontakte dienen und somit zuerst ihr Verhalten unter Beleuchtung zu untersuchen ist. Daran schließen sich Experimente an Molekülkontakten an, in denen drei verschiedene Moleküle untersucht wurden. Aus den Daten lässt sich schließlich ein Bild gewinnen über die Vorgänge in einem beleuchteten Molekülkontakt.

### 3.1. Elektronischer Transport in Molekülen

In der Literatur finden sich verschiedene Techniken, mit deren Hilfe der elektronische Transport durch Moleküle hindurch untersucht wurde. Ein wichtiges Ziel ist dabei, die Anzahl der Moleküle in einem Kontakt möglichst klein zu halten, damit die Ergebnisse nicht durch Ensembleeffekte beeinflusst werden. Im Folgenden werden einige Ansätze zur Herstellung von Molekülkontakten kurz vorgestellt, wobei noch in keiner Arbeit entsprechende Kontakte mit kohärenter Laserbeleuchtung kombiniert wurden.

- Bei geeigneter Kombination von Molekül und Substrat bilden sich selbstordnende Monolagen (Self Assembled Monolayer, SAM), wobei die Moleküle nicht nur physisorbiert sind, sondern durch eine kovalente Bindung am Substrat haften. Für die hier interessierenden Experimente wird meist Gold als Unterlage verwendet, da es zum Einen inert ist und zum Anderen mit Schwefel eine starke Bindung eingeht. Somit verankern sich Moleküle mit Thiolgruppen gut auf einer Goldoberfläche. Die für die Transportmessungen noch fehlende Gegenelektrode kann auf verschieden Arten realisiert werden; Abb. 3.1 illustriert einige davon schematisch. Es ist möglich, durch vorsichtiges Aufdampfen eines Metalls einen Film auf der Oberseite des SAMs zu erzeugen, ohne dass der Molekülfilm zerstört wird oder Metallatome hineindiffundieren [52, 53]. Um die Kontaktgröße und somit die Anzahl an Molekülen zu reduzieren,



**Abb. 3.1.:** Verschiedene Möglichkeiten zur Realisierung eines Metall-Molekül-Metall-Kontakts (schematisch). a) aufgedampfte Metalldeckelektrode und hängende Quecksilber-Elektrode. b) Kontaktierung mit Hilfe einer STM-Spitze: nichtfunktionalisierte Moleküle, Dithiole und an Dithiole gebundene Gold-Nanoteilchen.

wurden hängende Quecksilber-Elektroden verwendet [54] sowie die Spitzen von Rastertunnelmikroskopen. Auch hier gibt es verschiedene Abwandlungen, je nachdem ob die Endgruppen der Moleküle funktionalisiert sind oder nicht. Ohne Funktionalisierung und somit ohne kovalente Bindung zur STM-Spitze, z.B. bei Methylgruppen, entsteht ein stark asymmetrischer Kontakt [55]. Werden hingegen Dithiole verwendet (auch verdünnt in einem Film aus Monothiolen [53, 56]), wird der Molekülkontakt symmetrischer und gleichzeitig die Anzahl der beteiligten Moleküle durch die Verdünnung reduziert. Als Alternative zum STM wurden auf einen gemischten Film aus Mono- und Dithiolen kleine Goldcluster aufgebracht, die an die oben liegenden Thiolgruppen binden [57, 58]. Zur Kontaktierung diente eine STM- oder Rasterkraftmikroskopspitze.

- Da die Eigenschaften eines Molekülkontakts von verschiedenen Parametern abhängen, wie der Konformation des Moleküls oder der Bindungsgeometrie der Thiolgruppe an die vordersten Goldatome der Elektroden, ist es von Vorteil, in kurzer Zeit eine große Anzahl verschiedener Kontakte untersuchen zu können. Eine Möglichkeit besteht darin, in einer Moleküllösung eine STM-Spitze erst mit dem Substrat in Berührung zu bringen, sie danach wieder zurückzuziehen und gleichzeitig den Strom aufzuzeichnen [59]. Während des Ziehens bilden sich unterschiedliche Molekülkontakte (z.B. ein einzelnes Molekül, mehrere parallel oder aneinander), die jeweils über einen gewissen Abstandsbereich stabil sind und somit durch Plateaus in der Stromkurve identifiziert werden können.
- Im Hinblick auf eine Anwendung der Molekülkontakte als Bauteile in einer molekularen Elektronik ist eine miniaturisierte und mechanisch stabile Bauweise notwendig. Eine Möglichkeit dafür sind sog. Crossbars, die schon als Alternativen zu herkömmlichen Halbleiterbauteilen untersucht werden [60]. Sie bestehen aus schmalen Elek-

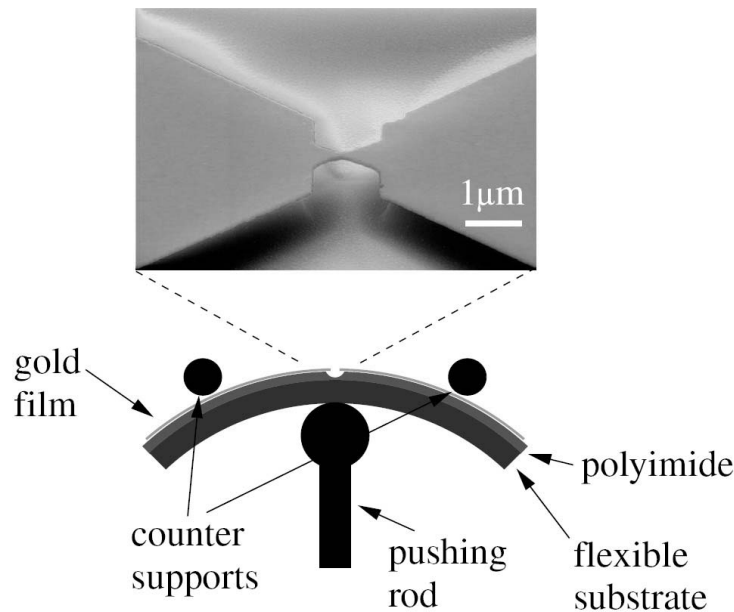
troden auf einem Substrat, auf denen ein SAM aus geeigneten Molekülen präpariert wird. Die Deckelektrode bildet ein weiterer schmaler Metallfilm, der unter  $90^\circ$  zur ursprünglichen Richtung verläuft. Im Kreuzungsbereich entsteht somit ein Molekülkontakt, wobei die Anzahl der beteiligten Moleküle durch die Fläche des Kontakts, also die Elektrodenbreiten, gegeben ist. Werden für beide Richtungen mehrere parallele Elektroden verwendet, entsteht ein zweidimensionales Feld, in dem sich jeder Kontakt einzeln adressieren lässt.

- Es existieren auch Ansätze, die den dreidimensionalen Aufbau der Crossbars in mehreren Etagen vermeiden. Für die Herstellung solcher Kontakte auf planaren Substraten gibt es verschiedene Möglichkeiten. Das primäre Ziel ist immer, eine definierte Lücke zwischen zwei metallischen Elektroden zu erzeugen. Eingesetzt werden dazu Schattenbedampfung [61, 62], elektrochemisches Ätzen [59, 62] und Elektromigration [24]. Mit der letztgenannten Technik wurden die in Kapitel 4 beschriebenen Tunnelkontakte hergestellt. Auf die Details des Prozesses wird an der erwähnten Stelle eingegangen. Ein Problem der genannten Methoden (bis auf das elektrochemische Ätzen, das auch reversibel ist) ist die Schwierigkeit, die resultierende Lückenbreite zwischen den Elektroden zu beeinflussen, damit sie gerade der Länge des zu kontaktierenden Moleküls entspricht. In den meisten Fällen werden die Moleküle nach der Präparation der Lücke aufgebracht, in einigen Experimenten zur Elektromigration aber schon vorher [25].
- Für das Problem der einstellbaren Lückenbreite bietet die in dieser Arbeit eingesetzte Technik der mechanisch kontrollierten Bruchkontakte (mechanically controlled break junctions) eine elegante Lösung. Im nächsten Kapitel wird diese Methode näher beschrieben.

## 3.2. Mechanisch kontrollierte Bruchkontakte

Mit den mechanisch kontrollierten Bruchkontakten (mechanically controlled break junctions, MCBJ) steht eine Technik zur Verfügung, die die Herstellung praktisch maßgeschneiderter Nanogaps erlaubt. In den meisten Arbeiten wird eine dünne Metallelektrode mit einer Sollbruchstelle auf einem biegsamen Substrat wie Federstahl aufgebracht, das zusätzlich mit einer isolierenden Polyimidschicht bedeckt ist (s. Abb. 3.2). Dazu wird entweder ein eingekerbter Draht aufgeklebt oder eine Leiterbahn mit Hilfe von Elektronenstrahlolithographie strukturiert. Im Bereich der Einschnürung der Elektroden wird die Isolationschicht unterätzt, so dass freitragende Elektroden entstehen. In einem Drei-Punkt-Biegemechanismus lässt sich das Substrat so weit verformen, bis die metallische Verbindung der Elektroden reißt. Durch eine geeignete mechanische Untersetzung kann der Abstand zwischen den Elektrodenspitzen mit Sub-Å-Genauigkeit eingestellt werden.

Auf dem Gebiet von Transportmessungen ohne Licht ist diese Methode der Kontaktherstellung seit Längerem etabliert [20]. Sie ermöglicht sowohl die Untersuchung eines Tunnelkontaktes mit variablem Elektrodenabstand [63], als auch die Präparation von Einzelatom-



**Abb. 3.2.:** Schematische Skizze und Elektronenmikroskopaufnahme eines mechanisch kontrollierten Bruchkontakts. Auf dem Federstahlblech mit der isolierenden Polyimidschicht wird mit Elektronenstrahlolithographie eine Leiterbahn strukturiert, die eine Einschnürung besitzt. Durch Unterätzen des Polyimids entstehen freitragende Elektroden, deren Abstand durch eine geeignete mechanische Untersetzung in einem Drei-Punkt-Biegemechanismus mit Sub Å-Genauigkeit variiert werden kann (aus [51]).

und Einzelmolekülkontakten. Dabei wurden z.B. die Transportkanäle in Platin-Einzelatomkontakten untersucht [64] oder auch Nanodrähte aus Gold, die beim Auseinanderziehen der Elektroden entstehen [65].

Von mehr Interesse für die vorliegende Arbeit sind Transportmessungen an einzelnen Molekülen. Dabei erstreckt sich die Bandbreite der untersuchten Moleküle von sehr kleinen wie  $H_2$  [66] bis zu sehr großen Spezies wie einem Ruthenium-Komplex-Molekül [51]. Erste Experimente an diesem Typ von Kontakten wurden von Reed *et al.* veröffentlicht [67], gefolgt von vielen weiteren Arbeitsgruppen [68, 69, 21]. Meist werden in den Arbeiten mit Thiolgruppen versehene Moleküle in Kombination mit Goldelektroden verwendet, da so eine starke chemische Bindung gewährleistet wird.

### 3.3. Experimenteller Aufbau

Wie schon am Anfang erwähnt wurden die hier beschriebenen Experimente in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von H. B. Weber am Forschungszentrum Karlsruhe durchgeführt. Die experimentellen Anforderungen teilen sich dabei auf in die Herstellung der Molekülkontakte und die Beleuchtung mit ultrakurzen Laserpulsen.

### 3.3.1. Mechanisch kontrollierte Bruchkontakte

Die Kontakte wurden nach dem in [20] beschriebenen Verfahren hergestellt. Eine detaillierte Aufstellung findet sich in [51]. Als Substrat dient ein biegsames Material, hier entweder Federstahl (0,2 mm dick) oder Phosphorbronze (0,3 mm dick). Nach einer Politur wird als isolierende Schicht Polyimid (auch bekannt als Capton<sup>®</sup>) durch Aufschleuderbeschichtung (Spin Coating) aufgebracht. Die Dicke der Polyimidschicht beträgt nach dem thermischen Aushärten 4  $\mu\text{m}$ . Zur Strukturierung der Goldelektrode wird die Elektronenstrahlolithographie eingesetzt. Als Photolack dienen dabei zwei Schichten aus PMMA (Poly(methylmethacrylat)), die ebenfalls durch Aufschleudern präpariert werden. Die untere Schicht besteht dabei aus Molekülen mit kleinerem durchschnittlichen Molekulargewicht, so dass sie sensibler auf die Bestrahlung mit Elektronen reagiert und sich beim Auflösen des belichteten Materials eine Unterätzung ergibt. Wird im Anschluss Gold aufgedampft (Basisdruck besser als  $10^{-8}$  mbar), wird die belichtete Struktur reproduziert, wobei die Unterätzung sicherstellt, dass das Gold auf dem Polyimidsubstrat und das oben auf der PMMA-Schicht keinen Kontakt haben. Im letzten Schritt, dem *lift-off*, werden die PMMA-Schichten und das darauf aufgedampfte Gold in Aceton abgelöst.

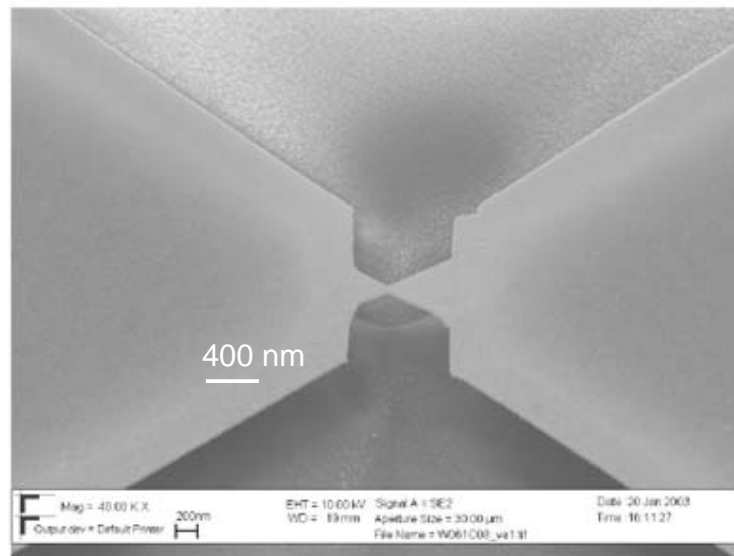
Um die freitragenden Elektroden zu erzeugen, wird mittels reaktiven Ionenätzens isotrop ca. 100 nm tief das Polyimid abgetragen. Am engsten Punkt der Elektrode, der Sollbruchstelle, wird dabei soviel der Polyimidschicht entfernt, dass die Elektroden in einem ca. 900 nm langen Bereich nicht mehr aufliegen. Die tatsächliche Länge des unterätzten Teils lässt sich aus Rasterelektronenmikroskopaufnahmen nur abschätzen, so dass ein Fehler von ca.  $\pm 300$  nm bleibt. Die Dicke der Goldschicht beträgt  $(50 \pm 15)$  nm.

Die Sollbruchstelle in der Goldelektrode besteht aus zwei sich an den Spitzen berührenden Dreiecken, die einen Öffnungswinkel von ca.  $67^\circ$  besitzen. Abb. 3.3 zeigt eine Rasterelektronenmikroskopaufnahme, in der der Kontaktbereich mit der Unterätzung zu sehen ist.

An den äußeren Enden der Elektroden wird Leitsilber aufgebracht, das zur elektrischen Kontaktierung in der Messapparatur dient. Zum Brechen des Kontakts und für die anschließenden Messungen wird die Probe in einen Drei-Punkt-Biegemechanismus eingespannt, s. Abb. 3.2 und die Messapparatur auf einen Druck zwischen  $10^{-5}$  bis  $10^{-6}$  mbar evakuiert. Über die Gegenlager erfolgt dabei auch die elektrische Kontaktierung. Der Druckstift, der die Probe von unten biegt, kann über einen Schrittmotor und eine untersetzende Gewindestange sehr fein bewegt werden. Bei einer Biasspannung von 1 mV an den Elektroden wird das Substrat nun so weit gebogen, bis die Elektroden brechen, was am Abfall des Stroms durch den Kontakt erkennbar ist.

Im Prinzip steht nach dem Bruch der Elektroden schon ein Kontakt für Experimente zur Verfügung, allerdings werden die Resultate zuverlässiger, wenn die Kontakte durch mehrmaliges Schließen und Öffnen noch konditioniert werden. Dabei werden die Spitzen der Elektroden immer wieder verformt, bis sich im Idealfall eine stabile Konformation einstellt, was sich in einer reproduzierbaren Abstandsabhängigkeit des Stroms zeigt. Beim Öffnen des Kontakts folgt auf quantisierte Leitfähigkeitswerte eine exponentielle Abnahme des





**Abb. 3.3.:** Rasterelektronenmikroskopaufnahme eines Bruchkontaktes. Der Öffnungswinkel der Goldelektroden an der freitragenden Brücke beträgt etwa  $67^\circ$ . Der unterätzte Bereich ist ca.  $(900 \pm 300)$  nm lang (aus [51]).

Stroms, wie sie für einen Tunnelkontakt typisch ist. Die so präparierten Kontakte wurden entweder direkt als Tunnelkontakte im Experiment untersucht oder für die Herstellung von Molekülkontakten verwendet, was im nächsten Kapitel näher erläutert wird.

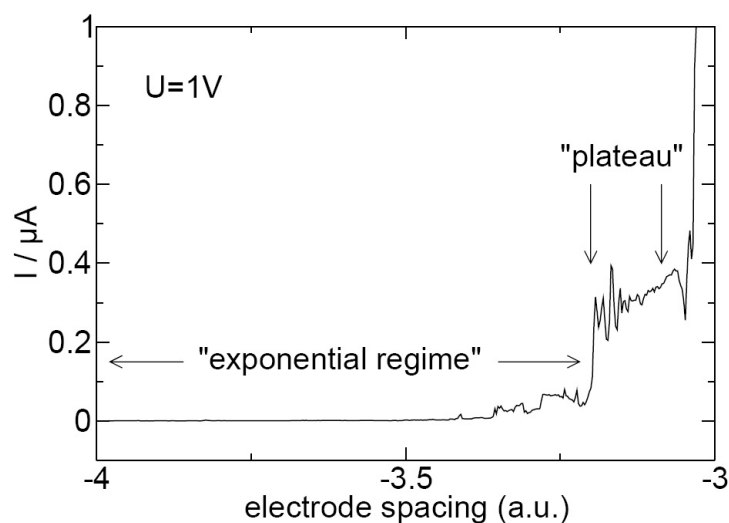
#### 3.3.2. Präparation von Molekülkontakten

Bei allen hier untersuchten Molekülen handelt es sich um Dithiole, also Moleküle, die zwei Thiolgruppen besitzen, so dass sie mit jeder der beiden Elektroden eine stabile kovalente Bindung eingehen können. Um die Reaktivität der Thiolendgruppen zu verringern und z.B. ungewollte Dimerisierung über Disulfidbrücken zu verhindern, sind die Enden der Moleküle mit einer Acetylschutzgruppe versehen. Diese wird erst in der Nähe einer Goldoberfläche abgetrennt, weil die Bindung an das Metall energetisch günstiger ist. Die genaue Form und chemische Zusammensetzung der Moleküle wird am Ende dieses Kapitels behandelt, zuerst sollen die einzelnen Schritte der Kontaktpräparation beschrieben werden.

Ist ein Tunnelkontakt geeignet konditioniert, wird er ca. 1,5 nm weit geöffnet und die Vakuumkammer mit Stickstoff geflutet. Auf den offenen Kontakt werden etwa 15 Tropfen einer  $5 \cdot 10^{-4}$  molaren Lösung des jeweiligen Moleküls in Tetrahydrofuran aufgebracht. Nähert sich ein Molekül einer Elektrode, kann es eine Acetylgruppe verlieren und eine Bindung zum Gold eingehen. Das andere Ende des Moleküls bleibt geschützt. Der Kontakt wird nun gründlich mit Lösungsmittel gespült, um physisorbierte Moleküle oder kleine Molekülkristalle zu entfernen. Nachdem das Lösungsmittel verdampft ist, wird die Kammer wieder evakuiert.

Bei einer angelegten Spannung von 1 V wird der Kontakt langsam geschlossen. Durch





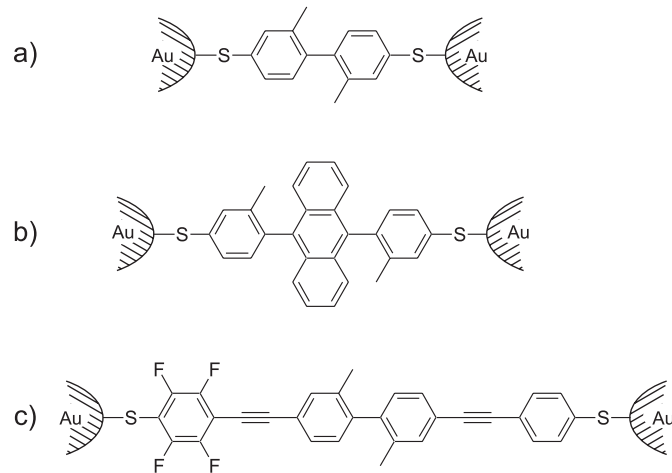
**Abb. 3.4.:** Abhängigkeit des Stroms durch einen Molekülkontakt bei Verringerung des Elektrodenabstandes. Auf ein exponentielles Tunnelregime folgt ein abrupter Sprung auf ein Plateau, bevor bei Berührung der Elektroden ein metallischer Kontakt entsteht (aus [46]).

das hohe elektrische Feld richten sich die Moleküle entlang der Achse des Kontakts aus. Ein Molekül erreicht als erstes die gegenüberliegende Elektrode, verliert die zweite Acetylgruppe und geht eine Bindung mit dem Metall ein. Betrachtet man den Strom, der gleichzeitig zur Elektrodenbewegung aufgezeichnet wird, folgt auf einen exponentiellen Anstieg (Tunnelregime) ein abrupter Sprung auf einen Wert, der über einen gewissen Abstandsbereich annähernd konstant bleibt, s. Abb. 3.4. Dieses Plateau wird als Molekülkontakt interpretiert. Messungen von Strom-Spannungskennlinien finden bei einem Elektrodenabstand statt, der in dem Plateaubereich liegt. Typischerweise sind die Molekülkontakte bis zu Spannungen von  $\pm 1$  V stabil.

Die hier eingesetzten Moleküle wurden ausgewählt, um eine Bandbreite an elektronischen Effekten untersuchen zu können. Jedem Molekül wurde zusätzlich zu seinem vollen Namen eine kürzere Bezeichnung gegeben, die auch im Rest dieser Arbeit verwendet wird. Das kleinste Molekül (s. Abb. 3.5a) mit einem Abstand zwischen den Schwefelatomen von 1,06 nm ist ein Biphenylderivat: 4,4'-Bis-(acetylsulfanyl)-2,2'-dimethyl-biphenyl [70]. Es ist symmetrisch bezüglich der Spiegelebene der beiden Elektroden. Durch den Einbau von zwei Methylgruppen an den beiden Phenylringen ist das Molekül nicht planar, sondern wird durch sterische Hinderung in eine verdrehte Form gezwungen, was zu einer Tunnelbarriere im Molekül führt und die Leitfähigkeit reduziert.

Bei dem zweiten Molekül (Abb. 3.5b) handelt es sich um ein Diphenyl-Anthracenderivat: 9,10-Bis-(4-(acetylsulfanyl)-phenyl)-anthracene [70] mit einer Länge von 1,5 nm. Auch dieses Molekül ist symmetrisch, aber es besitzt auf Grund der Anthracengruppe in Lösung eine optische Absorptionsresonanz bei 400 nm.

Das dritte Molekül (Abb. 3.5c), die molekulare Diode 4'-(4-(acetylsulfanyl)-phenylethy-



**Abb. 3.5.:** Die drei hier untersuchten Moleküle nach Bindung an die Goldelektroden, d.h. Abspaltung der Acetylschutzgruppen. Es handelt sich um a) ein Biphenylderivat (4,4'-Bis-(acetylsulfanyl)-2,2'-dimethyl-biphenyl), b) ein Diphenyl-Anthracenderivat (9,10-Bis-(4-(acetylsulfanyl)-phenyl)-anthracene) und c) eine molekulare Diode (4'-(4-(acetylsulfanyl)-phenylethynyl)-4-(4-(acetylsulfanyl)-2,3,5,6-tetrafluoro-phenylethynyl)-2,2'-dimethyl-biphenyl.)

nyl)-4-(4-(acetylsulfanyl)-2,3,5,6-tetrafluoro-phenylethynyl)-2,2'-dimethyl-biphenyl mit einer Länge von 2,43 nm ist asymmetrisch, weil einer der Phenylringe fluoriert ist. Durch die hohe Elektronegativität des Fluors entsteht eine negative Partialladung an dem fluorierten Ring und somit ein elektrisches Dipolmoment. Diese Asymmetrie führt zu asymmetrischen Strom-Spannungskennlinien, die ähnlich einer Diode Gleichrichterverhalten zeigen [71].

### 3.3.3. Laseranregung

Für die vorliegenden Experimente wurde ein Titan-Saphir-Oszillator verwendet, der Laserpulse mit einer Dauer von 50 fs bei 800 nm liefert. Für eine nähere Beschreibung siehe [72]. Auf Grund der hohen Repetitionsrate von 80 MHz beträgt die Pulsenergie nur 0,25 nJ. Durch Frequenzkonversion in einem nichtlinearen Kristall (Betabariumborat) stehen neben den Photonen mit 1,55 eV auch solche mit 3,1 eV bei einer Wellenlänge von 400 nm zur Verfügung.

Die Vakuumkammer, in der sich die Bruchkontakte befinden, ist starr am Lasertisch befestigt, um Schwankungen des Laserspots auf der Probe zu verhindern. Der Laserstrahl wird durch ein Fenster in die Apparatur eingekoppelt, wobei das durchquerte Glas die Pulsdauer nicht messbar verlängert. Zur Fokussierung dient ein Achromat (800 und 400 nm) mit einer Brennweite von 25 cm. Der Fokusedurchmesser (FWHM der Intensität), der durch schrittweises Abdecken des Strahls mit einer Rasierklinge bestimmt wurde, beträgt 110  $\mu\text{m}$  für 800 nm und 95  $\mu\text{m}$  für 400 nm. Somit ist der Laserfokus viel größer als die Kontaktregion (s. Abb. 3.3, Durchmesser ca. 1  $\mu\text{m}$ ) und ein leichter Versatz oder Pointing-Instabilitäten des Lasers ändern die Lichtintensität am Ort des eigentlichen Kontakts kaum. Die Intensitäten

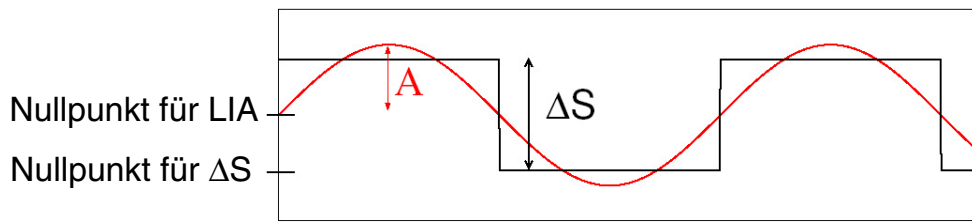
auf der Probe bei maximaler Laserleistung sind etwa  $10^7 \text{ W cm}^{-2}$  für 800 nm bei 20 mW und  $10^6 \text{ W cm}^{-2}$  für 400 nm bei 5 mW. Die Lichtleistung lässt sich durch eine Pockelszelle, die mit einer vom Computer gesteuerten Hochspannung betrieben wird, und einen Polarisationsfilter kontinuierlich variieren. Die bei den experimentellen Daten angeführten Leistungswerte werden vor dem Fensterflansch gemessen und geben die Durchschnittsleistung des Lichts an. Zur Positionierung des Laserspots wird das Beugungsmuster des Kontaktbereichs im reflektierten Licht verwendet. Aus diesem Grund fällt der Laserstrahl unter einem kleinen Winkel von ca.  $5^\circ$  zur Normalen des Fensterflansches bzw. der Probe ein. Ein Chopperrad oder ein akusto-optischer Modulator (AOM) wird eingesetzt, um den Photostrom phasensensitiv mit einem Lock-In-Verstärker detektieren zu können, s. nächsten Abschnitt. Die Modulationsfrequenzen liegen dabei im Bereich von 100 bis 2000 Hz.

### 3.3.4. Elektronischer Messaufbau

Die primäre Messgröße in den Experimenten ist der Strom durch den (Tunnel- oder Molekül-) Kontakt. Dabei wird entweder bei festem Elektrodenabstand die Biasspannung variiert (Strom-Spannungskennlinie) oder es werden bei konstanter Spannung die Elektroden bewegt (Abstandsabhängigkeit). Eine Analog-Digital-Wandlerkarte (ADC-Karte) erzeugt die Spannung und liest diese sowie den detektierten Strom ein. Die Spannung wird, nach Glättung durch einen 300 Hz-Tiefpass-Filter, an eine Elektrode angelegt und der Strom an der anderen Elektrode gegen Masse mit einem Strom-Spannungswandler (IVC, Current to Voltage Converter) gemessen. Der Verstärkungsfaktor des IVC beträgt  $10^8$  oder  $10^9 \text{ V/A}$ , was einem maximalen messbaren Strom von 100 bzw. 10 nA entspricht. Das Ausgangssignal des IVC wird im Folgenden immer als mittlerer DC-Strom bezeichnet.

Um die kleinen lichtinduzierten Signale zuverlässig messen zu können, wird eine Modulationstechnik verwendet. Die Frequenz des Chopperrades bzw. des AOM dient als Referenz für einen Lock-In Verstärker (LIA), an den das Ausgangssignal des IVC angelegt wird.  $x$ - und  $y$ -Kanal des LIA werden ebenfalls mit der ADC-Karte eingelesen, so dass auch die Phasenbeziehung zwischen Signal und Beleuchtung zugänglich ist. Durch Rauschen im Ausgangssignal des IVC ergibt sich auch ohne Beleuchtung ein spannungsabhängiges LIA-Signal. Zur Korrektur wird von  $x$ - und  $y$ -Kanal einer Messung mit Licht jeweils das entsprechende Signal einer ohne Laserbeleuchtung durchgeführten Messung abgezogen.

In den meisten Graphen in den folgenden Kapiteln ist der Betrag des LIA-Signals aufgetragen, der sich aus  $x$ - und  $y$ -Kanal des LIA und einem zusätzlichen Korrekturfaktor berechnet [51]. Dieser ergibt sich aus der Rechtecksform des modulierten Lichts, die, wie Messungen mit dem Oszilloskop zeigen, auf das Stromsignal übertragen wird. Die interessierende Größe ist dabei die Änderung des Signals  $\Delta S$  zwischen "Licht an" und "Licht aus", s. Abb. 3.6. Der LIA misst aber nur die Wurzel der mittleren quadratischen Abweichung im Eingangssignal (root mean square, RMS). Für ein sinusförmiges Signal  $S(t) = A \sin(\omega t)$  entspräche dies  $A/\sqrt{2}$ . Bei einem rechteckförmigen Signalverlauf wird nur von der Fourierkomponente der Fundamentalen (der Referenz) der RMS-Mittelwert bestimmt. Diese Komponente ergibt sich aus



**Abb. 3.6.:** Zusammenhang zwischen dem rechteckförmigen Signal  $S$  und seiner fundamentalen Fourierkomponente mit der Amplitude  $A$ . Die zu messende Größe ist die Modulationstiefe  $\Delta S$ . Die Ausgabe des LIA dagegen ist die Wurzel aus der mittleren quadratischen Abweichung der Amplitude  $A$ .

$$A = \frac{1}{\pi} \int_{1\text{Periode}} S(\alpha) \sin \alpha \, d\alpha \quad (3.1)$$

Abb. 3.6 zeigt ein Rechtecksignal mit der Modulation  $\Delta S$  und seine fundamentale Fourierkomponente mit der Amplitude  $A$ . Ein Rechtecksignal lässt sich schreiben als  $S(\alpha) = \frac{\Delta S}{2} \cdot \text{sign}(\sin \alpha)$ . Damit liefert das Integral aus der obigen Gleichung

$$A = 0,637 \Delta S \quad (3.2)$$

Unter Berücksichtigung des Faktors  $1/\sqrt{2}$  ergibt sich für den Zusammenhang zwischen der tatsächlichen Signalmodulation  $\Delta S$  und der Ausgabe des LIA:

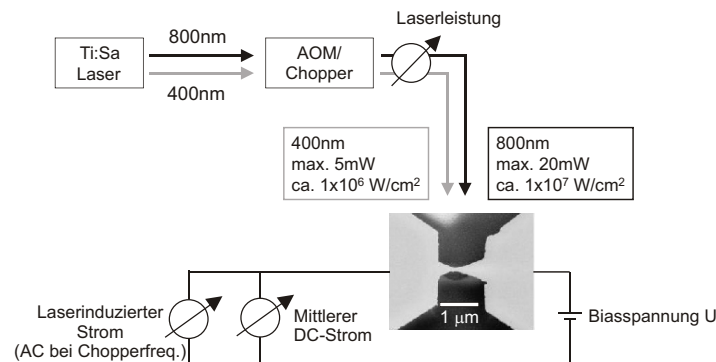
$$\Delta S = 2,2 \cdot \text{LIA} \quad (3.3)$$

d.h. aus  $x$ - und  $y$ -Kanal des LIA wurde mittels  $R = \sqrt{x^2 + y^2}$  der Betrag berechnet, mit der Sensitivität des LIA skaliert und zusätzlich mit dem Faktor 2,2 multipliziert. Diese Größe wird im Folgenden als laser- oder lichtinduziertes Signal bezeichnet. Die gewählte Zeitkonstante am LIA ist fünf- bis zehnmal so lang wie die Chopperperiode. Abb. 3.7 zeigt zusammenfassend den Messaufbau mit Laser und Elektronik.

Alternativ kann das Ausgangssignal des IVC zur direkten Identifikation der lichtinduzierten Modulation auch auf einem digitalen Speicheroszilloskop betrachtet werden (LeCroy 9374M, Samplingrate 500 MHz).

### 3.4. Tunnelkontakte

Die einfachste Art von Kontakten, die sich mit der Bruchkontakttechnik herstellen lassen, sind Tunnelkontakte mit variablem Elektrodenabstand. Sie dienen als Basis für die



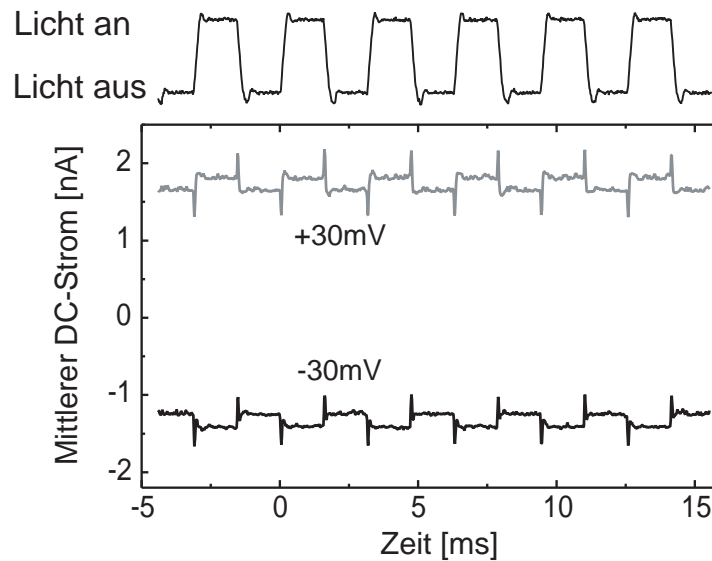
**Abb. 3.7.:** Schematischer Aufbau der Messanordnung. Der Kontakt befindet sich in einer Vakuumkammer, das Licht wird über einen Fensterflansch eingekoppelt. Das Ausgangssignal des Strom-Spannungswandlers (IVC) liegt am Lock-In-Verstärker (LIA) an.

im nächsten Kapitel beschriebenen Experimente an Molekülkontakten. Hier werden Messungen präsentiert, an Hand derer verschiedene lichtinduzierte Signale in Tunnelkontakten identifiziert werden konnten.

### 3.4.1. Laserinduzierte Ströme

Die Kontakte wurden nach dem in Kapitel 3.3.1 beschriebenen Protokoll präpariert, so dass sie eine möglichst exponentielle Abstandsabhängigkeit und reproduzierbare Strom-Spannungskennlinien aufwiesen. Typischerweise waren diese Kontakte nur bis zu Spannungen um 100 mV stabil, da hohe elektrische Feldstärken im Gap zur Umordnung von Atomen führen können und sich somit die Kontaktgeometrie und -leitfähigkeit ändert.

Der Laser wurde mit Hilfe des Beugungsmusters im reflektierten Licht auf dem Kontakt positioniert (s. Kapitel 3.3.3) und das Ausgangssignal des IVC direkt am Oszilloskop betrachtet. Dabei ließ sich als Erstes feststellen, dass die Kontakte auch bei Spitzenintensitäten von bis zu  $10^7 \text{ W cm}^{-2}$  stabil sind, so dass eine Kontrolle von Strömen in Nanokontakten mit Laserpulsen, wie sie theoretisch vorgeschlagen wurde (s. Kapitel 2.2.3), prinzipiell möglich ist. Abb. 3.8 zeigt Daten für einen Kontakt mit einem Widerstand von  $20 \text{ M}\Omega$  bei Beleuchtung mit Femtosekunden-Laserpulsen (800 nm Wellenlänge, 50 fs Dauer, 80 MHz Repetitionsrate, 1,3 mW Leistung). Es ist deutlich eine Modulation des Stroms zu erkennen. Das gleichzeitig aufgenommene Signal einer Photodiode belegt, dass der Strom in der halben Periode mit Beleuchtung einen höheren Wert annimmt als ohne Beleuchtung. Die lichtinduzierte Stromkomponente beträgt dabei einige Prozent des Dunkelstroms. Die Modulation erfolgte hier mit einem AOM, der innerhalb von  $10^{-6} \text{ s}$  schaltet. Die endliche Anstiegszeit im Photodiodensignal geht also auf die Reaktionszeit der Diode zurück. Der Tunnelstrom zeigt nur eine sehr kleine Anstiegszeit, was einem schnellen Erreichen eines Gleichgewichtszustandes entspricht, so dass hier kapazitive Verschiebungsströme und

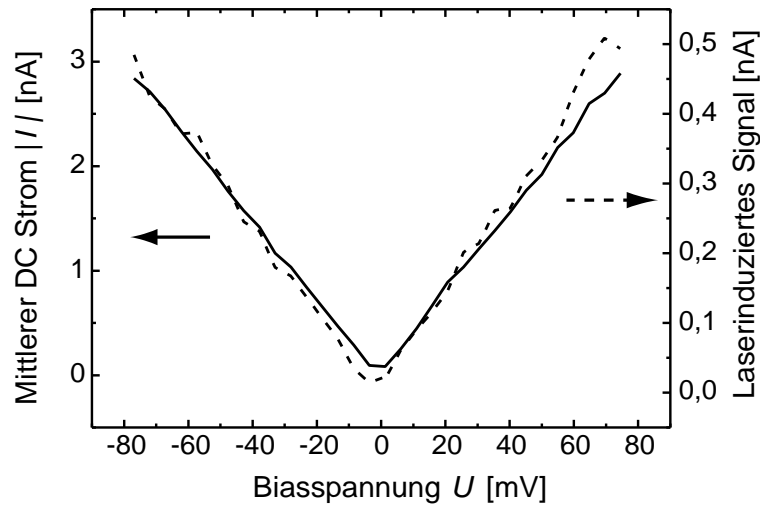


**Abb. 3.8.:** Strom durch einen Tunnelkontakt unter Beleuchtung mit ultrakurzen Laserpulsen bei 800 nm mit einer durchschnittlichen Leistung von 1,3 mW, was einer Spitzenintensität von  $10^6 \text{ W cm}^{-2}$  entspricht. Der Widerstand des Kontakts beträgt etwa  $20 \text{ M}\Omega$ . Die Kurven ergeben sich durch Mittelung über 1000 Einzelmessungen am Speicheroszilloskop. Das gleichzeitig aufgezeichnete Photodiodensignal (oben) zeigt, dass der Betrag des Stroms während der Beleuchtung zunimmt.

langsame Transienten vernachlässigbar sind. Die scharfen Spitzen im Stromsignal werden durch elektronisches Übersprechen vom AOM verursacht und treten auch ohne angelegte Spannung und Beleuchtung auf.

Nach der Identifizierung des lichtinduzierten Signals am Oszilloskop wurde die Spannungsabhängigkeit untersucht. In Abb. 3.9 ist der Betrag des Stroms für denselben Kontakt wie in Abb. 3.8 gezeigt. Die Beleuchtungsbedingungen sind ebenfalls identisch. Die Kennlinie, also der mittlere DC-Strom, unterscheidet sich praktisch nicht vom Signal ohne Beleuchtung. Der Betrag des LIA-Signals (vgl. Kapitel 3.3.4) ist als gestrichelte Kurve eingezeichnet. Er ist proportional zum mittleren DC-Strom und wie in Abb. 3.8 beträgt auch hier die Modulationstiefe etwa 10% des mittleren DC-Stroms. In dem hier untersuchten Spannungsbereich von  $\pm 80 \text{ mV}$  sind beide Signale linear von der Spannung abhängig.

Um den Zusammenhang, der zwischen dem mittleren DC-Strom und dem lichtinduzierten Signal besteht, besser zu visualisieren, werden die beiden Größen in einem im Folgenden als Korrelationsplot bezeichneten Graph zusammengefasst. Jeder Wert des lichtinduzierten Signals wird gegen den dazugehörigen mittleren DC-Strom aufgetragen. Für die Daten aus Abb. 3.9 ergibt sich dabei eine Gerade. Dies spiegelt die oben erwähnte Proportionalität wider. Das Verhältnis zwischen den beiden betrachteten Größen ist hier vom Vorzeichen der Biasspannung unabhängig, d.h. die zwei entstehenden Geraden sind parallel. Diese enge Korrelation deutet auf eine Modulation der Kontaktleitfähigkeit als Ursache für das lichtinduzierte Signal hin. Mit und ohne Beleuchtung tragen dieselben Kanäle zum Transport bei. Für den Transport von angeregten Elektronen (vgl. Kapitel 2.2.1) würde sich die ge-



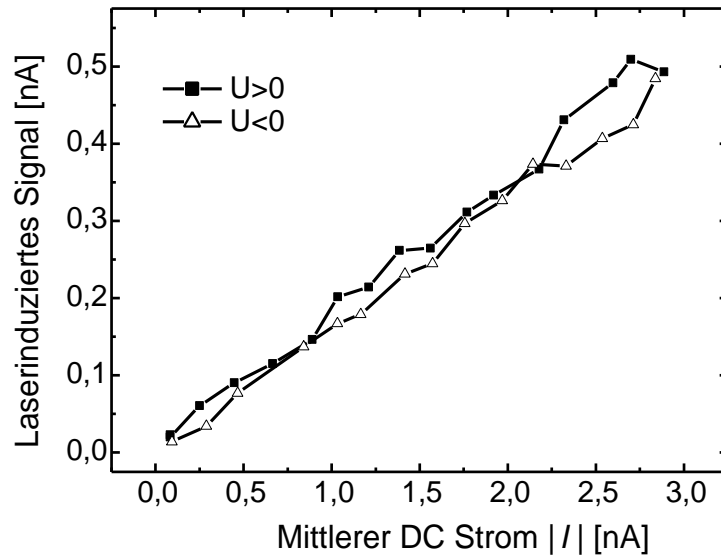
**Abb. 3.9.:** Strom-Spannungskennlinie für den Kontakt aus Abb. 3.8 unter denselben Beleuchtungsbedingungen. Es ist für beide Größen der Betrag aufgetragen.

gemessene Kennlinie von der ohne Beleuchtung unterscheiden und es sollte keine Korrelation existieren.

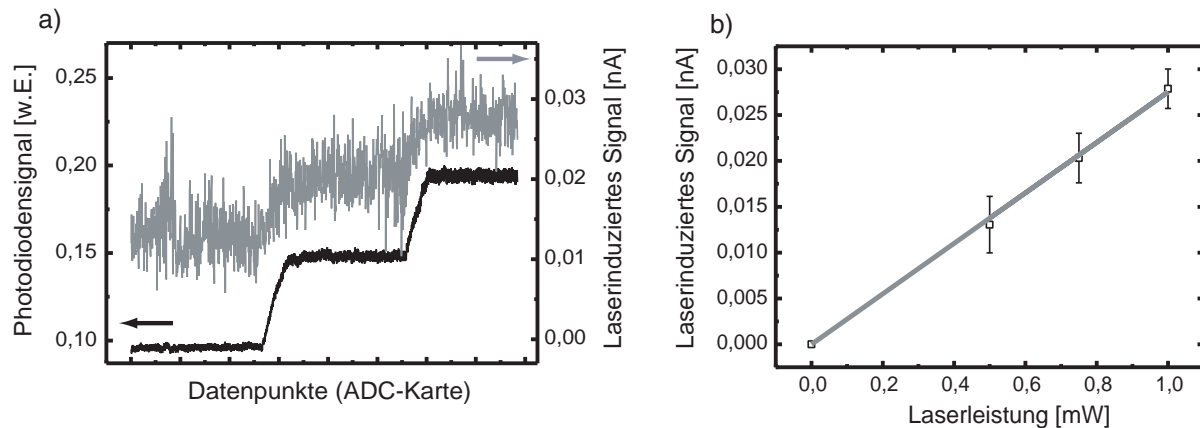
In einem weiteren Schritt wurde die Intensitätsabhängigkeit des lichtinduzierten Signals untersucht. Wie in Kapitel 3.3.3 beschrieben kann die Laserleistung auf der Probe durch eine mit einer computergesteuerten Hochspannung betriebene Pockelszelle (mit nachgeschaltetem Polarisationsfilter) variiert werden. Es wurden nacheinander verschiedene Leistungswerte eingestellt und jeweils für einige Sekunden das lichtinduzierte Signal sowie zur Kontrolle die an einem Reflex gemessene Laserleistung aufgezeichnet. Abb. 3.11a zeigt für Leistungen zwischen 0,5 und 1 mW bei 800 nm die stufenweise variierte Leistung und den dazugehörigen Photostrom (Biasspannung 100 mV). Die Messwerte eines Plateaus wurden gemittelt, wobei sich aus den Schwankungen der Fehler ergibt. Die so erhaltenen drei Datenpunkte können zusammen mit dem Punkt (0/0) durch eine Gerade gefittet werden (s. Abb. 3.11b), was einer linearen Intensitätsabhängigkeit entspricht.

Wie schon oben erwähnt wird für einen Tunnelkontakt eine exponentielle Abhängigkeit des Stroms vom Elektrodenabstand erwartet. Um dies zu überprüfen und auch das Verhalten des lichtinduzierten Signals zu untersuchen, wurden die Elektroden unter Beleuchtung aufeinander zu bewegt und der mittlere DC-Strom sowie das lichtinduzierte Signal aufgezeichnet. Ausgehend von einem Widerstand von über 100 G $\Omega$  wurde die Bewegung bei einem Widerstand von 50 bis 100 M $\Omega$  angehalten, um eine Berührung der Elektroden zu verhindern. So konnten mehrere Auf- und Zufahrzyklen durchgeführt werden, ohne dass sich das Verhalten des Kontakts maßgeblich verändert hätte. Abb. 3.12 zeigt zwei solche aufeinanderfolgende Zyklen für den mittleren DC-Strom und das lichtinduzierte Signal in halblogarithmischer Auftragung bei einer Biasspannung von 100 mV. Beleuchtet wurde mit Laserpulsen bei 800 nm mit einer mittleren Leistung von 1 mW.

Die Kurven für die beiden Zyklen fallen fast zusammen, was bestätigt, dass sich der Kon-

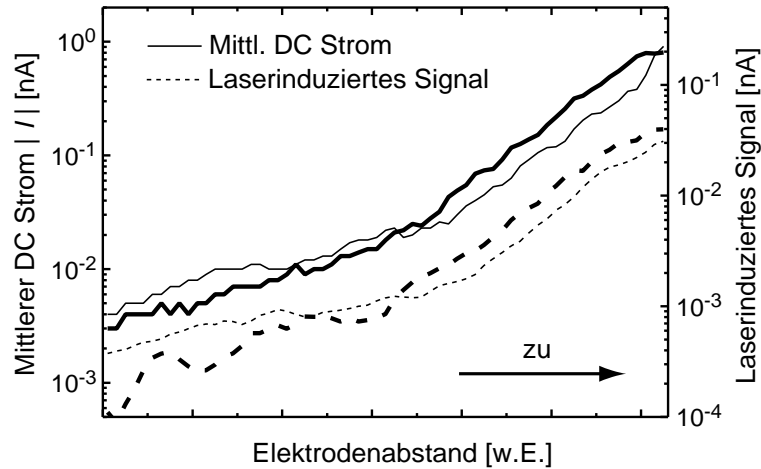


**Abb. 3.10.:** Korrelationsplot - lichtinduziertes Signal in Abhängigkeit vom mittleren DC-Strom - für die Daten aus Abb. 3.9



**Abb. 3.11.:** Intensitätsabhängigkeit des lichtinduzierten Stroms in einem Tunnelkontakt (Beleuchtung mit 800 nm, Biasspannung 100 mV). a) Verhalten des lichtinduzierten Signals bei Variation der Laserleistung mit Hilfe der Pockelszelle. Das Photodiodesignal dient zur Kontrolle der Lichtleistung. Beide Signale wurden mit der ADC-Karte aufgezeichnet. b) Die einzelnen Datenpunkte entsprechen den Mittelwerten aus den Stromplateaus in a). Der Punkt (0/0) wurde für den linearen Fit mitberücksichtigt.





**Abb. 3.12.:** Mittlerer DC-Strom und lichtinduziertes Signal in Abhängigkeit vom Elektrodenabstand in halblogarithmischer Auftragung für zwei aufeinanderfolgende Zyklen. Beleuchtung mit 800 nm bei 1 mW und einer Biasspannung von 100 mV.

takt beim Auf- und Zufahren nicht wesentlich verändert hat. Das lichtinduzierte Signal zeigt die gleiche exponentielle Abstandsabhängigkeit wie der mittlere DC-Strom, wobei der Betrag des Signals ca. um einen Faktor 20 reduziert ist. Die direkte Proportionalität zwischen beiden Signalen besteht also bei Variation sowohl der Biasspannung als auch des Abstands. Da die Ströme exponentiell vom Abstand abhängen, können beide Signale auf tunnelnde Elektronen zurückgeführt werden. Das einfache Modell einer rechteckigen Tunnelbarriere reicht allerdings nicht aus, den gesamten Signalverlauf zu beschreiben, da sich die Steigung der Geraden in der halblogarithmischen Auftragung bei einem mittleren DC-Strom von ca. 0,02 nA ändert. Bei einer rechteckigen Barriere (s. Kapitel 2.1.1) hängt die Steigung aber nur von der Barrierenhöhe, also der Austrittsarbeit ab. Als mögliche Erklärung, warum die Abstandsabhängigkeit für kleinere Barrierendicken stärker wird, bieten sich anziehende Kräfte zwischen den Elektroden an. Jede Verkleinerung des Abstandes führt durch Verformung der Elektroden zu einer weiteren Annäherung. Bei sehr kleinen Gapbreiten sind diese Kräfte auch für eine abrupte Kontaktbildung verantwortlich ("jump to contact") [73].

Aus der experimentell gefundenen engen Korrelation zwischen mittlerem DC-Strom und lichtinduziertem Signal lässt sich der dem Photostrom zu Grunde liegende Mechanismus ableiten. Hierzu wird das in Kapitel 2.1.1 eingeführte Modell einer rechteckigen Tunnelbarriere verwendet, das zu einer exponentiellen Abstandsabhängigkeit des Stroms vom Elektrodenabstand  $d$  führt:

$$I(d) = I_0 \exp[-2\kappa d] \quad (3.4)$$

Dabei ist  $\kappa$  die Abklingkonstante  $\kappa = 1/\hbar\sqrt{2m\Phi}$ . Berücksichtigt man nun eine durch die Beleuchtung der Elektroden verursachte Erwärmung, führt dies durch thermische Ausdehnung zu einer mit der Chopperfrequenz modulierten Verkleinerung des Elektrodenabstan-

des und somit einem höheren Strom. Für kleine Änderungen  $\Delta d$  ergibt sich der zusätzliche Strom aus der Ableitung von Gl. 3.4 nach dem Abstand  $d$ .

$$\Delta I(d) = -\kappa I_0 \exp[-2\kappa d] \Delta d \quad (3.5)$$

Die Exponentialfunktion wird beim Differenzieren reproduziert, so dass für beide Signale,  $I(d)$  und  $\Delta I(d)$ , die gleiche Abstandsabhängigkeit zu erwarten ist. Bei bekanntem  $\kappa$  lässt sich aus dem Verhältnis von lichtinduziertem Signal zum mittleren DC-Strom

$$\left| \frac{\Delta I(d)}{I(d)} \right| = \kappa \Delta d \quad (3.6)$$

die Verkleinerung des Elektrodenabstandes  $\Delta d$  abschätzen. Bei einer Austrittsarbeit von 4,7 eV [74] ergibt sich für  $\kappa$  ein Wert von  $1,11 \cdot 10^{10} \text{ m}^{-1} = 1,11 \text{ \AA}^{-1}$ , was eine Zunahme des Tunnelstroms um eine Größenordnung pro  $\text{\AA}$  Annäherung bedeutet. Das Verhältnis der beiden Stromsignale beträgt etwa 1:20. Dies führt zu einem  $\Delta d$  von 0,02  $\text{\AA}$ , was einer Ausdehnung von 0,01  $\text{\AA} = 1 \text{ pm}$  pro Elektrode entspricht. Nach dem Ende der Beleuchtungsphase kühlen die Elektroden wieder ab und kontrahieren auf die ursprüngliche Länge. Der jeweilige Gleichgewichtszustand (expandiert bzw. kontrahiert) wird sehr schnell erreicht, vgl. Abb. 3.8. Die Anstiegszeit von etwa 0,3 ms, die im Oszilloskopbild sichtbar ist, ist durch die Zeitkonstante des IVC dominiert. Die Dynamik des Kontakts selbst ist somit nicht genauer zu bestimmen.

#### 3.4.2. Vergleich mit Modell: Thermische Ausdehnung

Um die Annahme einer thermischen Ausdehnung als Ursache für das lichtinduzierte Signal zu überprüfen, wurde das im letzten Kapitel erhaltene Ergebnis mit einem einfachen Modell des Kontakts unter Beleuchtung verglichen. Dazu wird angenommen, dass die Expansion  $\Delta z$  der Elektroden auf Grund der Erwärmung linear von der Temperaturdifferenz  $\Delta T$  und der Elektrodenlänge  $z$  abhängt, was für die hier beobachteten kleinen Werte von  $\Delta T$  gegeben ist.

$$\Delta z = \alpha z \Delta T \quad (3.7)$$

Dabei ist  $\alpha = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  der lineare Ausdehnungskoeffizient für Gold [28] und  $z$  der freistehende Teil der Elektroden (ca. 900 nm, s. Kapitel 3.3.1). Für die Längenänderungen aus diesem und dem vorhergehenden Kapitel gilt also:  $\Delta z = -\Delta d$ . Es wird für die Expansion nur das freistehende Stück berücksichtigt, da der Rest der Elektrode fest mit dem Polyimid und dem Metallsubstrat verbunden ist, so dass eine thermisch verursachte Ausdehnung ausgeschlossen werden kann.

Für die Berechnung der Temperaturzunahme ist die Kenntnis der Zeitdauer nötig, bis das System im thermischen Gleichgewicht ist. Hier heißt das, dass sich die Temperatur

der Elektroden nicht mehr ändert, wenn genausoviel Energie durch Wärmeleitung an das Substrat abgegeben wird, wie die Beleuchtung liefert. Dies passiert auf einer schnellen Zeitskala, die im Prinzip aus den Oszilloskopbildern ablesbar ist, allerdings ist dabei noch die endliche Zeitkonstante des IVC zu berücksichtigen. Hier ergibt sich eine Zeitspanne von  $\Delta t = 0,3 \text{ ms}$ , bis der gemessene Strom konstant bleibt, was als Obergrenze für das Erreichen eines Gleichgewichts angesehen werden muss.

Für die in  $\Delta t$  absorbierte Energie  $\Delta E$  müssen noch die Intensität  $I$  des Laserstrahls, die absorbierende Fläche  $A$  und der Absorptionskoeffizient  $\gamma$  bekannt sein:

$$\Delta E(\Delta t) = \gamma I A \Delta t \quad (3.8)$$

Unter der Annahme, dass der Kontaktbereich direkt im Zentrum des Laserspots liegt, ergibt sich die Intensität dort aus der Laserleistung und dem bekannten Durchmesser des gaußförmigen Strahlprofils zu  $1,76 \cdot 10^4 \text{ W m}^{-2}$ . Die Fläche des 900 nm langen und dreieckig zulaufenden Elektrodenstücks (Öffnungswinkel  $67^\circ$ ) im Laserfokus beträgt  $4,8 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2$ . Für den Absorptionskoeffizienten eines 50 nm dicken Goldfilms bei 800 nm schließlich liefern die Fresnel-Gleichungen einen Wert von 0,03. Somit ergibt sich für die absorbierte Energie  $\Delta E = 7,6 \cdot 10^{-14} \text{ J}$ . Um daraus die Temperaturerhöhung  $\Delta T$  zu erhalten, wird aus der spezifischen Wärmekapazität von Gold  $c_{sp}$  ( $130 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ), der Dichte  $\rho$  ( $19,3 \text{ g cm}^{-3}$ ) und dem Volumen  $V$  der Goldbrücke ( $2,4 \cdot 10^{-20} \text{ m}^3$  bei einer Schichtdicke von 50 nm) die Wärmekapazität  $C$  des Kontakts berechnet:

$$\Delta T = \frac{\Delta E}{C} = \frac{\Delta E}{c_{sp} \rho V} \quad (3.9)$$

Die resultierende Temperaturerhöhung von  $1,3 \text{ K}$  entspricht einer Längenausdehnung von  $\Delta z = 0,16 \text{ \AA}$  pro Elektrode. Obwohl die Rechnung durch die grobe Abschätzung der Erwärmungszeit nur eine Obergrenze für die Längenänderung liefert, stimmt der Wert gut mit dem in Kapitel 3.4.1 aus dem Experiment bestimmten überein. Für eine genauere quantitative Analyse wäre eine dreidimensionale Modellierung des Kontakts unter Einbeziehung des Substrats (Polyimid, Federstahl) nötig, worauf in der vorliegenden Arbeit jedoch verzichtet wurde.

Das Modell einer thermischen Ausdehnung setzt eine lineare Zunahme der Elektrodenlänge mit der Laserleistung voraus. Da der Tunnelstrom exponentiell vom Elektrodenabstand abhängt, ist für den Strom eigentlich ebenfalls ein exponentielles Verhalten bei Variation der Laserleistung zu erwarten. Experimentell wurde jedoch ein (im Rahmen des Fehlers) linearer Verlauf gefunden (vgl. Abb. 3.11). Eine Berechnung mit dem oben erhaltenen Zusammenhang zwischen Laserleistung und Ausdehnung ergibt allerdings nur eine geringe Abweichung von einem linearen Verlauf, da der Exponentialterm für die vorliegenden sehr kleinen Ausdehnungen noch linear approximiert werden kann. Die Abweichung beträgt etwa 1 bis 2% und ist somit kleiner als die Zeichengenauigkeit in Abb. 3.11. Somit sind alle experimentellen Daten mit dem Modell einer thermisch verursachten Ausdehnung vereinbar.

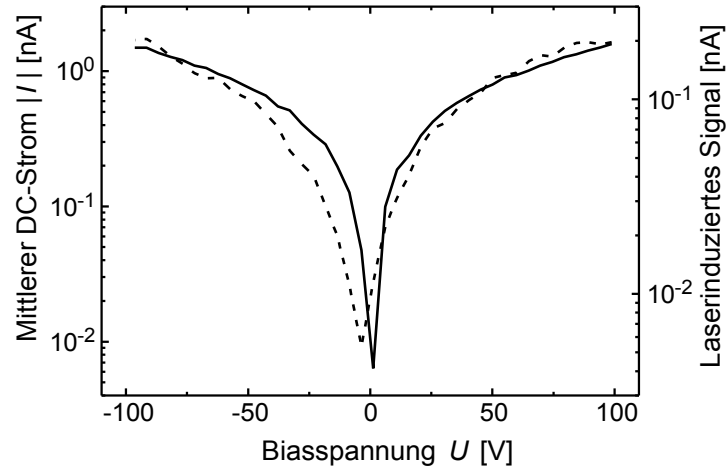
#### 3.4.3. Biasspannungsunabhängige Photoströme

Die Stromkomponente, die im vorhergehenden Kapitel auf eine thermisch verursachte Elektrodenausdehnung zurückgeführt werden konnte, ist in allen Messungen vorhanden. Mit einem Wert im Bereich eines nA ist sie deutlich größer als die erwarteten Photoströme angeregter Elektronen, vgl. Kapitel 2.2.1, und würde somit deren Identifizierung erschweren. Dennoch war es möglich, einen sog. biasspannungsunabhängigen Photostrom zu detektieren. Da in diesem Fall auch bei 0 V Biasspannung ein Strom vorhanden ist, lässt sich dieses Signal klar in den Kennlinien und im Korrelationsplot identifizieren.

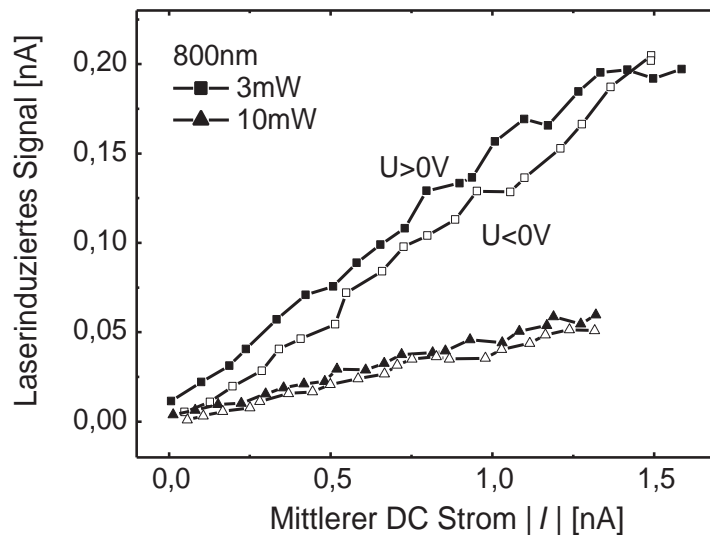
Abb. 3.13 zeigt als Beispiel eine Messung, in der eine solche biasspannungsunabhängige Stromkomponente auftritt. Kennzeichen des im vorhergehenden Kapitel diskutierten rein thermisch-induzierten Stroms ist seine Proportionalität zum mittleren DC-Strom, was auch bedeutet, dass beide Signale bei 0 V Biasspannung verschwinden. Bei den hier gezeigten Daten (in halblogarithmischer Auftragung) liegt das Minimum des lichtinduzierten Stroms auf der Spannungsachse nicht bei 0 V. Es ist eine zusätzliche Spannung von ca. 4 mV nötig, um den Strom durch den Kontakt zum Verschwinden zu bringen. Eine sehr klare Signatur zeigt der biasunabhängige Strom auch im Korrelationsplot, s. Abb. 3.14. Die beiden Äste für positive und negative Vorspannung sind parallel, fallen aber nicht mehr zusammen. Ihre Steigung wird, wie in den Beispielen bisher, durch den Proportionalitätsfaktor zwischen lichtinduziertem Signal und mittlerem DC-Strom bestimmt und ist somit abhängig von der Lichtleistung. Der vertikale Versatz zwischen den Parallelen nimmt ebenfalls mit wachsender Laserleistung zu (vgl. Kurven für 10 mW und 3 mW in Abb. 3.14). Für eine Leistung von 10 mW ergibt sich ein Wert des Versatzes von 10 pA. Es kann ausgeschlossen werden, dass der Versatz des lichtinduzierten Signals auf der Spannungsachse (vgl. Abb. 3.13) durch ein elektronisches Artefakt verursacht wird, da die Signatur unabhängig von der Richtung ist, in der die Spannungsrampe gefahren wird ( $+ \rightarrow -$  bzw.  $- \rightarrow +$ ).

Für eine quantitative Auswertung des biasunabhängigen Photostroms wurde der vertikale Versatz zwischen den Parallelen im Korrelationsplot für verschiedene Lichtleistungen bestimmt, was gerade dem Doppelten des gesuchten Photostroms entspricht. Dazu wurden zwei verschiedene Methoden angewandt. So können direkt die Werte aus den beiden Parallelen voneinander abgezogen und dann die Differenz über alle Messpunkte gemittelt werden. Aus der Schwankung der Differenzwerte ergibt sich direkt der Fehler. Alternativ können die beiden Äste durch Geraden angefitet werden. Aus den so erhaltenen Steigungen wird der Mittelwert gebildet und mit dieser festen Steigung nochmals für beide Parallelen der Achsenabschnitt bestimmt. Die Differenz aus diesen Achsenabschnitten ergibt wieder den doppelten Photostrom. Der Fehler, der sich dabei für die Fitparameter ergibt, ist deutlich kleiner als bei der ersten Methode, da die Schwankung der Datenpunkte durch den Geradenfit ausgemittelt und somit nicht berücksichtigt wird. Abb. 3.15 zeigt die Ergebnisse der ersten Auswertungsmethode für Messungen zwischen 1,5 und 12 mW bei 800 nm. Die Punkte mit Fehlern liegen auf einer Geraden, was eine lineare Intensitätsabhängigkeit bedeutet.

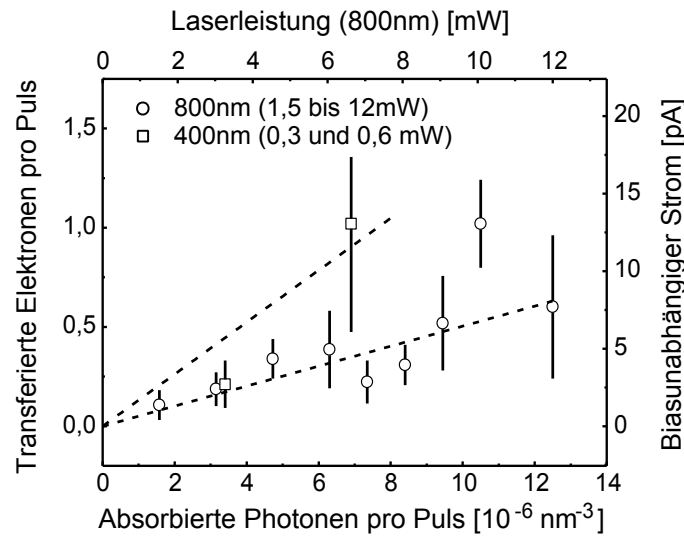
Um Ergebnisse für verschiedene Wellenlängen vergleichen zu können, wurden die Laser-



**Abb. 3.13.:** Strom-Spannungskennlinie und lichtinduziertes Signal für einen Tunnelkontakt unter Beleuchtung mit 800 nm bei 10 mW (Mittelung über drei Messungen).



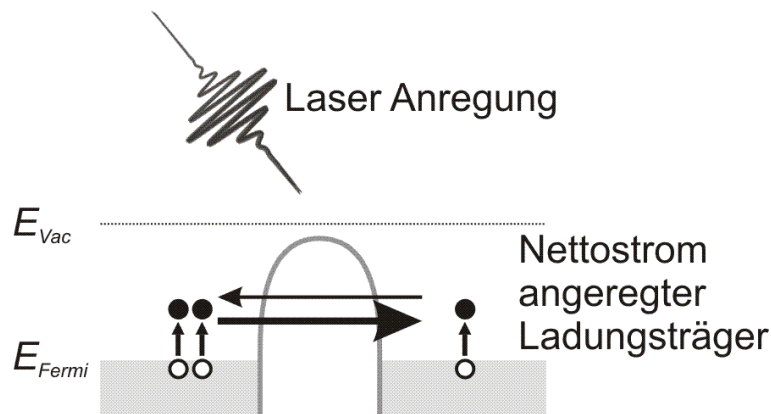
**Abb. 3.14.:** Korrelationsplot für den Tunnelkontakt aus Abb. 3.13 bei zwei verschiedenen Laserintensitäten. Geschlossene Symbole bezeichnen Messwerte bei positiver Biasspannung, offene Symbole solche bei negativer Spannung.



**Abb. 3.15.:** Intensitätsabhängigkeit des biasunabhängigen Photostroms für Messungen bei 400 und 800 nm. Die obere und die rechte Skala beziehen sich nur auf 800 nm. Details zur Umrechnung der Größen finden sich im Text.

leistung und der gemessene biasunabhängige Photostrom in mikroskopische Größen umgerechnet, s. Abb. 3.15. Aus dem Photostrom kann man die Anzahl der pro Laserpuls transferierten Elektronen gewinnen, woraus sich eine Quantenausbeute abschätzen lässt. Zum Vergleich der Anregungsbedingungen muss die eingestrahelte Leistung in die Dichte von absorbierten Photonen pro  $\text{nm}^3$  und Laserpuls umgewandelt werden. Dazu sind einige Annahmen nötig: Die Absorption wird aus den Fresnel-Formeln für einen 50 nm dicken Goldfilm berechnet, wobei die dielektrischen Konstanten des Gold-Festkörpers verwendet werden. Die absorbierende Fläche ist der Bereich der Elektroden im Laserfokus. Vernachlässigt werden dabei Feldüberhöhungseffekte an den Spitzen der Elektroden, die zu einer stärkeren Absorption im Nahfeld führen würden. Die Absorption von Photonen soll homogen in dem Goldfilm erfolgen. Für eine Laserleistung von 3 mW bei 800 nm ergibt sich eine Anregungsdichte von ca.  $3 \cdot 10^{-6} \text{ nm}^{-3}$ , d.h. nur einer kleiner Bruchteil, etwa  $10^{-7}$ , der Leitungselektronen ist nach Absorption eines Photons angeregt. In Abb. 3.15 sind in der so bestimmten Skalierung auch Datenpunkte für 400 nm eingezeichnet. Da der Kontakt bei diesen Messungen nicht so stabil war wie bei 800 nm, existieren nur zwei Messwerte, was keine Bestimmung der Intensitätsabhängigkeit ermöglicht. Allerdings lässt sich vermuten, dass die Kurve für 400 nm steiler verläuft als für 800 nm, so dass die Photonenenergie einen Einfluss auf den biasunabhängigen Photostrom haben könnte.

Zusätzlich zu dem hier gezeigten Beispiel wurden biasspannungsunabhängige Photoströme in drei der vier auch als Tunnelkontakte verwendeten Bruchkontakte gemessen, wobei die Größe des Stroms je nach Kontakt stark variierte. Zusammengefasst lässt sich feststellen, dass der Strom über den hier untersuchten Bereich der Biasspannung konstant ist und linear mit der Lichtintensität ansteigt. Der Vergleich zwischen 400 und 800 nm



**Abb. 3.16.:** Eine ungleiche Anregungsdichte in den beiden Elektroden führt zu verschiedenen großen Strömen in die jeweils andere Elektrode. Dadurch bleibt ein Nettostrom übrig, dessen Größe unabhängig von der angelegten Biasspannung ist.

zeigt, dass der Betrag des Stroms besser mit der in den Elektroden absorbierten Energie skaliert als mit der Zahl der absorbierten Photonen.

Eine mögliche Erklärung dieser experimentellen Ergebnisse ist ein Modell, das das Tunneln angeregter Elektronen berücksichtigt. Wie in Abb. 3.16 illustriert würden sich durch ungleiche Anregungsbedingungen in den beiden Elektroden die Ströme angeregter Elektronen in Vorwärts- und Rückwärtsrichtung nicht aufheben, was zu einem resultierenden Nettostrom in eine Richtung führen würde. Auch ohne angelegte Biasspannung könnte somit ein Strom fließen, indem er durch die asymmetrische Anregung getrieben wird. In der Strom-Spannungskennlinie würde sich dies als Verschiebung des lichtinduzierten Signals auf der Spannungsachse zeigen. Durch die große Energie der angeregten Elektronen im Vergleich zur Biasspannung (1,5 eV zu 100 meV) ergäbe sich auch die Unabhängigkeit des Stroms von der angelegten Spannung. Elektronen, die weit oberhalb der Fermienergie tunnelten, würden durch eine kleine Verschiebung des Fermi-niveaus nicht beeinflusst. Somit reproduziert dieses Modell die beobachteten Charakteristika des biasunabhängigen Photostroms.

Als Ursache für die unterschiedliche Anregungsdichte kommen im Prinzip mehrere Mechanismen in Frage. Zum Einen kann sie durch unsymmetrische Beleuchtung der Elektroden erreicht werden, was aber für die hier verwendeten Kontakte und den großen Laserfokus (Durchmesser im Bereich von 100  $\mu\text{m}$ ) unwahrscheinlich ist. Zum Anderen können verschieden starke Feldüberhöhungen der beiden Elektroden auf Grund der Elektrodenform verantwortlich sein. Die starke Krümmung der mikroskopisch kleinen Elektrodenspitzen führt zur Anregung von Plasmonen, wobei die spektrale Empfindlichkeit durch die Form des Metalls und seine dielektrische Funktion bzw. Suszeptibilität bestimmt wird. Durch die Technik der Kontaktherstellung ist die Wahrscheinlichkeit groß, dass die Elektroden der Bruchkontakte unterschiedlich geformt sind, so dass, wie auch beobachtet, für viele Kontakte ein solcher Strom zu erwarten ist.

Obwohl für die vorliegenden Messungen keine Aussage über die tatsächliche Asymmetrie



der Elektrodenform gemacht werden kann, ist zumindest eine Abschätzung der Quantenausbeute für den biasspannungsunabhängigen Photostrom möglich. Zuerst muss bestimmt werden, welcher Bruchteil der angeregten Elektronen überhaupt zum Strom beitragen kann. Angeregte elektronische Zustände sind, je nach ihrer Energie, nur sehr kurzlebig, so dass das angeregte Elektron auch nur eine kleine mittlere freie Weglänge besitzt. Aus der sog. "universal curve" [39], die für viele Metalle gilt, lässt sich für eine Anregungsenergie von 1,5 eV eine freie Weglänge von 30 nm ablesen. Somit können nur die Elektronen, die in einem Abstand von höchstens 30 nm von der Elektroden spitze entfernt angeregt wurden, den Kontaktbereich erreichen. Für die Bruchkontakte ist aus der Geometrie nur eine grobe Abschätzung des entsprechenden Anregungsvolumens möglich, da die Elektrodenform, wie aus Elektronenmikroskopaufnahmen bekannt ist, zwischen einzelnen Kontakten stark schwankt. Im Prinzip ist das Anregungsvolumen ein Zylinder mit der freien Weglänge als Radius und der Goldfilmdicke als Höhe. Da der Öffnungswinkel der Elektroden etwa 67° beträgt, wird die effektive Fläche auf ca. ein Drittel der Stirnfläche des Zylinders reduziert. Damit ergibt sich

$$V_{eff} = \frac{1}{3}\pi(30 \text{ nm})^2 \cdot 50 \text{ nm} \approx 5 \cdot 10^4 \text{ nm}^3 \quad (3.10)$$

Unter der Annahme einer komplett asymmetrischen Anregung, d.h. es fließt nur Strom von einer Elektrode zur anderen, und mit den Daten aus Abb. 3.15 ergibt sich eine Quanteneffizienz von 1,1 tunnelnden Elektronen pro absorbiertem 800 nm Photon. Diese relativ große Zahl legt nahe, dass nicht nur die direkt angeregten Elektronen zum Transport beitragen, sondern auch heiße Sekundärelektronen (s. Kapitel 2.2.1). Damit lässt sich auch die Tatsache erklären, dass der gemessene biasspannungsunabhängige Photostrom besser mit der absorbierten Energie skaliert als mit der Zahl absorbierter Photonen.

Das Phänomen, dass der Strom durch heiße Sekundärelektronen größer ist als der der primär angeregten Ladungsträger, soll im Folgenden genauer erläutert werden. Stößt ein durch die Absorption eines Photons angeregtes Elektron mit einem sich im Grundzustand befindenden, wird Energie auf das zweite Elektron übertragen, so dass sich die Anzahl der angeregten Elektronen verdoppelt hat. Im Schnitt besitzen beide Teilchen nach dem Stoß die Hälfte der ursprünglichen Energie. Bei der Frage, ob sich der Tunnelstrom durch die Stoßprozesse erhöht, sind zwei Punkte zu berücksichtigen: Zum Einen besitzen Elektronen mit kleinerer Anregungsenergie eine kleinere Tunnelwahrscheinlichkeit, andererseits haben sie eine größere freie Weglänge, so dass Teilchen aus einem größeren Anregungsvolumen zum Strom beitragen können. Als Beispiel werden die unterschiedlichen Beiträge von primär angeregten und von Sekundärelektronen für eine Anregungsenergie von 1,5 eV für verschiedene Barrierenhöhen berechnet. Die Tunnelwahrscheinlichkeit für ein Elektron mit der Energie  $E$  oberhalb der Fermienergie beträgt (vgl. Kapitel 2.1.1):

$$T(E) = \exp\left(-\frac{2}{\hbar}\sqrt{2m(\Phi - E)d}\right) \quad (3.11)$$



Dabei ist  $m$  die Elektronenmasse und  $\Phi$  die Höhe der Potentialbarriere oberhalb der Fermienergie. Vergleicht man die Transmissionswahrscheinlichkeit für Elektronen mit 1,5 eV und 0,75 eV (Übertrag der Hälfte der ursprünglichen Energie bei einem Stoß) für eine Barrierenhöhe von 4,5 eV und einen Elektrodenabstand von 10 Å, so ergibt sich ein Verhältnis von  $T(0,75 \text{ eV})/T(1,5 \text{ eV}) = 0,123$ . D.h. die Wahrscheinlichkeit eines primär angeregten Elektrons zu tunneln ist etwa achtmal so groß wie für ein Elektron, das schon an einem Stoß beteiligt war. Berücksichtigt man noch das zweite Elektron, das nach dem Stoß ebenfalls eine Energie von 0,75 eV besitzt, erhält man ein Verhältnis von ca. 1:4. Im zweiten Schritt soll nun auch die unterschiedliche mittlere freie Weglänge berücksichtigt werden. Für die beiden in dieser Rechnung verwendeten Energien betragen die entsprechenden Werte 30 nm (1,5 eV) und 117 nm (0,75 eV). Da die Anzahl der am Transport beteiligten Elektronen quadratisch von der freien Weglänge abhängt, erhält man einen Faktor 15,2 zugunsten der Elektronen mit 0,75 eV. Insgesamt ist also der Strom, den zwei Elektronen bei 0,75 eV liefern, um einen Faktor 3,7 größer als der Beitrag eines primär angeregten Elektrons.

Die exponentielle Abstandsabhängigkeit der Transmissionswahrscheinlichkeit hat zur Folge, dass der Beitrag der Elektronen, die nur noch die Hälfte der Primärenergie besitzen, mit wachsender Barrierenbreite kleiner wird. Für das obige Beispiel muss der Quotient  $2T(0,75 \text{ eV})/T(1,5 \text{ eV})$  noch mindestens  $0,0658 = 1/15,2$  betragen, um insgesamt auf gleich große Beiträge bei den zwei Elektronenenergien zu gelangen. Abhängig von der Höhe der Potentialbarriere ergeben sich dabei Maximalabstände, die mit sinkender Barrierenhöhe ebenfalls abnehmen, z.B. von 16,3 Å bei  $\Phi = 4,5 \text{ eV}$  auf 5,5 Å bei  $\Phi = 1,6 \text{ eV}$ . Da die Differenz der Elektronenenergien unabhängig von der Barrierenhöhe ist, wächst ihr relativer Anteil an der Barrierenhöhe mit kleiner werdendem  $\Phi$  an und der Unterschied in den Transmissionswahrscheinlichkeiten vergrößert sich, weswegen der maximal mögliche Abstand kleiner wird.

Aus diesen Abschätzungen wird deutlich, dass in den hier untersuchten Kontakten, auch wenn keine genauen Werte für Höhe und Breite der Potentialbarriere vorliegen, durchaus heiße Sekundärelektronen einen maßgeblichen Beitrag zum lichtinduzierten Strom leisten können. Da aber das verwendete Modell stark vereinfacht ist, können keine genaueren Ergebnisse abgeleitet werden.

Ein weiterer Punkt, der im Zusammenhang mit der unerwartet großen Quantenausbeute diskutiert werden sollte, ist das eventuelle Vorhandensein von Wasser im Bereich zwischen den Elektroden. Da die Messungen nicht im Ultrahochvakuum sondern bei einem Druck von ca.  $10^{-6}$  mbar durchgeführt wurden, ist eine Adsorbatbedeckung der Elektroden sogar wahrscheinlich. Zu dem Thema "Tunneln durch Wasser" existiert eine Vielzahl experimenteller und theoretischer Arbeiten (für einen Übersichtsartikel s. [75]). Hier soll nur ein Ergebnis der Untersuchungen genannt werden: Ausgehend von einer Austrittsarbeit des Metalls von 5 eV verringert sich die effektive Potentialbarriere auf ca. 3,8 eV, da bei dieser Energie ein Elektron resonant durch das Leitungsband von Wasser tunneln kann. Die Energieabsenkung einer Punktladung in einem Kontinuum mit der statischen Polarisierbarkeit von Wasser lässt sich zu ca. 1,3 eV abschätzen [75].

Somit führt eine Füllung des Elektrodenzwischenraums mit Wasser zu einer deutlichen

Erhöhung der Tunnelwahrscheinlichkeit. Gleichzeitig reduziert die niedrigere Potentialbarriere nach dem oben Gesagten den maximalen Abstand, bei dem Sekundärelektronen stärker zum Strom beitragen als die primär angeregten. Im Prinzip ist eine Kombination beider Effekte denkbar, allerdings können auch dazu keine quantitativen Aussagen gemacht werden.

Als weiteres Argument zur Erklärung des relativ hohen Wirkungsquerschnitts ist noch einmal die hier vernachlässigte Feldüberhöhung an den Elektrodenspitzen anzuführen, die im Bereich einer Größenordnung liegen kann (s. Kapitel 4). Somit stellt die abgeschätzte absorbierte Energiedichte nur eine untere Grenze dar. Außerdem wurde der Beitrag von tunnelnden Löchern, die nach der Anregung von Elektronen entstehen, vernachlässigt.

#### 3.4.4. Zusammenfassung

Aus den Experimenten zu Tunnelströmen in Bruchkontakten lassen sich folgende Schlüsse ziehen: Die Kontakte sind auch bei Intensitäten von  $10^7 \text{ W cm}^{-2}$  stabil. Die Erwärmung der Elektroden führt zu einer Verkleinerung des Elektrodenabstandes, was signifikant die Leitfähigkeit des Kontakts erhöht, so dass lichtinduzierte Signale von bis zu 1 nA gemessen werden konnten. Bei asymmetrischer Anregung der Elektroden, wie sie z.B. durch eine unterschiedliche Form der Metallelektroden verursacht wird, tritt zusätzlich ein biasspannungsunabhängiger Photostrom in der Größenordnung einiger pA auf, der eine lineare Intensitätsabhängigkeit zeigt. Seine hohe Quanteneffizienz von  $\approx 1$  lässt sich durch das Zusammenwirken von primär angeregten und heißen Sekundärelektronen erklären, wobei auch eine elektronische Resonanz auf Grund eines Wasserfilms zwischen den Elektroden zur Erhöhung des Stroms beitragen kann.

## 3.5. Molekülkontakte

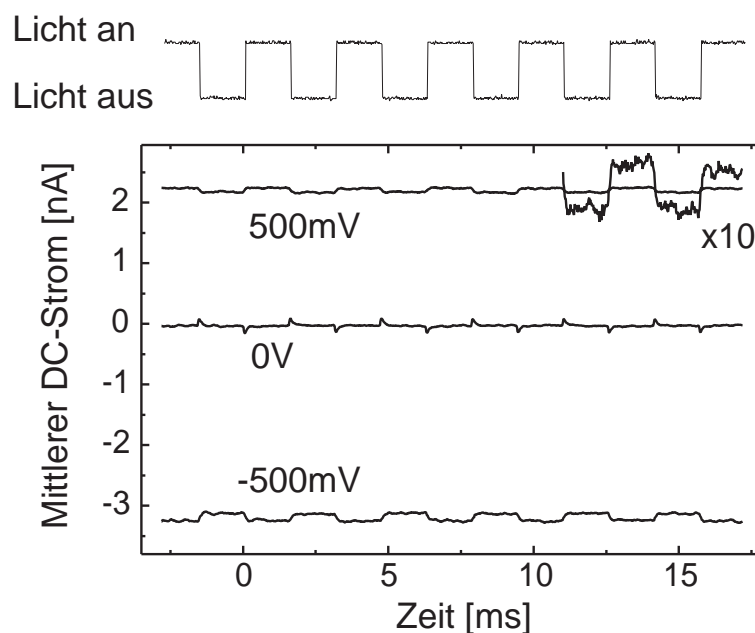
Nach der Diskussion der in Tunnelkontakten identifizierten Photoströme werden in diesem Kapitel die Ergebnisse für Messungen an Molekülkontakten vorgestellt. Dabei wird auch untersucht, inwiefern sich die Mechanismen für Photoströme in Tunnel- und Molekülkontakten ähneln und sich Ergebnisse übertragen lassen.

### 3.5.1. Laserinduzierte Ströme in Molekülkontakten

Die Molekülkontakte wurden nach dem in Kapitel 3.3.2 beschriebenen Protokoll präpariert. In allen übrigen Punkten sind die Versuchsbedingungen identisch zu denen an Tunnelkontakten (vgl. Kapitel 3.4). Da das Hauptaugenmerk auf der Herstellung von stabilen Kontakten lag, ist es durchaus möglich, dass die Kontakte aus mehreren Molekülen bestanden und nicht nur aus genau einem.

### Identifizierung eines Photostroms

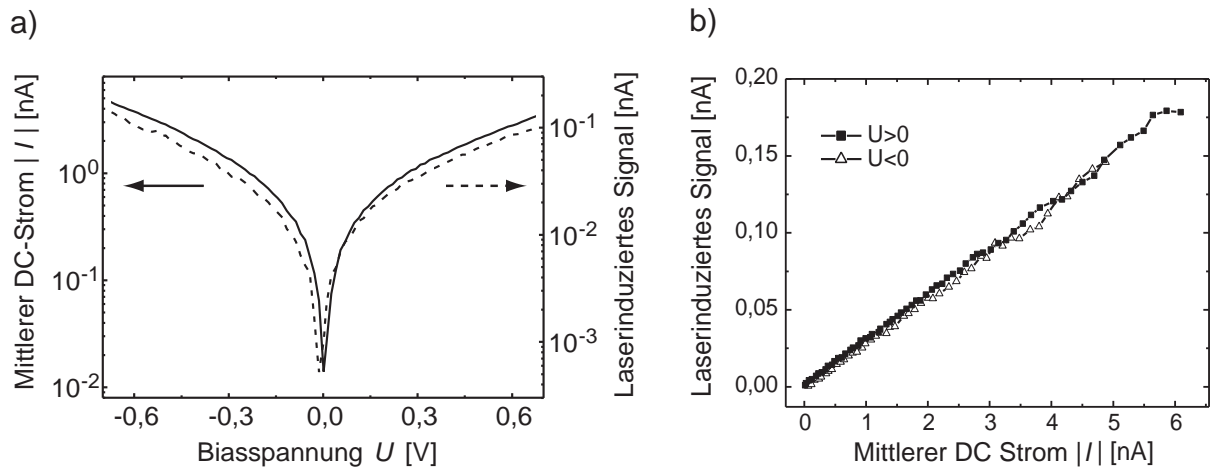
Die Molekülkontakte wurden wie in Kapitel 3.3.3 erläutert mit Laserpulsen beleuchtet. Ihre Stabilität unter Lichteinwirkung ist vergleichbar mit der der Tunnelkontakte. Für gepulstes Licht bedeutet das Intensitäten von  $10^7 \text{ W cm}^{-2}$  und für cw-Licht, was bei einigen Kontakten ebenfalls eingesetzt wurde,  $10^1 \text{ W cm}^{-2}$ . Am Oszilloskop konnte wieder ein lichtinduziertes Signal identifiziert werden, s. Abb. 3.17 als Beispiel für einen Kontakt mit dem Biphenylderivat. Für Biasspannungen  $\neq 0 \text{ V}$  ist ein mittlerer DC-Strom messbar, der analog zur Beleuchtung (s. Photodiodensignal in Abb. 3.17) moduliert ist. Der Lichtstrahl wurde hier mit einem AOM periodisch unterbrochen, was durch elektronisches Übersprechen auch die scharfen Signalausschläge in der mittleren Kurve verursacht. Wie bei den Tunnelkontakten nimmt der Strom unter Beleuchtung zu und erreicht seinen Gleichgewichtswert so schnell, wie es mit der Messelektronik aufgelöst werden kann (0,3 ms).



**Abb. 3.17.:** Stromtransienten am Oszilloskop für einen Metall-Biphenyl-Metall-Kontakt mit verschiedenen Biasspannungen (jeweils Mittelung über 1000 Einzelmessungen). Beleuchtung mit 800 nm bei einer Leistung von 1,3 mW. Die Modulation erfolgte mit einem AOM.

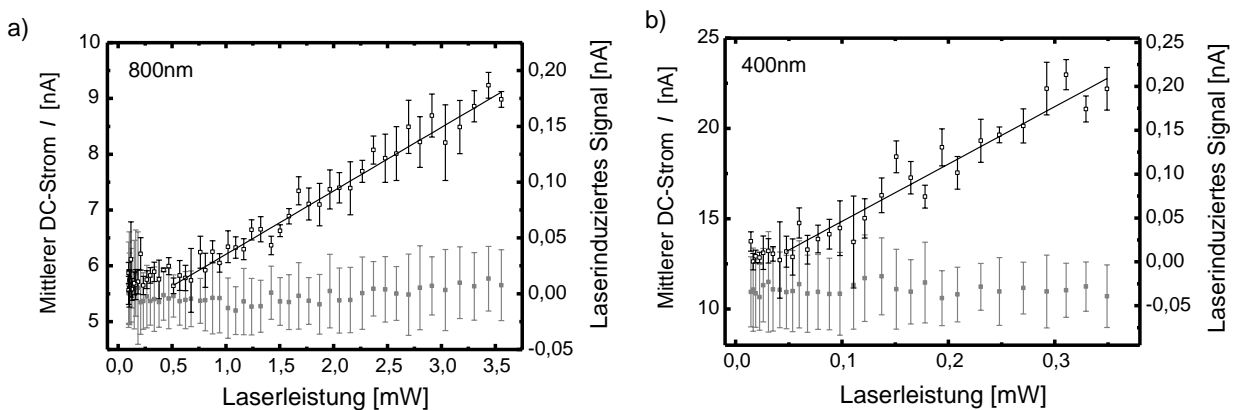
### Spannungsabhängigkeit des Photostroms

Strom-Spannungskennlinien lassen sich für diese Molekülkontakte in einem Spannungsbereich von ca.  $\pm 1 \text{ V}$  aufnehmen. Abb. 3.18a zeigt für einen Kontakt mit dem Biphenylderivat den mittleren DC-Strom und das lichtinduzierte Signal in halblogarithmischer Auftragung. Das lichtinduzierte Signal ist proportional zum mittleren DC-Strom, wie der Korrelationsplot in Teil b von Abb. 3.18 verdeutlicht. Das lässt wieder den Schluss zu, dass für beide Stromkomponenten dieselben Transportpfade verantwortlich sind. Dass es sich trotz der



**Abb. 3.18.:** a) Mittlerer DC-Strom und lichtinduziertes Signal für einen Kontakt mit dem Biphenylderivat (Mittelung über 30 Einzelmessungen). Beleuchtung mit 800 nm bei 1,3 mW. b) Korrelationsplot mit den Daten aus a).

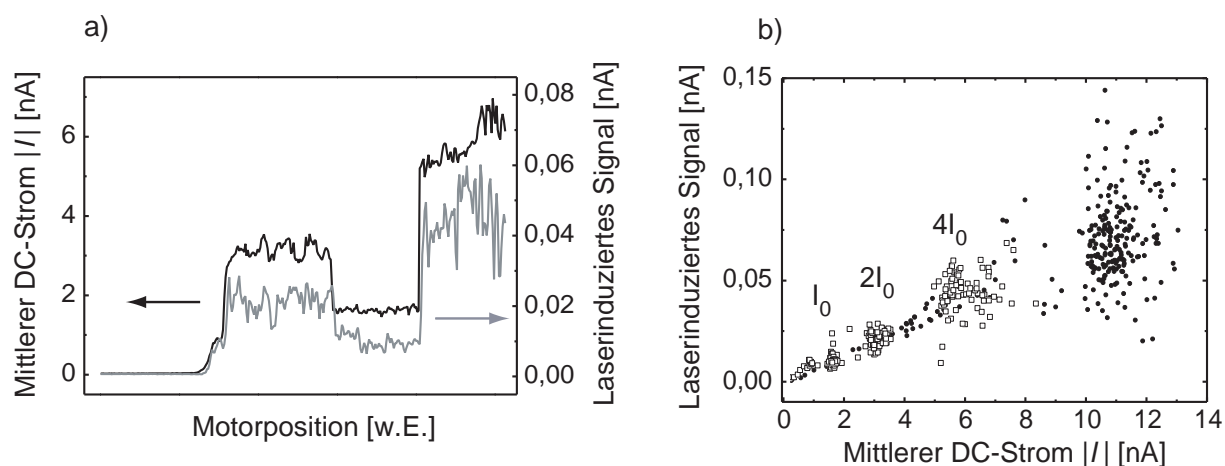
Ähnlichkeit der Ergebnisse zu denen an Tunnelkontakten wirklich um Molekülkontakte handelt, wird außer durch die Stabilität bei hohen Biasspannungen auch durch die passende Größenordnung des Widerstandes von  $M\Omega$  bestätigt. Weiterhin lässt sich anhand von Abb. 3.18 feststellen, dass das lichtinduzierte Signal wie bei den Tunnelkontakten einige Prozent des mittleren DC-Stroms beträgt und dass auch hier eine biasspannungsunabhängige Stromkomponente existiert, was der kleine Versatz der Parallelen im Korrelationsplot zeigt. Dieses Phänomen wird in Kapitel 3.5.3 noch im Detail diskutiert.



**Abb. 3.19.:** Abhängigkeit des lichtinduzierten Signals in einem Kontakt mit dem Diphenylanthracenderivat für a) 800 nm und b) 400 nm. Die Geraden sind lineare Fits an die Datenpunkte. In grau ist der mittlere DC-Strom durch den Kontakt gezeichnet, der während der Messung konstant ist. Die Fehler ergeben sich aus der Mittelung über jeweils drei Messungen.

### Intensitätsabhängigkeit

Das andere untersuchte symmetrische Molekül, das Diphenylanthracenderivat, zeigt das selbe Verhalten des lichtinduzierten Signals, insbesondere auch seine lineare Intensitätsabhängigkeit, s. Abb. 3.19. Für diese Messung wurde die Intensität des Laserlichts wie in Kapitel 3.3.3 beschrieben mit einer computergesteuerten Hochspannung verändert. Während des Experiments wurde die Steuerspannung mit der ADC-Karte eingelesen und später mit einer Eichkurve, die mit einer Photodiode aufgenommen wurde, in Leistungswerte umgerechnet. Die in Abb. 3.19 gezeigten Daten stellen den Mittelwert aus jeweils drei aufeinanderfolgenden Messungen dar. Das lichtinduzierte Signal lässt sich gut durch eine Gerade anfitten. Der mittlere DC-Strom blieb während der Variation der Leistung konstant. Für sehr kleine Werte der Laserleistung zeigt der laserinduzierte Strom für beide Wellenlängen ein annähernd konstantes Untergrundsignal, das durch Rauschen im Ausgangssignal des IVC verursacht wird. Für gemessene Kennlinien (bei fester Lichtintensität) wurde dieser Beitrag durch Abziehen einer Dunkelmessung (s. Kapitel 3.3.4) korrigiert.



**Abb. 3.20.:** a) Abhängigkeit des mittleren DC-Stroms und des laserinduzierten Signals vom Elektrodenabstand beim Schließen eines Kontakts mit dem Diphenylanthracenderivat. Beleuchtung mit 0,3 mW bei 400 nm bei einer angelegten Biasspannung von 100 mV. b) Zu a) gehöriger Korrelationsplot (offene Symbole) und Daten einer vorhergehenden Messung (gefüllte Symbole). Deutlich ist die trotz der Elektrodenbewegung bestehende Korrelation zu erkennen.

### Variation des Elektrodenabstandes

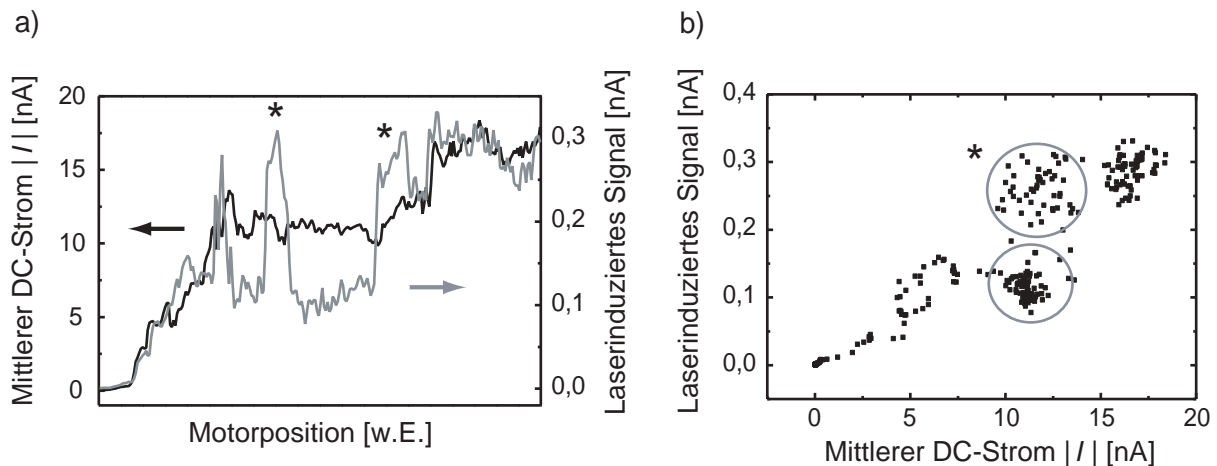
Die bisher betrachteten Kontakte aus symmetrischen Molekülen verhalten sich, was ihre Reaktion auf Laserbeleuchtung betrifft, sehr ähnlich wie Tunnelkontakte. Ein Punkt, in dem sich die beiden Arten von Kontakten aber wahrscheinlich unterscheiden, ist ihre Reaktion auf eine Änderung des Elektrodenabstandes. In Tunnelkontakten führt dies nur zu einer Änderung der Barrierenbreite, was die Tunnelwahrscheinlichkeit (exponentiell) verändert. In einem Molekülkontakt allerdings kann auch schon eine kleine Bewegung,

die die Bindung des Moleküls an die Elektroden im Prinzip intakt lässt, eine signifikante Veränderung des Transportverhaltens zur Folge haben [46]. So können sich der elektronische Überlapp zwischen Molekül- und Metallorbitalen oder die Konformation des Moleküls ändern, aber auch Metallatome an den Elektrodenspitzen umarrangieren. Ebenso denkbar ist eine Veränderung der Molekülanzahl im Kontakt. Wie diese Konformationsänderungen den Strom durch den Kontakt, v.a. den lichtinduzierten Anteil, beeinflussen, wurde am Beispiel des Diphenylanthracenderivats untersucht.

Dazu wurde ein offener Molekülkontakt bis zum Erreichen eines Widerstandswerts von 12 M $\Omega$  geschlossen, so dass kein metallischer Kontakt eintrat. Aufeinanderfolgendes Schließen und Öffnen lieferte dadurch im Prinzip reproduzierbare Ergebnisse. Abb. 3.20 zeigt einen Datensatz, der unter Beleuchtung mit 400 nm aufgenommen wurde. Mittlerer DC-Strom und laserinduziertes Signal in Abb. 3.20a steigen mit kleiner werdendem Abstand an, um dann ein Plateau zu erreichen. Das Plateau des DC-Stroms wird, wie in Kapitel 3.3.2 erläutert, als Molekülkontakt interpretiert. Ab einem bestimmten Abstand werden beide Signale abrupt kleiner und erreichen danach ein drittes, höheres Plateau. Abb. 3.20b (offene Quadrate) zeigt den dazugehörigen Korrelationsplot. Deutlich sind Ansammlungen von Datenpunkten zu erkennen, die auf einer Geraden liegen, sodass auch hier wieder laserinduziertes Signal und mittlerer DC-Strom zueinander proportional sind. Die Stromwerte, an denen sich die Punktwolken bilden, sind (zumindest zum Teil) ganzzahlige Vielfache voneinander, was bedeutet, dass sich die Leitfähigkeit des Kontakts in festen Einheiten ändert. Dies könnte als das Einrasten zusätzlicher Moleküle zwischen den Elektroden interpretiert werden. Diese beobachtete Korrelation bleibt somit auch bei starken Veränderungen der Kontaktleitfähigkeit durch die Elektrodenbewegung bestehen. Die gefüllten Symbole in Abb. 3.20b zeigen das Ergebnis einer früher durchgeführten Messung. Obwohl ein insgesamt höherer Strom erreicht wird und die Punktansammlungen nicht so stark ausgeprägt sind wie im ersten diskutierten Datensatz, ist dennoch die starke Korrelation auch hier zu erkennen.

In anderen Fällen ließ sich auch der gegenteilige Effekt, nämlich unabhängiges Verhalten der beiden Signale, feststellen. Abb. 3.21a zeigt als Beispiel eine Zufahrkurve unter Beleuchtung mit 800 nm, wobei die verwendete Wellenlänge keinen Einfluss auf das Vorhandensein von Korrelationen hat. Beginnend von großen Elektrodenabständen steigt der mittlere DC-Strom an, erreicht ein erstes Plateau und später noch ein zweites. Das lichtinduzierte Signal steigt zu Beginn ebenfalls an bis zu einem Plateau, zeigt aber für den Abstandsbereich, in dem der mittlere DC-Strom annähernd konstant bleibt, starke abrupte Sprünge, bevorzugt zwischen zwei Werten. Auf dem höchsten Plateau bleibt auch das lichtinduzierte Signal wieder relativ konstant. Die Sprünge zwischen verschiedenen Werten des laserinduzierten Signals haben als Signatur im Korrelationsplot Abb. 3.21b Punktwolken, wobei die beiden markierten Bereiche durch Punkte aus dem ersten Plateau des mittleren DC-Stroms gebildet werden. Die mit dem Stern gekennzeichnete Punktansammlung ergibt sich aus den hohen Werten des laserinduzierten Signals in dem ersten Stromplateau.

Die hier gezeigten Beispiele für den Einfluss einer Elektrodenbewegung auf das laserinduzierte Signal machen deutlich, wie komplex das Verhalten eines Molekülkontaktes ist. Da



**Abb. 3.21.:** a) Abhängigkeit des mittleren DC-Stroms und des laserinduzierten Signals vom Elektrodenabstand beim Schließen eines Kontakts mit dem Diphenylanthracenderivat. Beleuchtung mit 4 mW bei 800 nm bei einer angelegten Biasspannung von 100 mV. b) Zu a) gehöriger Korrelationsplot. Die markierten Bereiche stammen vom mittleren Plateau in a).

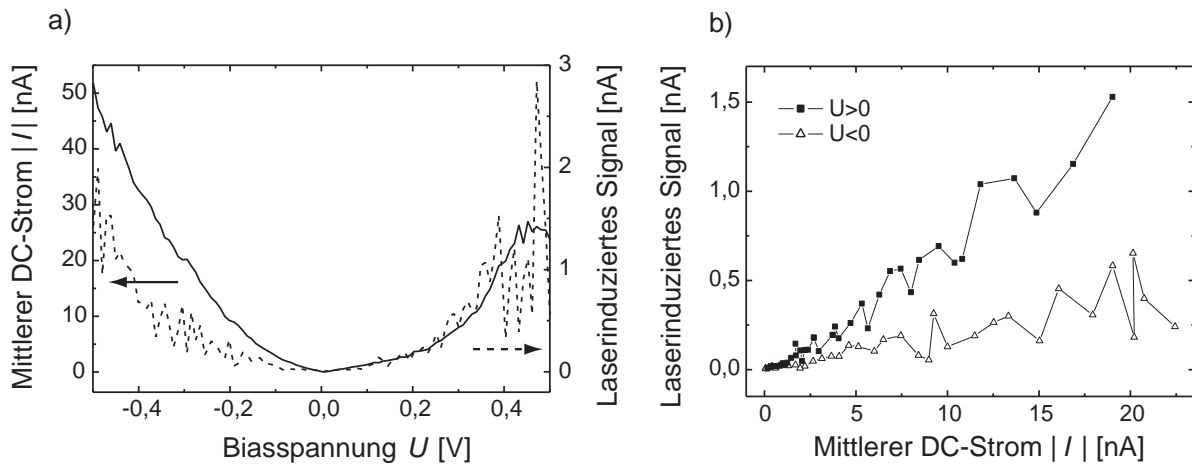
über die mikroskopischen Eigenschaften der Kontakte hier nicht genug Informationen gewonnen werden konnten, ist auch keine detaillierte Interpretation der Ergebnisse möglich. Festzustellen sind folgende Punkte: Manchmal sind laserinduziertes Signal und mittlerer DC-Strom stark korreliert und verändern sich nur gemeinsam (vgl. Abb. 3.20). In anderen Fällen ist keine Korrelation zu erkennen, d.h. die Signale verändern sich unabhängig voneinander. Besonders deutlich wird dies, wenn ein Signal auf einem Plateau konstant bleibt, während das andere (zum Teil auch abrupt) schwankt (vgl. Abb. 3.21a). Die Tatsache, dass zumindest teilweise Korrelationen auftreten, zeigt, dass das laserinduzierte Signal tatsächlich von dem Molekülkontakt erzeugt wird und nicht auf andere Transportkanäle zurückgeführt werden kann, wie z.B. einen parallelen Tunnelpfad. Die fehlenden Korrelationen wiederum bedeuten, dass die verschiedenen durch das Verändern des Elektrodenabstandes erreichten Kontaktkonformationen manchmal die gleiche (DC-)Leitfähigkeit besitzen, aber unterschiedlich stark auf die Lichtanregung reagieren.

### 3.5.2. Einfluss der Molekülsymmetrie

Die bisher präsentierten Ergebnisse beschränkten sich auf Kontakte mit symmetrischen Molekülen. Im folgenden Abschnitt soll der Einfluss der Molekülsymmetrie auf das lichtinduzierte Signal näher untersucht werden. Dazu wurde ein Kontakt mit der molekularen Diode präpariert, der wie erwartet eine asymmetrische Kennlinie aufwies, s. Abb. 3.22a. Allerdings ist die Stromunterdrückung für eine Richtung nicht so stark ausgeprägt wie bei tiefen Temperaturen [71]. Vergleicht man wie in Abb. 3.22a die Beträge von mittlerem DC-Strom und lichtinduziertem Signal, fällt auf, dass nur der DC-Strom die Asymmetrie zeigt, das laserinduzierte Signal ist symmetrisch bezüglich der Biasspannung. Diese Tatsache spiegelt sich auch klar im Korrelationsplot wider (Abb. 3.22b), da die beiden



Äste für positive und negative Biasspannung nicht wie für alle bisher gezeigten Messungen parallel verlaufen. Es besteht immer noch eine direkte Proportionalität, doch durch das unterschiedliche Verhältnis von mittlerem DC-Strom zu lichtinduziertem Signal besitzen die Äste verschiedene Steigungen.



**Abb. 3.22.:** a) Strom-Spannungskennlinie (Betrag) und laserinduziertes Signal für einen Kontakt mit der molekularen Diode unter Beleuchtung mit 800 nm bei 4 mW. Es wurde über sechs Einzelmessungen gemittelt. b) Korrelationsplot mit den Daten aus a).

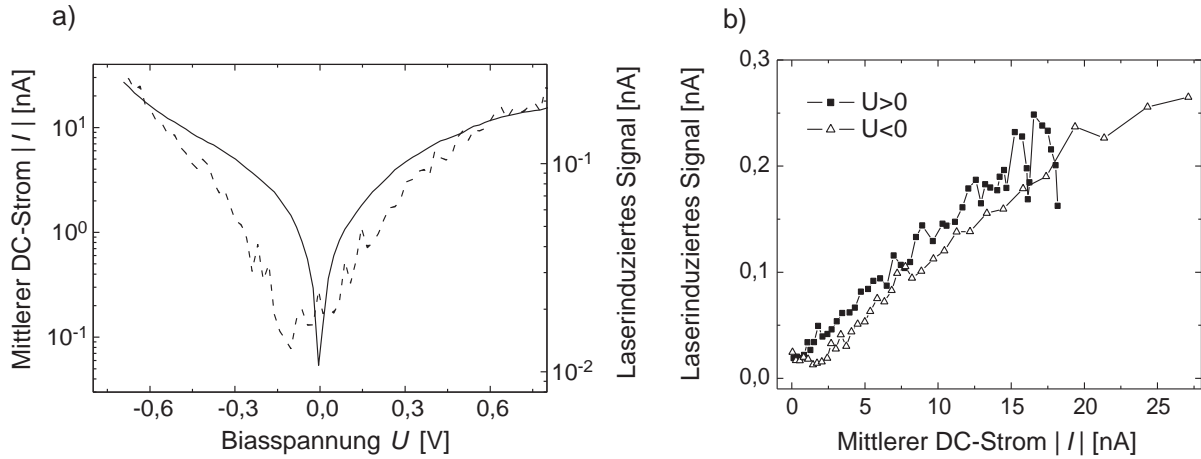
Eine Möglichkeit zur Erklärung dieses Verhaltens bietet der Aufbau des Molekülkontakts. Das System besteht einerseits aus dem Molekül, das stark asymmetrisch ist, und andererseits aus den Kontaktbereichen, d.h. dem Schwefelatom und den ersten Goldatomen der Elektrodenspitze. Diese Ankergruppen sind wahrscheinlich in viel schwächerem Maße asymmetrisch als das Molekül selbst, da der Abstand zu den verschiedenen substituierten Phenytringen schon relativ groß ist (vgl. Abb. 3.5). Da der mittlere DC-Strom eine deutliche Asymmetrie zeigt, ist es naheliegend, dass er durch den Transport im Molekül selbst dominiert wird. Die Modulation im Strom hingegen, also das lichtinduzierte Signal, das nicht durch die Polarität der Biasspannung beeinflusst wird, könnte durch die symmetrischen Kontaktbereiche verursacht werden. Wie ein solcher Mechanismus konkret aussehen könnte, wird in Kapitel 3.5.4 genauer diskutiert.

### 3.5.3. Biasspannungsunabhängige Ströme

Analog zu den in Kapitel 3.4.3 diskutierten biasspannungsunabhängigen Photoströmen in Tunnelkontakten war es auch in Molekülkontakten möglich, solche Ströme zu detektieren. In sieben der elf untersuchten Kontakte konnten entsprechende Signale in verschiedener Größe und auch Polarität nachgewiesen werden. Ein Beispiel zeigte schon Abb. 3.18, ein anderes soll hier genauer vorgestellt werden, s. Abb. 3.23. Die Strom-Spannungskennlinie und das laserinduzierte Signal sind halblogarithmisch aufgetragen, so dass der Versatz des lichtinduzierten Signals auf der Spannungsachse bezüglich 0 V besser sichtbar wird. Aus



dem Korrelationsplot (Abb. 3.23b) kann der biasunabhängige Photostrom zu  $(12 \pm 2)$  pA bestimmt werden.

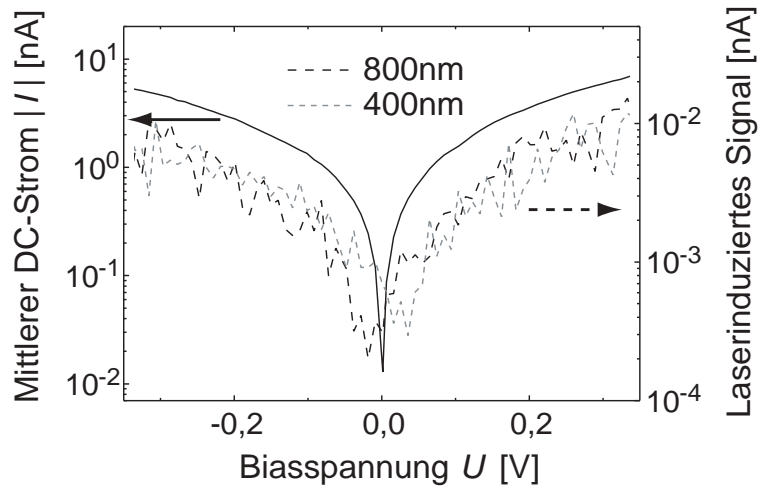


**Abb. 3.23.:** a) Strom-Spannungskennlinie und laserinduziertes Signal in halblogarithmischer Auftragung für einen Kontakt mit dem Biphenylderivat bei 800 nm und 1,3 mW. Es wurde über zehn Einzelmessungen gemittelt. b) Korrelationsplot mit den Daten aus a).

Die gemessenen biasunabhängigen Ströme sind in derselben Größenordnung wie die in Tunnelkontakten, vgl. Kapitel 3.4.3. Diese Tatsache zusammen mit der relativ großen Streuung der Stromwerte (auch für ein bestimmtes Molekül) führt zu der Schlussfolgerung, dass analog zu den Tunnelkontakten eine asymmetrische Anregung den Strom hervorruft. Die Anregung erfolgt wahrscheinlich weitgehend in den Elektroden, so dass auf Grund deren möglicher Asymmetrie auf beiden Seiten des Kontaktes unterschiedlich viele angeregte Ladungsträger zur Verfügung stehen. Diese werden in das Molekül injiziert und durch den Kontakt transportiert.

Zur Erklärung dieser Ströme reicht somit der Effekt aus, den die geometrische Form der Metallelektroden hervorruft. Dabei ist zuerst einmal keine starke Wellenlängenabhängigkeit zu erwarten. Ein anderes Ergebnis tritt allerdings bei einer Messung mit dem Diphenylanthracenderivat auf, in der sich das Vorzeichen des biasunabhängigen Stroms beim Wechsel von 800 auf 400 nm Wellenlänge ändert, s. Abb. 3.24. Hier sind wieder die Strom-Spannungskennlinie und das laserinduzierte Signal in halblogarithmischer Auftragung gezeigt. Für 800 nm ist die Stromkomponente von ca. 1 pA positiv, für 400 nm dagegen bei gleichem Betrag negativ. Jede der gezeigten Kurven für das laserinduzierte Signal ergibt sich aus der Mittelung über vier Einzelmessungen, wobei dafür die Abfolge "kein Licht - 800 nm - 400 nm" viermal wiederholt wurde. Die Dunkelmessungen wurden zur Korrektur des Untergrundes im LIA-Signal verwendet. Da jede einzelne Kurve des laserinduzierten Signals den entsprechenden Versatz auf der Spannungsachse zeigt und sich auch der mittlere DC-Strom über den ganzen Zeitraum nicht geändert hat, ist eine systematische Veränderung des Kontakts auszuschließen.

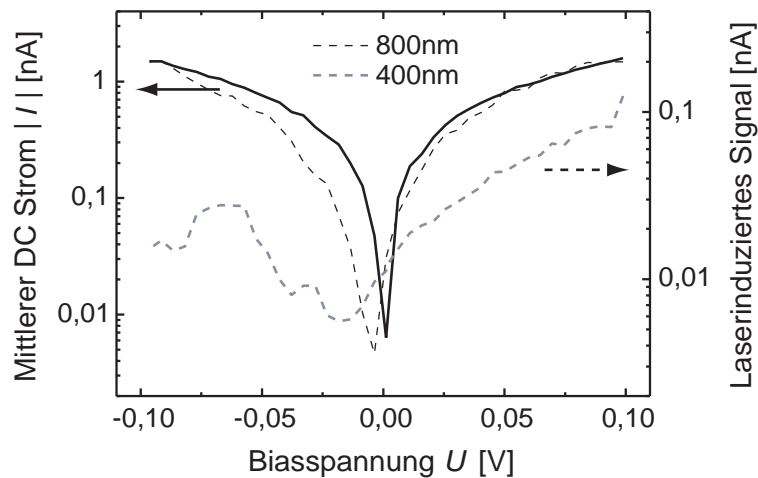
Als Ursache dieser Wellenlängenabhängigkeit sind prinzipiell zwei verschiedene Ansätze



**Abb. 3.24.:** Strom-Spannungskennlinie und laserinduziertes Signal für 800 nm (0,2 mW) und 400 nm (50  $\mu$ W) für einen Kontakt mit dem Diphenylanthracenderivat. Die Kurven für das laserinduzierte Signal ergeben sich aus der Mittelung über jeweils vier Einzelmessungen. Die Wellenlänge wurde nach jeder Einzelmessung gewechselt.

denkbar. Zum Einen kann die asymmetrische Anregung des Kontakts sich stark mit  $\lambda$  ändern, zum Anderen ist es auch möglich, dass das Molekül im Kontakt eine wellenlängenabhängige Antwort zeigt. Die in den Tunnelkontakten als Ursache für den biasspannungsunabhängigen Photostrom identifizierte asymmetrische Anregung von Plasmon-Polaritonen in den Elektrodenspitzen kann je nach Form des Metalls bei verschiedenen Wellenlängen Resonanzen zeigen. Wenn nun eine Elektrode verstärkt bei 800 nm absorbiert, die andere aber mehr bei 400 nm, ist eine Umkehrung des resultierenden Nettostroms denkbar. Aber auch für die zweite Alternative (Einfluss des Moleküls) sprechen in diesem Fall Gründe: Das Diphenylanthracenderivat besitzt, wie in Kapitel 3.3.2 erwähnt, in Lösung eine Absorptionsresonanz in der Nähe von 400 nm. Wenn diese Resonanz auch im Molekülkontakt noch vorliegt, kann eine Anregung mit 400 nm in einem unsymmetrischen Kontakt durch Ladungstrennung im Molekül zu einem biasunabhängigen Strom führen. Dieser Strom muss in Relation zu dem in den Metallelektroden angeregten gesetzt werden. Wenn der Beitrag des Moleküls entgegengesetzt und groß genug ist, kann er den der Elektroden aufheben. Der Strom bei 800 nm wäre entsprechend durch die Antwort der Elektroden dominiert.

Diese These der Resonanzabsorption im Molekül wird durch die Tatsache gestützt, dass in dem verwendeten Bruchkontakt, als er als reiner Tunnelkontakt untersucht wurde, der biasunabhängige Photostrom für beide Wellenlängen in dieselbe Richtung floss, vgl. Kapitel 3.4.3 und Abb. 3.25. Somit scheint eine wellenlängenabhängige Plasmonenresonanz in diesem Fall unwahrscheinlich.



**Abb. 3.25.:** Strom-Spannungskennlinie und laserinduziertes Signal für 800 nm (10 mW) und 400 nm (600  $\mu$ W) für den Tunnelkontakt, der für den Kontakt mit dem Diphenylanthracenderivat aus Abb. 3.24 verwendet wurde (vgl. auch Kapitel 3.4.3). In diesem Fall hängt die Richtung des biasspannungsunabhängigen Stroms nicht von der Wellenlänge ab.

### 3.5.4. Diskussion

Die im vorhergehenden Kapitel vorgestellten experimentellen Ergebnisse sollen nun im Hinblick auf die Ursache der lichtinduzierten Ströme diskutiert werden. Dabei werden die beiden identifizierten Signalbeiträge, der biasspannungsunabhängige Strom und das laserinduzierte Signal, das in allen Kontakten auftrat, getrennt behandelt.

#### Laserinduziertes Signal

Folgende Eigenschaften des beobachteten laserinduzierten Photostroms ließen sich bestimmen: Für eine feste mikroskopische Konfiguration des Kontakts (z.B. bei einer Strom-Spannungskennlinie) ist das laserinduzierte Signal proportional zum mittleren DC-Strom und liegt in der Größenordnung von 1 nA. Der Photostrom ist symmetrisch bezüglich der angelegten Biasspannung, auch für asymmetrische Moleküle, die keine symmetrische Kennlinie zeigen. Für alle untersuchten Kontakte ist der Anteil des laserinduzierten Signals am Gesamtstrom vergleichbar groß und beträgt einige Prozent. Bei Experimenten mit veränderlichem Elektrodenabstand wurden zwei gegensätzliche Phänomene beobachtet. So treten einerseits sehr gut korrelierte Sprünge im laserinduzierten Signal und dem mittleren DC-Strom auf, bei anderen Gelegenheiten verändern sich beide Signale aber unabhängig voneinander. Insbesondere ist es möglich, dass ein Signal trotz Variation des Elektrodenabstandes konstant bleibt, während das andere, teilweise auch abrupt, springt.

In Kapitel 3.4.1 wurde eine thermisch verursachte Ausdehnung der Elektroden in der Größenordnung von 0,01 Å als Ursache für den laserinduzierten Strom in Tunnelkontakten identifiziert. Dieser Effekt tritt selbstverständlich auch in Molekülkontakten auf, allerdings ist sein Einfluss auf den Strom hier nicht so offensichtlich. In einem Tunnelkontakt

führt die Elektrodenausdehnung nur zu einer Reduzierung der Potentialbarriere; wenn sich zusätzlich ein Molekül zwischen den Elektroden befindet, muss die Reaktion des ganzen Systems auf die Elektrodenbewegung berücksichtigt werden. Die mechanischen Eigenschaften eines Molekül-Metall-Kontakts (speziell Thiol auf Gold) wurden sowohl experimentell mit einem Raserkraftmikroskop [44] als auch theoretisch mit Car-Parinello Molekulardynamik [45] untersucht. Dabei ergab sich, dass der schwächste Punkt nicht die Bindung zwischen Schwefel und Gold ist, sondern die vordersten Goldatome der Oberfläche bzw. Elektroden spitze. Wenn man versucht, ein gebundenes Molekül abzuziehen, bildet sich zuerst ein monoatomar dicker Goldnanodraht, der schließlich auseinanderreißt. Der Endzustand ist ein kleiner Goldcluster am Molekül, der auch zur Bildung von Molekülkontakten bei tiefen Temperaturen ausgenutzt wird, da die Reaktivität der Thiolgruppe dazu nicht ausreichen würde [22].

Im hier vorliegenden Fall der thermischen Ausdehnung handelt es sich zwar nicht um ein kontinuierliches Auseinanderziehen des Kontakts, sondern um eine kleine Modulation des Elektrodenabstandes, dennoch sollte auch hier gelten, dass die ersten Goldatome der Elektrode am stärksten auf die Bewegung reagieren. Das Molekül selbst ist im Vergleich dazu eher steif. Die auf die Erwärmung folgende Elektrodenausdehnung wird daher kaum das Molekülgerüst verformen, sondern durch Umordnung der ersten Goldatome kompensiert werden. Zusätzlich ist auch eine kleine Veränderung der Adsorptionsposition des Schwefels (z.B. on top statt eines Brückenplatzes) denkbar sowie eine Variation im Bindungswinkel am Schwefelatom (Gold-Schwefel-Kohlenstoff-Bindung). Mit solchen unterschiedlichen Bindungskonfigurationen wurde auch die deutliche Streuung der Leitfähigkeit zwischen einzelnen Molekülkontakten erklärt [46]. Auch wenn die Veränderung am Kontakt klein ist, kann sich ein deutlicher Effekt im Transportverhalten ergeben. Prinzipiell ist dabei sowohl eine Vergrößerung als auch eine Verkleinerung der Leitfähigkeit möglich, wie es auch die hier durchgeführten Experimente an dem Diphenylanthracenderivat (vgl. Kapitel 3.5.1, Abb. 3.20) zeigen, wo der Elektrodenabstand über mehrere Å verändert wurde. Das laserinduzierte Signal in den Molekülkontakten war jedoch immer positiv, d.h. die Leitfähigkeit erhöhte sich unter Beleuchtung, was mit den zitierten Arbeiten nicht erklärbar ist.

Dennoch sind die Bedingungen für die beiden Arten von Elektrodenbewegung nicht vergleichbar: Zwar sind beide Bewegungsgeschwindigkeiten viel langsamer als eine rein elektronische Dynamik, die auf einer Femtosekundenzeitskala abläuft. Aber im einen Fall wird der Kontakt über mehrere Å mit konstanter Geschwindigkeit bewegt, während die thermische Ausdehnung nur ca. 0,01 Å umfasst und in kurzer Zeit beendet ist ( $< 0,3$  ms). Die mechanische Relaxationsdynamik eines Molekülkontakts konnte durch Messungen der Rauschfrequenzen auf Zeiten zwischen 10 µs und einigen Minuten bestimmt werden. Die Obergrenze von Minuten ergab sich dabei nur durch die experimentellen Schwierigkeiten, so kleine Frequenzen zu messen. Es ist nicht auszuschließen, dass die thermisch verursachte Bewegung mit ihrer kleinen Amplitude andere Konfigurationsänderungen zur Folge hat als ein stetiges Öffnen oder Schließen des Kontakts. Trotzdem kann an dieser Stelle auf mikroskopischer Ebene nicht befriedigend erklärt werden, warum die Beleuchtung immer zu einer Erhöhung der Leitfähigkeit führt.

### Korrelationen zwischen mittlerem DC-Strom und laserinduziertem Signal

Mit den im vorhergehenden Abschnitt gemachten Aussagen soll nun das in den Abb. 3.20 und Abb. 3.21 illustrierte Auftreten oder auch Ausbleiben von Korrelationen zwischen dem mittleren DC-Strom und dem laserinduzierten Signal diskutiert werden. Diese Art von Experiment kombiniert die beiden Arten von Elektrodenbewegung: kleine Amplitude durch die thermische Ausdehnung und große Amplitude durch die Bewegung des Schrittmotors. Dabei überlagern sich Konfigurationsänderungen (durch das Licht), die den Kontakt weitgehend intakt lassen, und solche, die massiv in die Bindungen eingreifen und z.B. die Anzahl der Moleküle verändern.

Für den Fall einer ausgeprägten Korrelation zwischen den beiden Stromsignalen kann man von einem einzelnen Transportpfad durch den Kontakt ausgehen. D.h. der mittlere DC-Strom und das laserinduzierte Signal werden durch dieselbe Potentialbarriere oder resonante Tunnelstruktur bestimmt. Wodurch dieser Pfad aber gebildet wird, lässt sich aus den Messungen nicht ableiten. Ein einzelnes Molekül ist ebenso möglich wie mehrere, die parallel geschaltet sind und in gleicher Weise auf die Elektrodenbewegung reagieren. Im Gegensatz dazu ist zur Erklärung einer fehlenden Korrelation mehr als ein Transportpfad nötig. So kann der mittlere DC-Strom von einem Kanal mit einer hohen Leitfähigkeit dominiert werden, während das lichtinduzierte Signal hauptsächlich durch einen anderen Kanal geliefert wird, dessen Leitfähigkeit sehr sensitiv auf die kleine Oszillation der Elektroden spitzen reagiert. Auch in diesem Fall bieten sich für die tatsächliche Realisierung verschiedene Möglichkeiten an. So können wieder mehrere Moleküle parallel geschaltet sein, wobei unterschiedliche Bindungskonfigurationen vorliegen. Oder in einem einzelnen Molekül existieren verschiedene Transportpfade für die angeregten Elektronen und für die an der Fermienergie. Für die vorliegende Arbeit sind allerdings Kontakte aus mehreren Molekülen die wahrscheinlichere Alternative, da wie erwähnt nicht strikt auf die Präparation eines Einzelmolekülkontakts geachtet wurde.

Im Prinzip enthalten die vorgestellten Messungen, v.a. die zur (vorhandenen) Korrelation zwischen mittlerem DC-Strom und laserinduziertem Signal, Informationen über die mikroskopische Natur der Kontakte. Damit aber diese Information auch zugänglich wird, müssen zum Einen die experimentellen Bedingungen (z.B. die Anzahl der Moleküle im Kontakt) besser kontrollierbar sein und zum Anderen muss aus theoretischen Arbeiten der Zusammenhang zwischen einer bestimmten Kontaktkonfiguration und der dazugehörigen Leitfähigkeit mit und ohne Beleuchtung bekannt sein.

### Biasspannungsunabhängige Photoströme

Die in Molekülkontakten gefundenen biasunabhängigen Photoströme sind signifikant im Vergleich zu dem durch die thermische Ausdehnung der Elektroden verursachten Beitrag und verhalten sich sehr ähnlich wie die in Tunnelkontakten, vgl. Kapitel 3.4.3. Die Größenordnung des Stroms ist vergleichbar zu den Messungen ohne Moleküle und unabhängig von der Länge des verwendeten Moleküls. Eine mögliche Erklärung ist auch in diesem Fall eine asymmetrische Anregung in den Metallelektroden, die zu einem Nettostrom aus primär

angeregten und sekundären heißen Elektronen führt. Im Prinzip ist es möglich, dass dieser Strom durch einen Tunnelpfad parallel zum Molekül fließt, allerdings wäre dann eine deutliche Abhängigkeit von der Moleküllänge zu erwarten. Somit werden die angeregten Elektronen wahrscheinlich von den Elektroden in das Molekül injiziert, so dass diese Messungen den ersten Nachweis eines Photostroms in (Einzel-)Molekülkontakten darstellen. Im Unterschied zu einem Tunnelkontakt, der durch eine einfache rechteckige Barriere beschrieben werden kann, stellt ein Molekülkontakt eine komplex geformte Potentialstruktur dar, in der durch die molekularen Zustände auch Resonanzen vorhanden sein können (s. Kapitel 2.2.3). Solche Resonanzen sollten auch in der Spannungsabhängigkeit des laserinduzierten Signals sichtbar sein, konnten in diesen Experimenten aber nicht beobachtet werden, was allerdings auch durch das starke Rauschen im Signal und die Messung bei Zimmertemperatur erklärt werden kann.

#### 3.5.5. Zusammenfassung und Ausblick

Die Beleuchtung von Molekülkontakten, die mit Hilfe von mechanisch kontrollierten Bruchkontakten hergestellt wurden, mit Femtosekundenlaserpulsen und cw-Licht lieferte folgende Ergebnisse: Die Kontakte sind auch bei den maximal verwendeten Intensitäten von  $10^7 \text{ W cm}^{-2}$  noch stabil, so dass möglicherweise auch das elektrische Feld des Lichts den Transport beeinflusst. Die Laserbeleuchtung führt zu einer Erhöhung der Leitfähigkeit, wobei der genaue Mechanismus noch nicht bekannt ist. Analog zu den Tunnelkontakten dehnen sich auch in den Molekülkontakten die Elektroden durch die deponierte Lichtenergie ca.  $0,01 \text{ \AA}$  weit aus. Da die Elektrodenspitze der mechanisch schwächste Punkt im Kontakt ist, werden hier Umordnungsprozesse stattfinden. Doch wie diese die Leitfähigkeit des gesamten Kontakts beeinflussen, konnte bisher nicht geklärt werden. Bei einer Veränderung des Elektrodenabstandes um einige  $\text{\AA}$  treten zwischen dem mittleren DC-Strom und dem laserinduzierten Signal in manchen Fällen sehr gut korrelierte Sprünge auf, manchmal verändern sich die Signale aber auch unabhängig voneinander. Zur Erklärung gerade des letztgenannten Befundes sind mehrere parallele Transportkanäle im Kontakt nötig, die unterschiedlich stark zum mittleren DC-Strom bzw. dem laserinduzierten Signal beitragen.

Zusätzlich zu dem durch die thermische Ausdehnung der Elektroden verursachten Photostrom treten auch, wie in Tunnelkontakten, biasunabhängige Ströme auf. Sie sind in der gleichen Größenordnung wie in Tunnelkontakten und werden somit der gleichen Ursache zugeschrieben, nämlich einer asymmetrischen Anregung in den Metallelektroden, die zu einem Nettostrom in einer Richtung führt. Für Biasspannungen bis zu  $\pm 1 \text{ V}$  ist dieser Strombeitrag konstant, insbesondere zeigt er keine spektralen Variationen.

Beide beobachteten Effekte, die die Leitfähigkeit des Kontakts verändern, greifen von außen ein, entweder durch die thermische Ausdehnung oder die Anregung von Elektronen in den Elektroden. Ein rein elektronischer Effekt im Molekül selbst konnte bisher noch nicht eindeutig identifiziert werden. Um die Chancen dafür zu erhöhen, muss vor allem der durch die thermische Ausdehnung der Elektroden verursachte Anteil am Stromsignal verringert werden. Dies kann im Prinzip durch fest auf dem Substrat aufliegende Elektroden

erreicht werden, da diese viel schlechter expandieren können und die thermische Energie besser abgeführt werden kann. Allerdings ist es dadurch sehr schwierig, den passenden Elektrodenabstand für einen Einzelmolekülkontakt herzustellen. Eine von anderen Arbeitsgruppen schon eingesetzte Methode - Kontaktbildung durch Elektromigration - wurde für die im nächsten Kapitel 4 beschriebenen Experimente an Tunnelkontakten genutzt. Eine andere Möglichkeit, die Effizienz der Anregung im Molekül selbst zu erhöhen, ist die Verwendung schmalere Elektroden, die das auftreffende Licht effizienter auf den eigentlichen Nanokontakt lenken.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente zeigen neben der prinzipiellen Machbarkeit von Laserspektroskopie an Nanokontakten verschiedene lichtinduzierte Phänomene, deren gezielte Untersuchung in nachfolgenden Projekten in Angriff genommen werden kann. Besonders interessant erscheint nach ausreichender präparativer Kontrolle und Charakterisierung der Molekülkontakte die Möglichkeit einer Kontrolle des lichtinduzierten Stroms durch geformte Laserpulse.





## 4. Elektromigrierte Nanokontakte

Zur Herstellung von Nanokontakten eignet sich, neben der im vorhergehenden Kapitel 3 beschriebenen Methode der mechanisch kontrollierten Bruchkontakte, auch die Technik der Elektromigration [23, 24]. Das Phänomen beruht auf der Bewegung der Atomrümpfe eines Leiters bei sehr hohen Stromdichten und ist die häufigste Fehlerquelle in Mikrochips. Elektronen werden dabei an Defekten im Gitter gestreut, so dass sie Impuls auf die Ionen übertragen, was zu Materialtransport führt.

Die Technik wurde bisher von zahlreichen Arbeitsgruppen eingesetzt, um Kontakte mit Elektrodenabständen zwischen wenigen Å und einigen Nanometern herzustellen. Diese Proben wurden als Tunnelkontakte [24] oder auch zur Herstellung von Einzel-Cluster [76, 24, 77] und Einzel-Molekül-Kontakten [77] verwendet. Somit ist auch ein Einsatz in der molekularen Elektronik denkbar.

Ziel des hier vorgestellten Projekts ist die Kombination von elektromigrierten Nanokontakten und Beleuchtung mit ultrakurzen Laserpulsen, um Einblick in lichtinduzierte elektronische Transportprozesse zu gewinnen. Ein Vorteil der Elektromigrationstechnik gegenüber den mechanisch kontrollierten Bruchkontakten ist das Fehlen eines thermisch verursachten Strom auf Grund von Elektrodenausdehnung, da die Elektroden flächig auf dem Substrat aufliegen. Im Gegenzug ist der Elektrodenabstand nicht variierbar, sondern durch die Präparationsbedingungen vorgegeben.

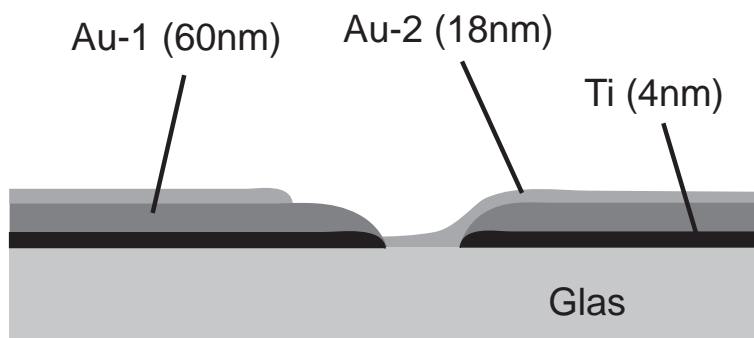
Das Projekt wurde ebenfalls, wie die Experimente an den Bruchkontakten, in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von H. B. Weber am Forschungszentrum Karlsruhe (jetzt Universität Erlangen) durchgeführt, die die Proben zur Verfügung stellte.

Nach der Beschreibung der Herstellung der Chips für elektromigrierte Kontakte folgt der experimentelle Aufbau, wobei das Hauptaugenmerk auf der Kombination von Strommessung und Beleuchtung des Kontakts liegt. Daran schließen sich Unterkapitel über den eigentlichen Prozess der Elektromigration und die Messung lichtinduzierter Ströme an. In der abschließenden Diskussion der Ergebnisse wird der für die Ströme verantwortliche Mechanismus identifiziert.

### 4.1. Probenpräparation

Die Chips für die Elektromigrationskontakte wurden, ebenso wie die Bruchkontakte, von J. U. Würfel aus der Arbeitsgruppe von H. B. Weber am Forschungszentrum Karlsruhe (jetzt Universität Erlangen) hergestellt und danach mit der Post nach Würzburg geschickt.

Wie schon in der Diplomarbeit von D. Wolpert beschrieben [78] waren Elektromigrationskontakte auf einem Si/SiO<sub>2</sub> Substrat für Experimente mit Laserbeleuchtung nicht



**Abb. 4.1.:** Querschnitt eines schrittweise bedampften Chips für Elektromigrationskontakte. Auf die Titanunterlage (Ti) werden zwei unterschiedlich dicke Goldschichten (Au-1 und Au-2) unter verschiedenen Winkeln aufgedampft.

geeignet, da durch das Licht im Halbleiter eine Oberflächenphotospannung erzeugt wird, die ein mindestens so großes Signal wie der erwartete Tunnelstrom liefert. Als Alternative wurde Glas als Substratmaterial gewählt, das diesen Effekt nicht zeigt.

Generell ist das Ziel der Kontaktpräparation, zwei Metallelektroden mit einer sehr schmalen leitenden Verbindung herzustellen, die danach durch Elektromigration gezielt aufgebrochen werden kann. Die Strukturierung des Chips erfolgt mit Elektronenstrahlolithographie. Dazu wird zuerst eine Doppelschicht aus PMMA (Polymethylmethacrylat)/MMA (unten) - PMMA (oben) aufgebracht, die bei der Strukturierung der Elektroden als Maske dient. Diese Doppelschicht muss mit einem dünnen Goldfilm bedampft werden, damit sich die nichtleitende Probe beim Belichten mit dem Elektronenstrahl nicht auflädt. Nach der Strukturierung wird das belichtete PMMA und MMA herausgelöst, so dass eine etwa 200 nm breite PMMA-Brücke (bestehend aus der oberen Schicht) stehen bleibt. Diese Brücke wirkt beim Bedampfen des Substrats mit Metall je nach Bedampfungswinkel einen Schatten, so dass an verschiedenen Stellen auf dem Chip verschiedene Schichtdicken erreicht werden können. Im ersten Schritt werden 4 nm Titan unter einem Winkel von  $-9^\circ$  zur Substratnormalen aufgedampft, s. Abb. 4.1. Das Titan dient als Haftvermittler zwischen Gold und Glassubstrat, da Gold Glas nur schlecht benetzt. Danach werden 50 – 65 nm Gold ebenfalls unter  $-9^\circ$  aufgedampft und 15 – 18 nm Gold unter  $+18^\circ$  zur Substratnormalen. Die noch stehende PMMA-Brücke wird durch Auflösen in Aceton entfernt. Der Schattenwurf der Brücke führt zu einer Struktur, wie sie in Abb. 4.1 im Querschnitt und in Abb. 4.2 in der Draufsicht gezeigt ist. Die Aufnahme eines solchen Rasterelektronenmikroskopbildes wird durch das isolierende Glassubstrat etwas erschwert. Um Aufladung zu verhindern, muss die Probe mit einer dünnen Schicht Platin bedampft werden, was aber bedeutet, dass sie danach unbrauchbar ist. Kontrollaufnahmen, ob die Strukturierung erfolgreich war, waren somit nicht möglich.

Auf jedem Chip befinden sich sieben Kontakte und eine gemeinsame Gegenelektrode, so dass acht, circa  $10\ \mu\text{m}$  breite Zuleitungen nötig sind, die ebenfalls aufgedampft werden. Das bedampfte Glasplättchen mit den Gold-Nanostrukturen wird auf einen Chipträger geklebt

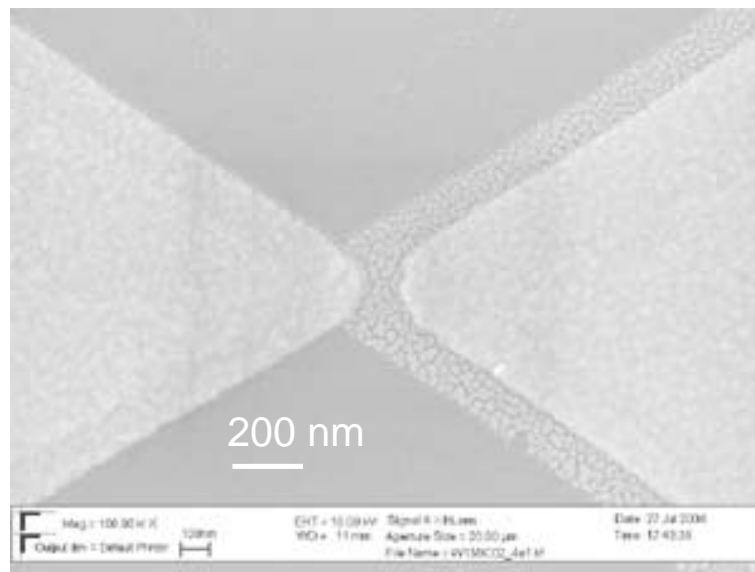


Abb. 4.2.: Rasterelektronenmikroskopaufnahme eines Elektromigrationskontakts

und mit Bondingdrähten die elektrische Kontaktierung hergestellt.

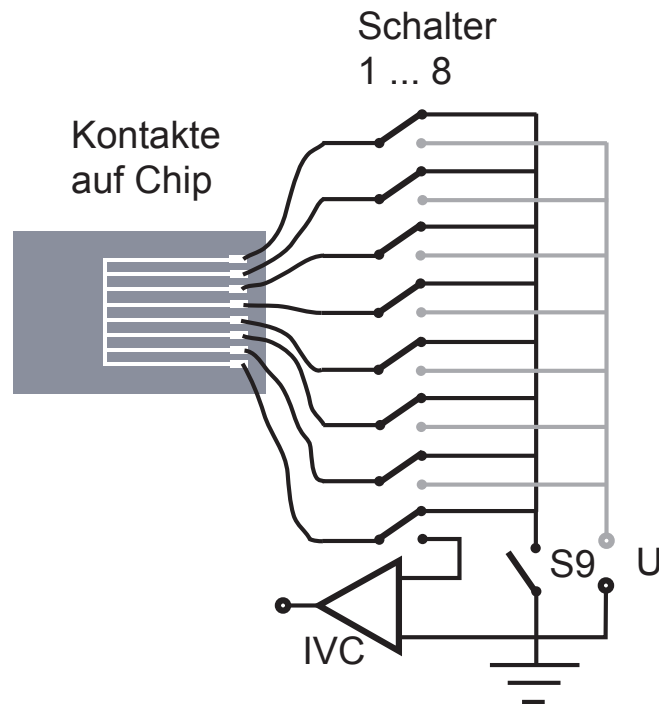
## 4.2. Experimenteller Aufbau

### 4.2.1. Elektrische Schaltung und Kontaktierung der Chips

Da die Elektromigrationskontakte sehr empfindlich gegenüber elektrostatischen Entladungen sind, die zur Zerstörung des Kontaktes führen können, müssen diese beim Transport und Einbau in den Messaufbau vermieden werden. Die fertig präparierten Kontakte werden durch einen gemeinsamen Bondingdraht alle kurzgeschlossen. Außerdem wird der Chip für den Transport in Antistatikschaumstoff gesteckt, so dass alle Anschlüsse auf gleichem Potential liegen. Beim Auspacken und Einsetzen in den Messaufbau sollte auch die durchführende Person geerdet sein.

Der Messaufbau ermöglicht es, die Kontakte einzeln zu elektromigrieren und danach an jeweils einem Kontakt Messungen durchzuführen. Dazu können die acht Zuleitungen (sieben Kontakte und die gemeinsame Elektrode) einzeln mit einem Schalter auf Massepotential gelegt oder mit der Spannungsversorgung bzw. dem Stromverstärker verbunden werden, s. Abb. 4.3. Um einen Strom zu messen, wird an die Zuleitung des gewählten Kontakts eine Spannung angelegt. Der resultierende Strom wird durch einen Strom-Spannungswandler (IVC) an der gemeinsamen Elektrode gegenüber Masse gemessen. Der Verstärkungsfaktor des IVC ist variabel zwischen  $10^9$  und  $10^3$  V/A, der maximal messbare Strom liegt dabei bei 10 mA.

Nach dem Einbau des Chips wird der Widerstand der einzelnen Kontakte gemessen. Dazu wird eine Kennlinie bei kleinen Spannungen (30 bis 50 mV) aufgenommen. Bei diesen



**Abb. 4.3.:** Schaltung zur Aufnahme von Strom-Spannungskennlinien und zum Elektromigrieren der Kontakte

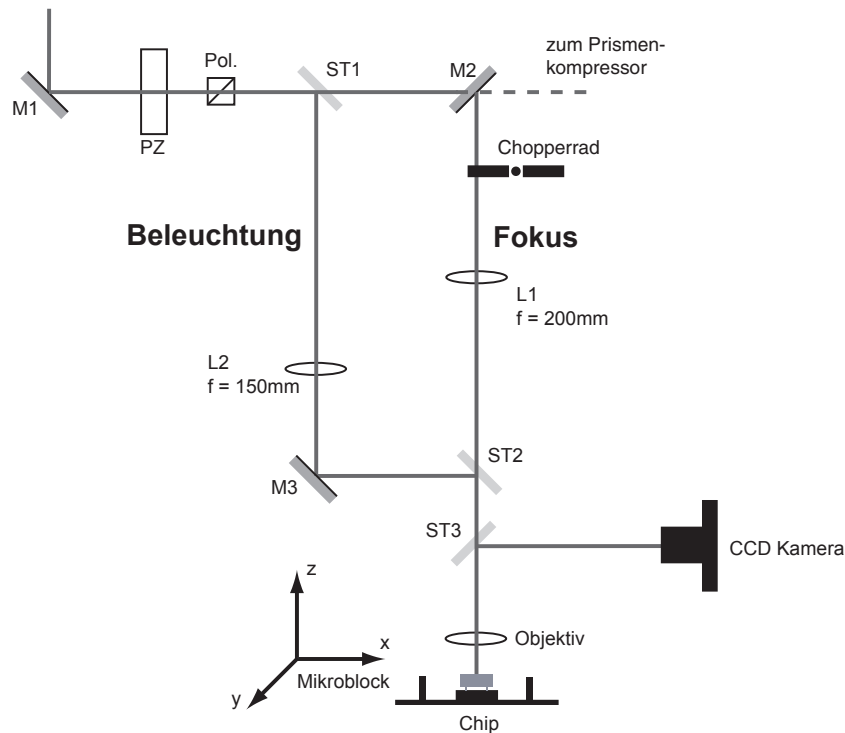
Spannungen sind noch keine irreversiblen Effekte wie Elektromigration zu erwarten. Der Widerstand der Kontakte liegt typischerweise im Bereich von 100 bis 200  $\Omega$ .

Außerdem ist der Chip so gehaltert, dass er beleuchtet werden kann. Durch einen mechanischen Mikroblock lässt sich die Probe in allen drei Raumrichtungen mit hoher Genauigkeit relativ zum Laserfokus bewegen.

### 4.2.2. Optischer Aufbau

Für die in diesem Kapitel beschriebenen Experimente wurde dasselbe Lasersystem verwendet wie für die Messungen an den mechanisch kontrollierten Bruchkontakten in Kapitel 3. Dabei handelt es sich um einen Titan-Saphir-Oszillator [72], der Laserpulse mit einer Dauer von 50 fs bei 800 nm (Photonenenergie 1,55 eV) liefert. Die Pulsenergie beträgt 0,25 nJ bei einer Repetitionsrate von 80 MHz.

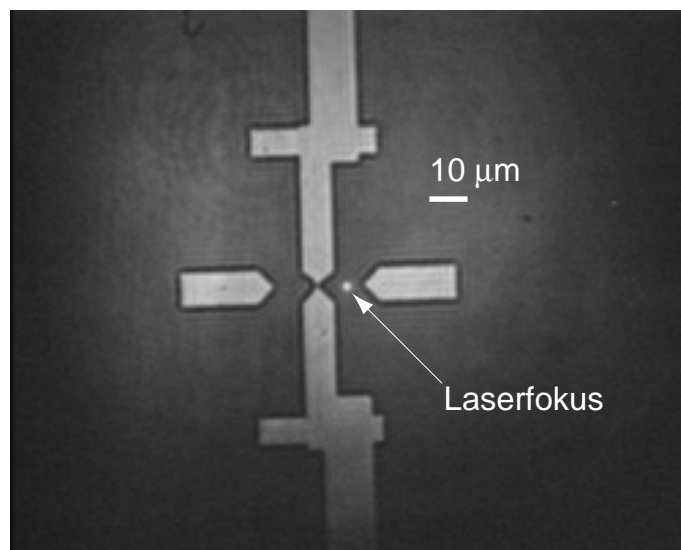
Eine bedeutende Verbesserung der optischen Anregungsbedingungen im Vergleich zu den Experimenten an den Bruchkontakten wurde durch die Verwendung eines Mikroskopobjektives erreicht. Der Fokus konnte auf einen Durchmesser von 3  $\mu\text{m}$  reduziert werden, was einer Verkleinerung um einen Faktor 30 entspricht. Dadurch wird die Intensität fast um drei Größenordnungen erhöht, so dass Spitzenwerte (während des Pulses) von bis zu  $10^{11} \text{ W cm}^{-2}$  möglich sind.



**Abb. 4.4.:** Optischer Aufbau mit Fokusstrahl zur Anregung der Kontakte und Beleuchtungsstrahl

Abb. 4.4 zeigt eine Skizze des optischen Aufbaus. Der Strahl aus dem Titan-Saphir-Oszillator läuft durch eine Pockelszelle und einen Polarisationsfilter. Durch Anlegen einer Hochspannung an die Pockelszelle wird die Polarisationssebene des Lichtes gedreht, so dass die Intensität nach dem Polarisationsfilter kontinuierlich variiert werden kann. Dann wird der Strahl an einem Glasplättchen aufgespaltet. Der durchgehende, intensivere Anteil läuft über einen Prismenkompressor, um Dispersion und damit eine zeitliche Verlängerung der Laserpulse durch optische Komponenten wie das Objektiv vorzukompensieren. Eine Linse erzeugt einen Fokus, den das Objektiv auf die Probe abbildet. Für die hier gezeigten Messungen wurde ein Olympus-Objektiv mit 20facher Vergrößerung verwendet. Außerdem stand noch ein Schwarzschild-Objektiv der Firma Ealing zur Verfügung, das durch die Verwendung von reflektiver Optik Dispersion vermeidet, aber ein schlechteres Strahlprofil liefert.

Um den Laserfokus auf der Probe positionieren zu können, wurde der Teil des Strahls, der am ersten Strahlteiler abgespaltet worden war, durch einen zweiten Strahlteiler wieder mit dem Fokusstrahl vereinigt und ebenfalls durch das Objektiv auf die Probe geschickt. Durch eine unterschiedliche Divergenz wird dieser Strahl nicht fokussiert, sondern leuchtet einen Bereich von ca. 200  $\mu\text{m}$  Durchmesser aus. Zur Beobachtung wurde das reflektierte Licht (Beleuchtungs- und Fokusstrahl) über einen dritten Strahlteiler auf eine CCD-Kamera ge-



**Abb. 4.5.:** Aufnahme eines Kontakts mit der CCD-Kamera. Der Durchmesser des Laserfokus beträgt etwa 3 µm.

lenkt und mit einer TV-Karte am Computermonitor betrachtet. Mit Hilfe des Mikroblocks konnte sowohl der Abstand zwischen Probe und Objektiv und somit die Qualität des Fokus optimiert werden als auch der Chip lateral verschoben werden, um den Fokus genau auf einem bestimmten Kontakt zu positionieren. Abb. 4.5 zeigt die Aufnahme eines Kontakts mit der CCD-Kamera. Der Laserfokus ist deutlich kleiner als die ca. 10 µm breite Leiterbahn.

Für die Messung der sehr kleinen photoinduzierten Ströme wurde eine phasensensitive Modulationstechnik verwendet. Dabei wurde der Fokusstrahl durch ein Chopperrad mit einer Frequenz von 64 Hz periodisch unterbrochen. Ein Signal des Chopperrades diente als Referenz für einen Lock In-Verstärker (LIA), an den das Ausgangssignal des IVC angeschlossen wurde. Damit lässt sich der Teil des Stroms bestimmen, der mit derselben Periode wie der Lichtstrahl moduliert ist.

### 4.3. Elektromigration

Elektromigration ist ein Prozess, der bei hohen Stromdichten auftritt und zur Zerstörung von Leiterbahnen führt. Er ist die Hauptursache für Defekte in integrierten Schaltkreisen. Hier soll eine anschauliche Erklärung der mikroskopischen Prozesse kurz zusammengefasst werden [23].

Elektronen, die sich durch einen metallischen Leiter bewegen, können durch verschiedene Mechanismen gestreut werden. Ursache ist immer eine Position eines Atoms, die nicht seiner Ruhelage in einem perfekten Kristall entspricht. Eine Ursache dafür ist die thermische Energie der Atomrümpfe, die diese um ihre Ruhelage schwingen lässt. Die daraus resultierende Streuung von Elektronen führt zum positiven Temperaturkoeffizienten des

Widerstandes von Metallen, d.h. der Widerstand nimmt mit wachsender Temperatur zu. Wichtiger für die Elektromigration ist allerdings die Streuung von Elektronen an verschiedenen Gitterdefekten wie Leerstellen, Korngrenzen und Oberflächen. Diese Fehlstellen, v.a. die Korngrenzen, bieten Diffusionspfade für Gitteratome, wobei die Richtung der Diffusion prinzipiell statistisch gleichverteilt ist. Wenn nun bei Stromfluss ein durch das elektrische Feld beschleunigtes Elektron mit einem Atom streut, das sich gerade in der Diffusionsbewegung befindet, wird der Impuls des Elektrons auf das Atom übertragen. Bei einem einzelnen Stoß ist dieser Impulsübertrag sehr klein, da ein Elektron bei einer elektrischen Feldstärke von  $100 \text{ V/cm}$  und einer mittleren freien Weglänge von  $1000 \text{ nm}$  nur  $10^{-4} \text{ eV}$  kinetische Energie besitzt. Diese wird auf das Atom übertragen, dessen thermische Energie bei Raumtemperatur mit  $0,03 \text{ eV}$  deutlich größer ist [23]. Allerdings finden diese Stoßprozesse bei den hohen Stromdichten so oft statt, dass sich die Impulsüberträge zu einer Nettobewegung der Atome in Richtung des Elektronenflusses summieren.

Der damit verbundene Materietransport konnte mit Hilfe eines Rasterkraftmikroskops auch tatsächlich beobachtet werden [79]. In einer ca.  $40 \text{ nm}$  dicken Goldelektrode auf Glas (Ausdehnung  $4 \times 7 \mu\text{m}^2$ ) bilden sich bei einer Stromdichte von etwa  $1,6 \cdot 10^{11} \text{ A m}^{-2}$  innerhalb von drei Tagen deutlich ausgeprägte Hügel und Löcher, die schließlich zur Unterbrechung des Stromflusses führen. Wie erwartet wird Material in Richtung des Elektronenflusses transportiert, in diesem Beispiel maximal  $8,5\%$ .

In einer anderen Arbeit [76] wurden mehrere elektromigrierte Gold-Palladium-Kontakte mit Rasterelektronenmikroskopie und Strom-Spannungskennlinien untersucht. Dabei wurde ein Zusammenhang zwischen der zum Durchbruch des Kontakts benötigten Spannung und dem resultierenden Widerstand des Kontakts, also dem Abstand zwischen den Elektroden, gefunden. Je größer die Spannung desto größer ist auch der Widerstand. Außerdem wurden Kontakte mit relativ großem Elektrodenabstand (ca.  $10 \text{ nm}$ ) beobachtet, die aber noch kleine Metallcluster enthielten, was auch ihren niedrigen ohmschen Widerstand erklärte. Durch Anlegen von Spannungen, die größer waren als die Durchbruchspannung, konnten diese Cluster aus dem Kontakt heraus und auch wieder hinein bewegt werden. Somit ist generell eine Instabilität von elektromigrierten Kontakten bei hohen Spannungen zu erwarten.

In der Literatur finden sich mehrere Methoden, um die zur Elektromigration nötige hohe Stromdichte zu erzeugen: Man kann eine schnelle Spannungsrampe fahren und die maximal angelegte Spannung schrittweise erhöhen, bis der Bruch des Kontaktes eintritt [76, 24, 77]. Oder man legt kurze Spannungspulse mit Dauern im Bereich einiger Millisekunden an. Die dritte Möglichkeit ist das Einstellen eines konstanten Stromes und Warten, bis der Kontakt bricht [80]. In den hier durchgeführten Experimenten wurden alle drei Wege getestet. Tabelle 4.1 listet für zwei Chips die Werte von Strom und Spannung auf, bei denen der Bruch des Kontaktes erfolgte, sowie die jeweils verwendete Technik. Eine Abschätzung der Stromdichte beim Bruch des Leiters ergibt mit einem mittleren Strom beim Bruch von  $6 \text{ mA}$ , einer Goldfilmdicke von  $20 \text{ nm}$  und einer Leiterbreite von  $200 \text{ nm}$  einen Wert von  $1,5 \cdot 10^{12} \text{ A m}^{-2}$ , was mit Literaturangaben verträglich ist [76].

Das Ergebnis, der Widerstand der elektromigrierten Kontakte, war allerdings unabhängig



Kontakt	$R_{\text{vorher}} [\Omega]$	$U_{\text{Bruch}} [\text{V}]$	$I_{\text{Bruch}} [\text{mA}]$	Methode
EM7 K1	287,5	2,23	6,62	Puls 1 ms
EM7 K6	220,5	2,00	7,30	Puls 1 ms
EM7 K7	209,5	2,23	6,62	Puls 1 ms
EM8 K1	259,8	1,67	5,30	Rampe 30 mV/s
EM8 K2	251,1	1,88	6,05	Rampe 6 mV/s
EM8 K3	242,6	1,72	5,41	warten
EM8 K4	239,3	1,68	5,65	Puls 10 ms
EM8 K5	224,7	1,53	5,18	warten
EM8 K6	212,8	1,58	5,95	Puls 1 ms
EM8 K7	194,8	1,71	6,87	Rampe 10 mV/s

**Tabelle 4.1.:** Strom- und Spannungswerte für zwei Chips, bei denen der Bruch des elektromigrierten Kontakts erfolgte, vgl. Tab. 3.2 in [78].

von der verwendeten Methode. In allen Fällen war der Widerstand sehr groß, so dass auch nach Anlegen einer hohen Spannung von einigen Volt kein Strom mehr gemessen werden konnte. Mit der Detektionsgrenze von 1pA (Rauschlimit) entspricht dies einem Widerstand von mehr als 2000 G $\Omega$ .

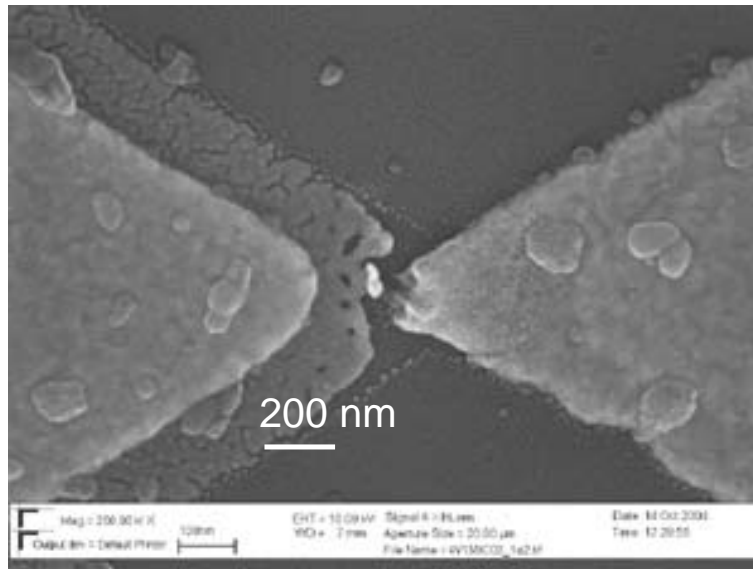
Der Elektrodenabstand ist also deutlich größer als oftmals in der Literatur angegeben, wo Tunnelströme detektiert werden konnten. Eine mögliche Erklärung für diesen Unterschied ist die Verwendung von Glas als Substrat statt des gängigen Si/SiO<sub>2</sub>. Wie schon erwähnt, haftet Gold schlecht auf Glas, was den Einsatz eines Haftvermittlers wie hier Titan nötig macht. Im eigentlichen Elektrodenbereich allerdings wird die dünne Goldschicht von 15 bis 18 nm direkt auf das Glas aufgedampft, was zu einem Entnetzen des Films während der Elektromigration führen kann, zusätzlich unterstützt durch die Erwärmung des Metalls. Dieser Effekt könnte einen deutlich größeren Elektrodenabstand zur Folge haben.

REM-Bilder eines Chips, der in vergleichbarer Weise präpariert und elektromigriert wurde wie der hier diskutierte, zeigen große Elektrodenabstände im Bereich von 30 bis 50 nm, s. Abb. 4.6. Somit liefert diese Präparationsmethode reproduzierbar schwach gekoppelte Kontakte.

## 4.4. Messung von lichtinduzierten Strömen

Zur Untersuchung von Photoströmen wurden die elektromigrierten Kontakte mit dem in Kapitel 4.2.2 beschriebenen optischen Aufbau mit Femtosekundenlaserpulsen beleuchtet. Wie schon erwähnt konnte auch bei sehr hohen angelegten Spannungen von bis zu 10 V kein Strom gemessen werden. Ebenso wenig war ein Signal bei kleinen Spannungen unter Beleuchtung messbar. Erst die Kombination von hohen Spannungen mit intensiver Beleuchtung lieferte ein lichtinduziertes Signal von einigen 10 fA, das mit dem phasensensitiven LIA nachgewiesen wurde. Es war für mehrere Kontakte möglich, solche Ströme zu





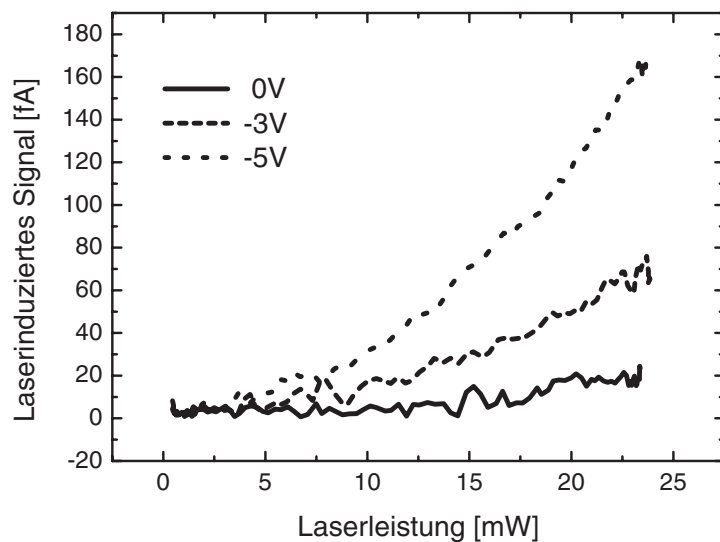
**Abb. 4.6.:** REM-Aufnahme eines elektromigrierten Kontakts. Der Elektrodenabstand im Kontaktbereich liegt zwischen 30 und 50 nm.

detektieren, wenn auch mit unterschiedlicher Stabilität. Hier sollen die Ergebnisse für den stabilsten Kontakt diskutiert werden.

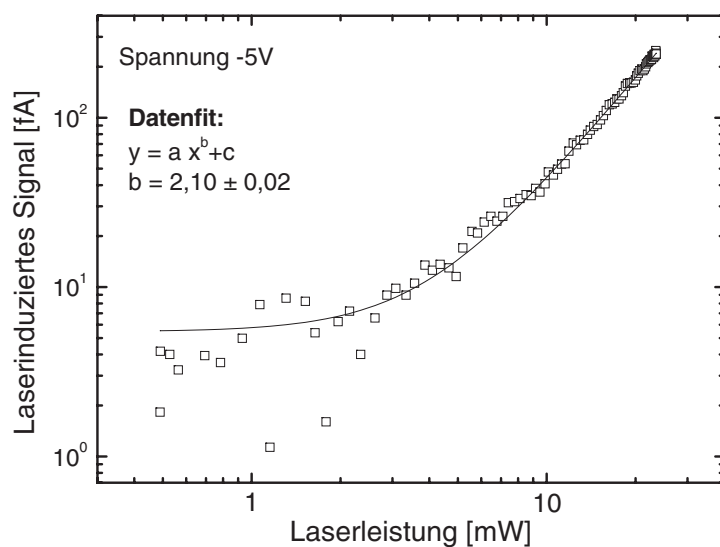
Abb. 4.7 zeigt die Intensitätsabhängigkeit des Photostroms für drei verschiedene Vorspannungen am Kontakt. Es ist deutlich eine nichtlineare Zunahme des Signals mit der Laserleistung zu erkennen. Dass auch ohne angelegte Spannung ein kleiner Strom messbar ist, lässt sich, wie schon in Kapitel 3 beschrieben, durch eine Asymmetrie im Kontakt erklären, die zu einem biasunabhängigen Nettostrom führt.

Um die Intensitätsabhängigkeit zu quantifizieren, wurden die Daten in doppeltlogarithmischer Skalierung aufgetragen und mit einem Potenzgesetz gefittet. Für den Datensatz mit einer Biasspannung von  $-5$  V aus Abb. 4.7 zeigt Abb. 4.8 das Ergebnis. Sobald das Signal das Rauschen übersteigt, ab etwa  $7$  mW Laserleistung, liegen die Datenpunkte auf einer Geraden mit einer Steigung von zwei. Der Untergrund von  $5,5$  fA wurde beim Fitten mitberücksichtigt. Diese quadratische Abhängigkeit von der Intensität, die auch bei anderen Vorspannungen gegeben ist, entspricht im Photonenbild der Absorption von zwei Lichtquanten. Erst nachdem das Elektron zwei Photonen absorbiert hat, hat es genug Energie, um die Tunnelbarriere mit einer messbaren Wahrscheinlichkeit zu durchqueren.

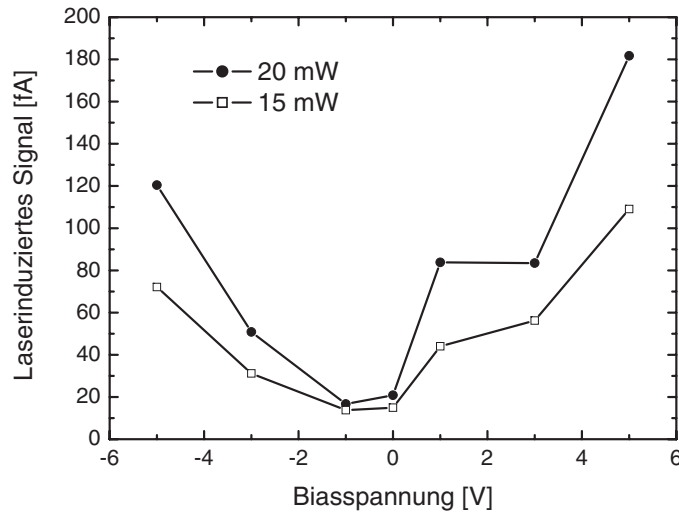
Aus den Intensitätsabhängigkeiten für verschiedene Vorspannungen lässt sich die Strom-Spannungskennlinie des Kontakts für eine feste Laserleistung ableiten, s. Abb. 4.9 für  $15$  und  $20$  mW. Auch hier zeigt sich eine nichtlineare Abhängigkeit. Die durch die Punkte gegebene Kurve ist achsensymmetrisch, aber auf der Spannungsachse nach links verschoben, was wieder Ausdruck eines biasunabhängigen Nettostroms ist.



**Abb. 4.7.:** Abhängigkeit des lichtinduzierten Stroms von der Laserleistung für verschiedene Vorspannungen am Kontakt



**Abb. 4.8.:** Fit der Daten für  $U = -5\text{ V}$  aus Abb. 4.7 mit einem Potenzgesetz. Der Untergrund von  $5,5\text{ fA}$  wurde beim Fit berücksichtigt.



**Abb. 4.9.:** Strom-Spannungskennlinien des Kontakts, wie sie sich für Laserleistungen von 15 und 20 mW aus den Intensitätsabhängigkeiten ergeben.

## 4.5. Diskussion

Um die Transportmechanismen, die zu dem Photostrom führen, zu identifizieren, muss zuerst die Geometrie des Kontakts näher bestimmt werden, soweit dies aus den experimentellen Daten möglich ist. Kritische Parameter sind zum Einen der Abstand der Elektroden, der der Breite der Potentialbarriere entspricht, und zum Anderen der Krümmungsradius der Elektrodenspitzen, der für die Verstärkung von elektrischen Feldern verantwortlich ist.

### 4.5.1. Tunnelstrom ohne Beleuchtung

Eine erste Einschränkung der Parameterwerte ergibt sich durch die Obergrenze des noch detektierbaren Stroms von 1 pA. Der Kontakt muss also so beschaffen sein, dass der resultierende Strom bei den verwendeten Spannungen kleiner als 1 pA wäre. Um Effekte durch zu starke Felder zu vermeiden, wird nur eine kleine Spannung von 50 mV betrachtet.

Um die Verbindung zwischen dem Tunnelstrom und den Parametern des Kontakts herzustellen, wird das schon in Kapitel 2.1.1 diskutierte Modell von Simmons verwendet [26]. Hier werden nur die wichtigsten Formeln noch einmal aufgeführt. Die Tunnelwahrscheinlichkeit für ein einzelnes Elektron durch die eindimensionale, rechteckige Potentialbarriere ergibt sich aus der WKB-Näherung zu (vgl. Gl. 2.2 und Gl. 2.3)

$$T(E) = \exp \left[ -\frac{4\pi}{h} \int_{d_1}^{d_2} [2m(\Phi - E)]^{1/2} dx \right] \quad (4.1)$$

Dabei ist  $m$  die Elektronenmasse,  $h$  die Plancksche Konstante,  $E$  die kinetische Energie des Elektrons senkrecht zur Barriere,  $d_1$  und  $d_2$  die Schnittpunkte der Barriere mit

der Fermienergie und  $\Phi$  die Barrierenhöhe, also hier die Austrittsarbeit der Elektroden. Um nun die Stromdichte zu erhalten, muss man diese energieabhängige Tunnelwahrscheinlichkeit noch über die Energieverteilung der Elektronen (Fermi-Dirac-Verteilung) und die Zustandsdichte integrieren, s. Gl. 2.11.

Betrachtet man nur den Fall sehr kleiner Spannung  $U$ , kann die Stromdichte in Potenzen von  $U$  entwickelt und die Entwicklung nach dem linearen Term abgebrochen werden. Der Kontakt zeigt also ohmsches Verhalten. Die sich daraus ergebende Formel für die Stromdichte  $j(d)$  lautet (vgl. Gl. 2.13)

$$j(d) = \frac{3}{2} \sqrt{2m\Phi} \left(\frac{e}{h}\right)^2 U \frac{1}{d} \exp\left[-\frac{4\pi}{h} \sqrt{2m\Phi} d\right] \quad (4.2)$$

$$= A \frac{1}{d} \exp[-Bd] \quad (4.3)$$

Dabei ist  $e$  die Elementarladung und  $d$  die Barrierenbreite bzw. der Elektrodenabstand. Die Formel zeigt die exponentielle Abhängigkeit der Stromdichte von der Breite der Tunnelbarriere. Die Konstanten  $A$  und  $B$  sind definiert als:

$$A = \frac{3}{2} \sqrt{2m\Phi} \left(\frac{e}{h}\right)^2 U \quad \text{und} \quad B = \frac{4\pi}{h} \sqrt{2m\Phi} \quad (4.4)$$

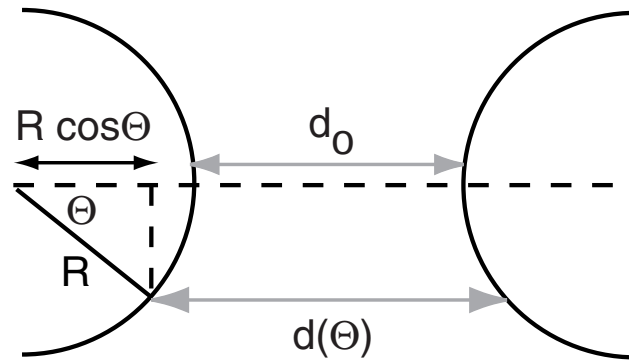
Da das oben beschriebene Modell des Tunnelstroms von ebenen Metallelektroden ausgeht, der hier vorliegende Kontakt aber wohl gekrümmte Elektrodenspitzen besitzt, muss in einem zweiten Schritt diese spezielle Geometrie berücksichtigt werden. Die einfachste Möglichkeit sind zwei Halbkugeln mit Krümmungsradius  $R$ , die die Spitzen der Elektroden bilden. Der Tunnelstrom fließt durch die gesamte Oberfläche der Halbkugeln, allerdings nicht mit konstanter Stromdichte, da der Abstand zwischen den beiden Oberflächen mit der Entfernung von der Mittelachse zunimmt und somit der Tunnelstrom kleiner wird, s. Abb. 4.10.

Der minimale Abstand zwischen den Halbkugeln auf der Verbindungsachse ist  $d_0$ . Der Abstand nimmt mit wachsender Entfernung von der Verbindungsachse nach folgender Formel zu (zur Definition von  $\Theta$  s. Abb. 4.10):

$$d = d_0 + 2R(1 - \cos \Theta) \quad (4.5)$$

Der gesamte Strom ergibt sich aus dem Integral der Stromdichte über die Elektrodenoberfläche, wobei die Flächenelemente Kreisringe sind.

$$I = \int_0^R j(d) 2\pi r dr \quad (4.6)$$



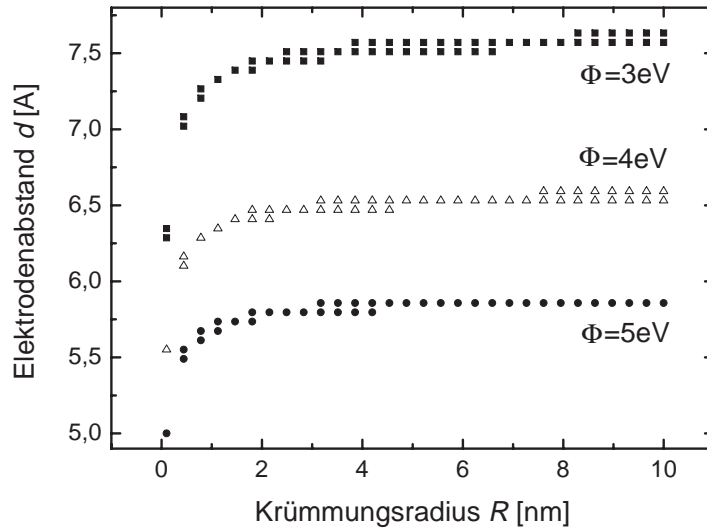
**Abb. 4.10.:** Einfaches Modell für einen Nanokontakt: Die Elektroden enden in zwei metallischen Halbkugeln mit Krümmungsradius  $R$ . Die Entfernung zwischen den Metalloberflächen vergrößert sich mit zunehmendem Abstand von der Verbindungsachse bzw. mit größer werdendem Winkel  $\Theta$ .

Das Integral über  $r$  lässt sich durch Substitution in eines über  $\Theta$  umformen. Um eine analytische Lösung zu erhalten, wurde der nur schwach von  $d$  abhängige Vorfaktor konstant gesetzt ( $d = d_0 + R$ ) und nicht mitintegriert. Am Ende erhält man folgendes Ergebnis (zur Definition von  $A$  und  $B$  s. Gl. 4.2):

$$I = 2\pi R^2 \frac{A}{d_0 + R} e^{-Bd_0} \left[ \frac{1 - e^{-2BR}}{2BR} + \frac{1}{(2BR)^2} \left( e^{-2BR}(2BR + 1) - 1 \right) \right] \quad (4.7)$$

An dieser Stelle muss einschränkend hinzugefügt werden, dass das vorliegende Modell nur eine grobe Beschreibung des Systems ermöglicht. Zwar wird die Kontaktgeometrie berücksichtigt, aber Feldverstärkungseffekte, die gerade durch solch stark gekrümmte Oberflächen verursacht werden, werden vernachlässigt. Das resultierende elektrische Feld ist in der Nähe von Spitzen größer, als aus der einfachen Formel  $E = U/d$  zu erwarten ist, was zu einem höheren Tunnelstrom führt. Dies wird z.B. bei Feldemissionsspitzen, die als Elektronenquellen dienen, ausgenutzt. Die Werte für Elektrodenabstand  $d$  und Krümmungsradius  $R$ , die im Folgenden aus Gl. 4.7 abgeleitet werden, sind somit nur eine untere Abschätzung.

Um quantitative Aussagen zu erhalten, müssen noch Werte für  $U$  und  $\Phi$  festgelegt werden. Als Spannung werden 50 mV gewählt. Die Austrittsarbeit ist für die im Experiment vorliegenden Kontakte nicht bekannt. Reines Gold weist eine Austrittsarbeit von 4,7 bis 5,3 eV auf (s. [51]), allerdings befinden sich die Proben an Luft, so dass von einer Adsorbatbedeckung der Oberfläche ausgegangen werden muss. Diese führt im Allgemeinen zu einer reduzierten Austrittsarbeit, wobei hier der Bereich von 3 bis 5 eV sinnvoll erscheint. Für den Wert  $\Phi = 4$  eV ergeben sich die Konstanten  $A$  und  $B$  aus Gl. 4.4 zu  $A = 4,74 \cdot 10^3$  A/m und  $B = 2,05 \cdot 10^{10}$  m $^{-1}$ .



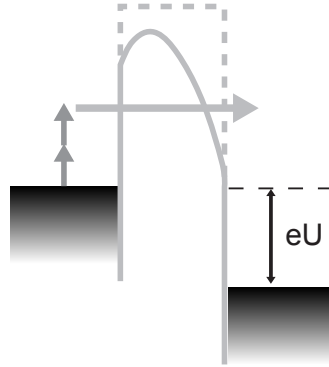
**Abb. 4.11.:** Wertepaare von Krümmungsradius  $R$  und Elektrodenabstand  $d$ , für die ein Tunnelstrom von 1 pA erreicht wird. Die Austrittsarbeit  $\Phi$  beträgt 3, 4 und 5 eV. Die Berechnung erfolgte mit Gl. 4.7, wobei alle Wertepaare berücksichtigt wurden, die einen Strom zwischen 0,9 und 1,1 pA erzeugen.

$\Phi$ [eV]	$d(R = 1 \text{ nm})[\text{Å}]$	$d(R = 10 \text{ nm})[\text{Å}]$
3	7,3	7,6
4	6,3	6,6
5	5,65	5,85

**Tabelle 4.2.:** Werte des Elektrodenabstandes  $d$ , bei dem ein Strom von 1 pA durch den Tunnelkontakt fließt, in Abhängigkeit von der Austrittsarbeit  $\Phi$ .

Mit Hilfe eines LabView-Programms wurde der Tunnelstrom aus Gl. 4.7 für verschiedene Werte von  $d$  und  $R$  berechnet. Setzt man als Detektionsschwelle des Stroms 1 pA, lassen sich Parameterbereiche angeben, die einen geringeren Strom liefern würden und somit für den vorliegenden Kontakt in Frage kämen. Für einen festen Wert der Austrittsarbeit wurden der Krümmungsradius zwischen 1 Å und 10 nm variiert und der Elektrodenabstand zwischen 5 und 8 Å. Da der Strom exponentiell vom Abstand  $d$  abhängt, wird er ab einem Wert von ca. 2 nm für  $R$  kaum noch vom Krümmungsradius bestimmt. Abb. 4.11 zeigt die Ergebnisse für  $\Phi$  gleich 3, 4 und 5 eV. In Tabelle 4.2 sind jeweils für die Krümmungsradien 1 und 10 nm die Werte des Elektrodenabstandes aufgelistet, für die sich ein Strom von 1 pA (genauer: Strom zwischen 0,9 und 1,1 pA) ergibt.

Somit lässt sich aus diesen Überlegungen schließen, dass der Elektrodenabstand, abhängig vom genauen Wert der Austrittsarbeit, mehr als 6 bis 7 Å beträgt. Stärkere Einschränkungen für  $d$  und  $R$  können erst durch die Analyse der Messungen unter Beleuchtung erreicht werden.



**Abb. 4.12.:** Photofeldemission in einem Tunnelkontakt. Das statische elektrische Feld verformt die Potentialbarriere stark. Für sehr breite Barrieren ist es möglich, dass Elektronen erst durch Absorption von einem oder mehreren Photonen eine nennenswerte Tunnelwahrscheinlichkeit erhalten.

#### 4.5.2. Lichtinduzierter Strom

Da es notwendig war, Spannungen von mehreren Volt anzulegen, um bei Beleuchtung einen Strom zu messen, müssen offensichtlich beide Effekte, Mehrphotonenabsorption und statische Feldeffekte im Gap, zusammenwirken. Dies lässt sich unter dem Begriff Photofeldemission zusammenfassen. Feldemission (s. Kapitel 2.1.2) tritt dann auf, wenn die Potentialbarriere, die durch die Austrittsarbeit gebildet wird, durch ein äußeres elektrisches Feld so stark verformt wird, dass Elektronen eine nennenswerte Tunnelwahrscheinlichkeit erhalten, s. Abb. 4.12. Ist die Barriere sehr breit und/oder hoch, kann auch ein starkes elektrisches Feld nicht ausreichen, Elektronen an der Fermienergie tunneln zu lassen. Wenn aber Elektronen durch Absorption von Photonen in ein höheres Energieniveau gelangen, wird die Barriere für sie erniedrigt und die Tunnelwahrscheinlichkeit erhöht sich.

Feldemission wird durch die Fowler-Nordheim-Gleichung für die Stromdichte beschrieben (vgl. Gl. 2.19):

$$j_{FN} = \frac{e^3 E^2}{8\pi\hbar\Phi t^2(w)} \exp\left[-\frac{4}{3}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{1/2} \frac{\Phi^{3/2}}{eE} \nu(w)\right] \quad (4.8)$$

$$= \frac{e^3 E^2}{8\pi\hbar\Phi} \exp\left[-\frac{4}{5}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{1/2} \frac{\Phi^{3/2}}{eE}\right] \quad (4.9)$$

wobei wieder  $\Phi$  die Austrittsarbeit ist und  $E$  die elektrische Feldstärke, die zur Verformung der Barriere führt.  $t(w)$  und  $\nu(w)$  sind elliptische Integrale, die den Einfluss des Bildladungspotentials berücksichtigen, mit den Näherungswerten  $t(w) \approx 1$  und  $\nu(w) \approx 0,6$  [30]. In [31] findet sich eine Formel, um  $\nu(w)$  zu berechnen. Für  $t^2(w)$  wird dort der Wert 1,1 angegeben.  $\nu(w)$  ergibt sich nach der Beziehung

$d[\text{nm}]$	1	2	5	10	30	50
$E[\text{V/m}]$	$5,00 \cdot 10^9$	$2,50 \cdot 10^9$	$1,00 \cdot 10^9$	$5,00 \cdot 10^8$	$1,67 \cdot 10^8$	$1,00 \cdot 10^8$
$\Delta\Phi[\text{eV}]$	2,68	1,90	1,20	0,849	0,491	0,379
$w$	0,670	0,475	0,300	0,212	0,123	0,0948

**Tabelle 4.3.:** Abhängigkeit von  $\Delta\Phi$ , der durch das Bildladungspotential hervorgerufenen Barrierenabsenkung, von der elektrischen Feldstärke ( $E = U/d$ ) im Kontakt. Hier wurde der Elektrodenabstand  $d$  variiert und die Spannung  $U$  bei 5 V konstant gehalten. Zusätzlich ist auch  $w = \Delta\Phi/\Phi$  für eine Austrittsarbeit von 4 eV angegeben.

$$\nu(w) = \nu_0 - w^2 \quad \text{mit} \quad \nu_0 = 0,95 \quad (4.10)$$

[32] liefert eine Formel für  $w$  in SI-Einheiten:

$$w = \frac{1}{\Phi} \left( \frac{e^3 E}{4\pi\epsilon_0} \right)^{1/2} = \frac{\Delta\Phi}{\Phi} \quad (4.11)$$

Aus dieser Definition wird ersichtlich, dass  $w$  die normierte (also auf die Austrittsarbeit bezogene) Absenkung der Potentialbarriere durch das Bildladungspotential ist. Um den Einfluss des statischen elektrischen Feldes auf die Barrierenhöhe zu illustrieren, sind in Tabelle 4.3 Werte von  $\Delta\Phi$  (und zusätzlich auch von  $w$  für eine Austrittsarbeit  $\Phi = 4 \text{ eV}$ ) für verschiedene Elektrodenabstände und somit verschiedene Feldstärken aufgelistet. Dabei gilt, bei Vernachlässigung von Feldverstärkung auf Grund der Kontaktgeometrie (s. u.),  $E = U/d$  mit  $U = 5 \text{ V} = \text{konstant}$ .

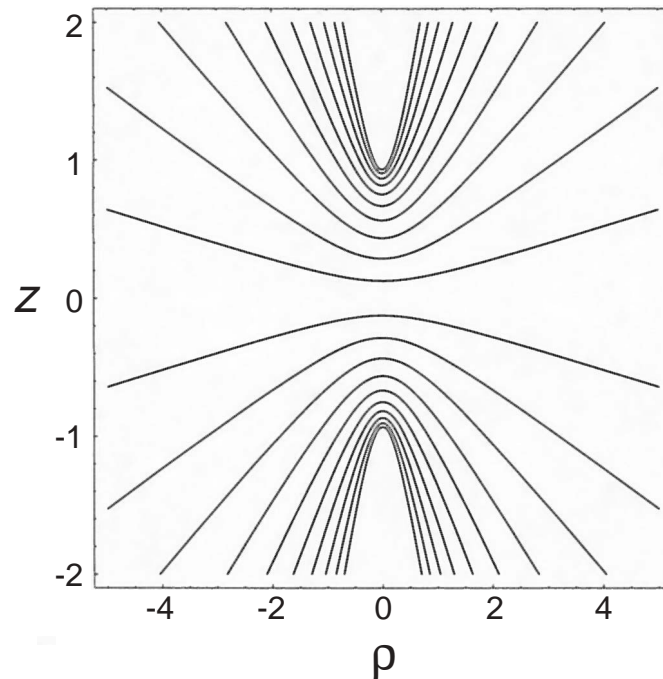
Berechnet man mit diesen Zahlen  $\nu(w)$  nach Gl. 4.10, ergeben sich Werte zwischen 0,501 ( $d = 1 \text{ nm}$ ) und 0,941 ( $d = 50 \text{ nm}$ ). Es ist also zu prüfen, wie stark die Ergebnisse aus der Fowler-Nordheim-Gleichung, s. Gl. 4.8, von dem exakten Wert von  $\nu(w)$  abhängen. Im Folgenden wird, wenn nicht anders angegeben, mit  $\nu = 0,6$  gerechnet.

Um die Fowler-Nordheim-Beziehung auch wie hier bei optischer Anregung verwenden zu können, wird die Absorption von Photonen durch ein Elektron durch die Reduzierung der Austrittsarbeit berücksichtigt. Hier erhält man eine Absenkung um 3 eV, wenn zwei Photonen mit einer Energie von je 1,5 eV (800 nm) absorbiert wurden. Dies ergibt Werte zwischen 0 und 2 eV für  $\Phi$ .

Der einzige freie Parameter in Gl. 4.8 ist somit die elektrische Feldstärke  $E$ . Wie schon oben erwähnt ist sie bei den hier vorliegenden Kontakten durch den kleinen Krümmungsradius des Elektroden nicht durch den einfachen Zusammenhang  $E = U/d$  gegeben, sondern durch Feldverstärkung an den Spitzen vergrößert. Um die Abhängigkeit der Verstärkung von den beiden Kontaktparametern Elektrodenabstand  $d$  und Krümmungsradius  $R$  abschätzen zu können, wurde der Kontakt durch zwei sich gegenüberstehende Rotationshyperboloide angenähert. Abb. 4.13 zeigt für einen Schnitt durch die Achse der Hyperbeln die



Äquipotentiallinien (bzw. -flächen) des Systems. Die innerste Kurve ist dabei die Elektrodenoberfläche. Im Anhang findet sich eine genauere Beschreibung der Berechnung (s. Kapitel A), hier soll nur die Idee kurz erläutert werden.



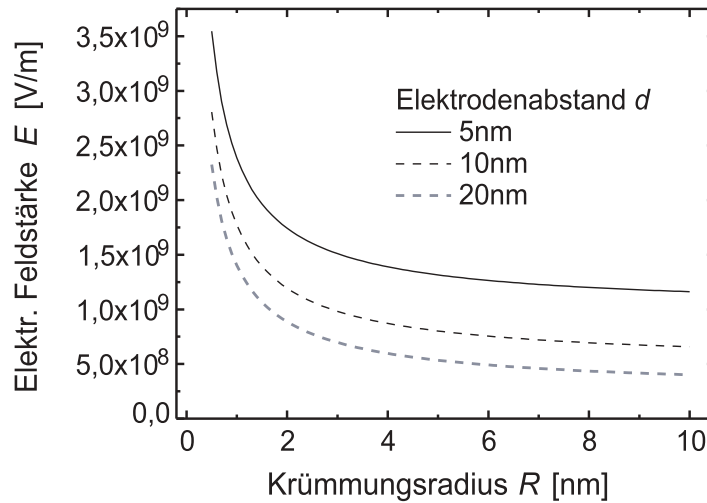
**Abb. 4.13.:** Schnitt durch ein Modell des Kontakts, das aus zwei Rotationshyperboloiden besteht. Eingezeichnet sind die Äquipotentiallinien (bzw. -flächen), wobei die Elektrodenoberfläche mit der innersten Kurve identisch ist.

Zur Berechnung der elektrischen Feldstärke  $E$  in einem System ist die Kenntnis des elektrischen Potentials  $\phi$  nötig. Dieses wiederum erhält man aus der Poisson-Gleichung  $\Delta\phi = 0$ , wobei der vorliegenden Geometrie angepasste Koordinaten verwendet werden. Als Endergebnis erhält man das elektrische Feld in der Nähe der Metalloberfläche auf der Symmetrieachse des Kontakts in Abhängigkeit von der angelegten Biasspannung  $U$ , dem Elektrodenabstand  $d$  und dem Krümmungsradius  $R$  (vgl. Gl. A.17):

$$E(U, d, R) = \frac{\sqrt{d + 2RU}}{\sqrt{d}R \ln \left[ \frac{d+R+\sqrt{d}\sqrt{d+2R}}{R} \right]} \quad (4.12)$$

Im Limes für  $R \rightarrow \infty$  ergibt sich der von flachen Elektroden bekannte Wert  $E = U/d$ . Abb. 4.14 zeigt bei einer Spannung von 5 V für drei Elektrodenabstände zwischen 5 und  $d = 20$  nm den Verlauf der elektrischen Feldstärke bei Veränderung des Krümmungsradius. Der Grenzwert für große  $R$  liegt dabei zwischen  $1 \cdot 10^9$  und  $2,5 \cdot 10^8$  V/m.

Der so gewonnene Ausdruck für das elektrische Feld wird in Gl. 4.8 eingesetzt. Um den Strom zu erhalten, muss  $j_{FN}$  noch mit der stromtragenden Fläche  $\pi R^2$  multipliziert werden.

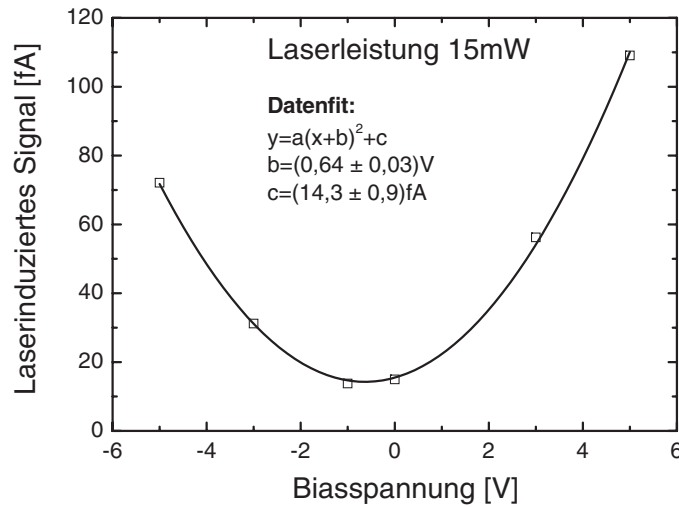


**Abb. 4.14.:** Abhängigkeit der elektrischen Feldstärke an der Oberfläche eines Hyperboloids vom Krümmungsradius der Elektroden. Die Biasspannung beträgt dabei konstant  $U = 5$  V, der Elektrodenabstand  $d$  liegt zwischen 5 und 20 nm.

Um die Parameter des Modells an das Experiment anzupassen, wurde versucht, die Strom-Spannungsabhängigkeit aus Abb. 4.9 zu reproduzieren. Die Datenpunkte für eine Lichtleistung von 15 mW wurden mit einer Parabel angefitet, s. Abb. 4.15, wobei der Punkt bei einer Spannung von +1 V wegen der großen Abweichung weggelassen wurde. In der Fitfunktion  $y = a(x + b)^2 + c$  ist  $b$  eine Verschiebung des Parabelminimums auf der Spannungsachse und  $c$  ein Offset in vertikaler Richtung. Für  $b$  ergibt der Fit einen Wert von 0,64 V, d.h. diese Spannung ist notwendig, um die vorliegende biasunabhängige Stromkomponente zu kompensieren.

Im ersten Schritt der Anpassung der Kontaktparameter  $d$  und  $R$  sollte das Verhältnis der Tunnelströme bei 1 V und 5 V angelegter Spannung aus dem Experiment reproduziert werden. Da das Minimum der Kurve auf der Spannungsachse verschoben ist, werden die experimentellen Werte nicht bei 1 V und 5 V aus der Fitkurve abgelesen, sondern bei 0,36 V (= 1,00 V – 0,64 V) und 4,36 V. Diese Ströme müssen noch um den Offset in vertikaler Richtung von 14,3 fA korrigiert werden. Damit erhält man 3,1 fA und 75,9 fA, was zu einem Verhältnis von 25 führt. Dies ist die Vorgabe für die Simulation, zusammen mit einem minimalen Elektrodenabstand  $d$  von 7 Å aus Kapitel 4.5.1.

Das gesuchte Verhältnis hängt unterschiedlich stark von den drei einstellbaren Parameter  $d$ ,  $R$  und  $\Phi$  ab. Es reagiert sehr empfindlich mit Änderungen über mehrere Größenordnungen auf Variationen des Krümmungsradius und der Austrittsarbeit. Ein kleinerer Krümmungsradius und somit ein höheres elektrisches Feld oder eine kleinere Austrittsarbeit führen zu einem kleineren Verhältnis, da der Tunnelstrom für eine verringerte Barrierrhöhe nicht mehr so stark von der Spannung abhängt. Der Elektrodenabstand dagegen hat keinen starken Einfluss, weswegen er im Folgenden bei  $d = 10$  nm konstant gehalten wird. Durch Variation der anderen beiden Parameter ist es möglich, das untersuchte



**Abb. 4.15.:** Spannungsabhängigkeit des Photostroms für eine Lichtleistung von 15 mW, vgl. Abb. 4.9. Der Punkt bei +1 V wurde für den Fit mit einer verschobenen Parabel nicht berücksichtigt.

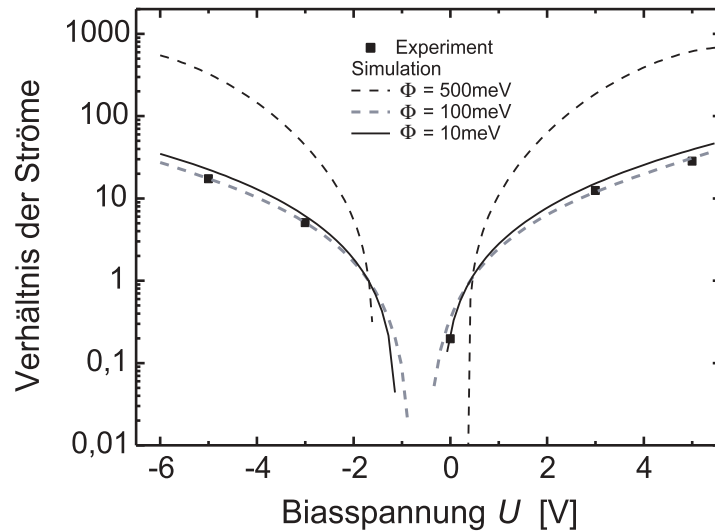
$R$ [nm]	$\Phi$ [eV]	Verhältnis $I(5 \text{ V})/I(1 \text{ V})$
0,1	1	140
1	1	$2,56 \cdot 10^5$
5	1	$1,83 \cdot 10^{10}$
1	0,5	654
1	0,3	114
1	0,1	34

**Tabelle 4.4.:** Beispiele für den Einfluss von Krümmungsradius  $R$  und Austrittsarbeit  $\Phi$  auf das Verhältnis der Tunnelströme bei 1 V und 5 V Biasspannung. Der Elektrodenabstand wurde bei 10 nm konstant gehalten.

Verhältnis der Ströme auf Werte in der Größenordnung des experimentellen Ergebnisses zu bringen. Tabelle 4.4 listet einige Beispiele auf.

Deutlich kleinere Werte für das Verhältnis als in der Tabelle angegeben können nicht erreicht werden, weil bei zu kleiner Barriere (Krümmungsradius und/oder Austrittsarbeit sehr niedrig) der Strom einen Sättigungswert erreicht und nicht weiter von den Parametern abhängt. Ein Elektron muss nicht mehr durch die Barriere tunneln, sondern überquert sie einfach. Der minimale Wert für das Verhältnis, der im vorliegenden Modell erreicht werden kann, beträgt 25. Auch die Variation von  $\nu(w)$  in dem oben berechneten Intervall von 0,5 bis 0,94 ändert daran kaum etwas, so dass auch im Weiteren der Wert von  $\nu = 0,6$  in der Simulation beibehalten wird.

Anschließend wurde versucht, den Verlauf der kompletten gemessenen Kurve zu reproduzieren und nicht nur das Verhältnis zweier Punkte. Dafür wurde wieder mit dem LabView-



**Abb. 4.16.:** Verhältnis der Ströme in logarithmischer Skalierung für experimentelle Daten und simulierte Kurven ( $\Phi = 10 \text{ meV}$ ,  $100 \text{ meV}$  und  $500 \text{ meV}$ ). Dabei wurden der Elektrodenabstand bei  $10 \text{ nm}$  konstant gehalten und der Krümmungsradius bei  $1 \text{ nm}$ . Gemeinsamer Bezugspunkt ist der Strom bei  $U = 0,413 \text{ V}$ . Für die experimentellen Daten wurde der Referenzwert aus dem Parabelfit gewonnen, s. Abb. 4.15.

Programm der Strom in Abhängigkeit von der Spannung berechnet. Da nicht die absoluten Werte sondern die Spannungsabhängigkeit verglichen werden sollte, wurde für jede Kurve bei mehreren Spannungen ein Stromverhältnis bestimmt. Gemeinsamer Bezugspunkt ist der Strom bei einer Spannung von  $0,413 \text{ V}$ , hier ergibt sich für jeden Datensatz das Verhältnis eins. Abb. 4.16 zeigt die Verhältniswerte, die sich aus den simulierten Kurven ergeben, für drei verschiedene Austrittsarbeiten von  $\Phi = 1 \text{ meV}$ ,  $100 \text{ meV}$  und  $500 \text{ meV}$  in logarithmischer Auftragung. Dabei wurde der Elektrodenabstand bei  $10 \text{ nm}$  konstant gehalten und der Krümmungsradius bei  $1 \text{ nm}$ . Um die experimentellen Messwerte zwischen  $+5$  und  $-5 \text{ V}$  mit diesen berechneten Kurven vergleichen zu können, musste das Verhältnis zu einem Referenzstrom gebildet werden. Dazu wurde der Wert des Stroms bei  $0,413 \text{ V}$  aus dem Parabelfit der Messdaten verwendet, s. Abb. 4.15. Abb. 4.16 zeigt deutlich, dass eine Austrittsarbeit von  $\Phi = 500 \text{ meV}$  eine viel zu starke Spannungsabhängigkeit produziert, wohingegen die Kurven für  $\Phi = 10 \text{ meV}$  und  $100 \text{ meV}$  die Daten sehr viel besser beschreiben. Dies ist in Übereinstimmung mit den Werten aus Tabelle 4.4. In dem Maße, wie die wenigen Datenpunkte eine detaillierte Interpretation zulassen, kommt eine Austrittsarbeit von  $100 \text{ meV}$  den Daten etwas näher als ein Wert von  $10 \text{ meV}$ .

Das hier diskutierte Modell, das Multiphotonen-Photofeldemission und Feldüberhöhung an den stark gekrümmten Elektrodenspitzen kombiniert, kann die Messdaten gut reproduzieren. Um eine so schwache Spannungsabhängigkeit wie im Experiment zu erhalten, sind allerdings sehr starke statische elektrische Felder (kleiner Krümmungsradius) und kleine Barrierenhöhen notwendig.

### 4.5.3. Keldysh-Parameter

Eine Möglichkeit abzuschätzen, welchen Beitrag das dynamische elektrische Feld des Laserlichts zu dem beobachteten Strom leistet, bietet der Keldysh-Parameter [81]. Je nachdem, ob er größer oder kleiner als eins ist, herrschen Multiphotonen- oder Feldeffekte bei der Ionisation vor. Der Parameter ist definiert als

$$\gamma = \sqrt{\frac{I_p}{2U_p}} \quad (4.13)$$

wobei  $I_p$  das Ionisationspotential ist, also hier die Austrittsarbeit, und  $U_p$  die ponderomotive Energie. Dabei handelt es sich um die mittlere kinetische Energie eines freien Elektrons im Laserfeld. Sie lässt sich ausdrücken als

$$U_p = \frac{1}{m} \left( \frac{eE}{2\omega} \right)^2 \quad (4.14)$$

$$= \frac{e^2}{4m\omega^2} E^2 \quad (4.15)$$

mit  $m$  und  $e$  der Masse bzw. Ladung des Elektrons,  $E$  der elektrischen Feldamplitude des Lichts und  $\omega$  seiner Kreisfrequenz. Das elektrische Feld kann aus der Lichtintensität  $I_L$  berechnet werden

$$I_L = \frac{1}{2} \varepsilon_0 c E^2 \quad \longrightarrow \quad E^2 = \frac{2I_L}{\varepsilon_0 c} \quad (4.16)$$

Hier ist  $\varepsilon_0$  die Dielektrizitätskonstante und  $c$  die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum. Bei einer Laserintensität von  $10^{11} \text{ W cm}^{-2} = 10^{15} \text{ W m}^{-2}$  ergibt sich (bei Vernachlässigung von Feldverstärkungseffekten) eine beachtliche elektrische Feldstärke von  $8,68 \cdot 10^8 \text{ V/m}$ . Sie ist vergleichbar oder sogar größer als das statische Feld durch die angelegte Biasspannung, kommt allerdings noch nicht in den Bereich von atomaren Feldern, wie z. B. im Wasserstoffatom:

$$E_H = \frac{e}{4\pi\varepsilon_0 a_0^2} = 5,15 \cdot 10^{11} \text{ V/m} \quad (4.17)$$

Hier ist  $a_0 = 0,529 \text{ \AA}$  der Bohrradius.

Ersetzt man in Gl. 4.13  $U_p$  durch den Ausdruck mit der Laserintensität, erhält man für den Keldysh-Parameter folgende Formel:

$$\gamma = \frac{\omega}{e} \left( \frac{I_p}{I_L} m \varepsilon_0 c \right)^{1/2} \quad (4.18)$$

$I_P$ [eV]	3	4	5	6	7	8	9
$\gamma$	15,9	18,3	20,5	22,5	24,3	25,9	27,5

**Tabelle 4.5.:** Einfluss des Ionisationspotentials  $I_P$ , also hier der Barrierenhöhe zum Vakuum, auf den Keldysh-Parameter  $\gamma$

$I_P$ [eV]	2	3	4	5
$\gamma(10^{15} \text{ W m}^{-2})$	13,0	15,9	18,3	20,5
$\gamma(10^{16} \text{ W m}^{-2})$	4,10	5,02	5,80	6,48
$\gamma(10^{17} \text{ W m}^{-2})$	1,30	1,59	1,83	2,05
$\gamma(10^{18} \text{ W m}^{-2})$	0,410	0,502	0,580	0,648

**Tabelle 4.6.:** Abhängigkeit des Keldysh-Parameters von der Laserintensität für verschiedene Austrittsarbeiten  $I_P$ . Der Wert  $\gamma \approx 1$  wird für Intensitäten von einigen  $10^{17} \text{ W m}^{-2}$  erreicht.

Eine Laserwellenlänge von 800 nm entspricht einer Kreisfrequenz  $\omega$  von  $2,36 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$ . Das Ionisationspotential wird mit 4 eV angenommen, also  $I_p = 6,4 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ . Die Laserintensität schließlich beträgt  $I_L = 10^{15} \text{ W m}^{-2}$ .

Damit ergibt sich für  $\gamma$  ein Wert von rund 18. Dies bedeutet also, dass das elektrische Feld des Laserlichts alleine, ohne die angelegte Spannung, hauptsächlich durch Multiphotonenabsorption zum Transport von Elektronen beiträgt und nicht durch Verformung der Potentialbarriere zu einem Feldemissionsstrom führt.

Wird an einen der hier untersuchten Kontakte eine Spannung von mehreren Volt angelegt, ergeben sich für die zwei Elektroden deutlich unterschiedliche Barrierenhöhen und somit auch Ionisationspotentiale. Dadurch verändert sich auch der Keldysh-Parameter. Tabelle 4.5 zeigt exemplarische Werte von  $\gamma$  für verschiedene Ionisationspotentiale  $I_P$ .

Darüberhinaus ist auch die Abhängigkeit des Keldysh-Parameters von der Laserintensität interessant. In Tabelle 4.6 ist für Intensitäten von  $10^{15}$  bis  $10^{18} \text{ W m}^{-2}$  und verschiedene Austrittsarbeiten  $\gamma$  berechnet. Die kritische Intensität, für die gilt  $\gamma \approx 1$ , bei der also der Übergang vom Multiphotonenprozess zur Feldionisation stattfindet, liegt, je nach Austrittsarbeit, zwischen  $1,7$  und  $4,2 \cdot 10^{17} \text{ W m}^{-2}$  und somit weit außerhalb des hier zugänglichen Bereichs.

Alternativ zur Diskussion des Keldysh-Parameters kann auch die ponderomotive Energie  $U_p$  allein betrachtet werden. Sie wächst linear mit der Laserintensität an. Für den hier betrachteten Fall einer Intensität von  $10^{15} \text{ W m}^{-2}$  bei einer Wellenlänge von 800 nm ergibt sich eine ponderomotive Energie von 6 meV. Dies ist um drei Größenordnungen kleiner als die Barrierenhöhe, somit ist kein nennenswerter Einfluss auf den Elektronentransport durch die Barriere zu erwarten. Damit die ponderomotive Energie in den Bereich der Barrierenhöhe kommt, also beispielsweise den Wert von 2 eV erreicht, muss die Intensität ca.  $3,3 \cdot 10^{17} \text{ W m}^{-2}$  betragen.

## 4.6. Zusammenfassung

Die Experimente zu lichtinduzierten Strömen in elektromigrierten Nanokontakten brachten folgende Ergebnisse: Die verwendeten, auf Glas als Substrat präparierten Kontakte ergaben nach der Elektromigration reproduzierbar schwach gekoppelte Kontakte mit Elektrodenabständen im Bereich von 30 nm, wie REM-Aufnahmen zeigen. Bei Kombination von Biasspannungen von einigen Volt und Beleuchtung mit ultrakurzen Laserpulsen mit Spitzenintensitäten von bis zu  $10^{11} \text{ W cm}^{-2}$  konnten lichtinduzierte Ströme im Bereich von 100 fA nachgewiesen werden.

Aus den Daten ließen sich mehrere Aussagen über die Kontaktparameter und die Ursache des Photostroms ableiten: Die Geometrie des Kontakts, also vor allem der Elektrodenabstand und der -krümmungsradius, lassen sich aus den Messdaten nicht sicher bestimmen, sondern nur auf gewisse Bereiche eingrenzen. So muss der Elektrodenabstand mindestens 6 bis 7 Å betragen, da sonst noch ein Strom ohne Beleuchtung messbar sein müsste. Durch ein REM-Bild kann der maximale Abstand zu 50 nm bestimmt werden. Der Krümmungsradius der Elektrodenspitze muss, um physikalisch sinnvoll zu sein, einige Nanometer betragen. Eine Obergrenze lässt sich nicht festlegen. Als weiterer Punkt wurden zwei Modelle untersucht, um die experimentelle Intensitäts- und Spannungsabhängigkeit des Photostroms zu reproduzieren. Die Betrachtung des Keldysh-Parameters ergab, dass bei den hier vorliegenden Anregungsbedingungen Multiphotonenprozesse deutlich gegenüber der quasistatischen Tunnelionisation dominieren. Auch wenn der Keldysh-Parameter von der Austrittsarbeit abhängt, ist er doch in jedem Fall größer als zehn. Für ein  $\gamma \approx 1$  wäre eine Laserintensität von einigen  $10^{17} \text{ W cm}^{-2}$  notwendig. Der Befund von Multiphotonenprozessen, der sich aus  $\gamma$  ergibt, ist verträglich mit einer kombinierten Multiphotonen-Photofeldemission, die durch die Fowler-Nordheim-Formel beschrieben wird. Ein entsprechendes Modell beschreibt die Messdaten (Verhältnis von Strömen bei verschiedenen Biasspannungen) relativ gut, allerdings sind dazu teilweise extreme Parameterwerte nötig.





## 5. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde der lichtinduzierte Ladungstransfer in Nanokontakten untersucht. Dabei wurden sowohl Tunnel- als auch Molekülkontakte eingesetzt. Zur Präparation der Tunnelkontakte standen zwei verschiedene Methoden zur Verfügung: mechanisch kontrollierte Bruchkontakte und elektromigrierte Nanokontakte. Die Bruchkontakttechnik bietet die Möglichkeit, den Abstand der Elektroden mit Sub-Å-Genauigkeit zu verändern, während die elektromigrierten Kontakte einen durch die Präparationsbedingungen fest vorgegebenen Abstand haben. Aus diesem Grund wurden die Molekülkontakte ebenfalls mit Hilfe von Bruchkontakten hergestellt. Bei den hier untersuchten Molekülen handelt es sich um Dithiole, die über eine Schwefel-Gold-Bindung an die Elektroden gebunden sind.

Die Beleuchtung erfolgte im Fall der Bruchkontakte mit ultrakurzen Laserpulsen bei 800 nm (Pulsdauer 50 fs, Repetitionsrate 80 MHz, Pulsenergie 0,25 nJ) und durch Frequenzverdopplung bei 400 nm. Durch Fokussierung auf einen Radius von ca. 100 µm wurden Spitzenintensitäten von  $10^7 \text{ W cm}^{-2}$  (800 nm) bzw.  $10^6 \text{ W cm}^{-2}$  (400 nm) erreicht. Einige Experimente wurden auch unter cw-Beleuchtung durchgeführt, bei der sich maximale Intensitäten von  $30 \text{ W cm}^{-2}$  ergeben.

Die Bruchkontakte (Tunnel- und Molekülkontakte) waren bis zu den auftretenden Maximalintensitäten von  $10^7 \text{ W cm}^{-2}$  stabil. Für alle untersuchten Tunnelkontakte konnte eine lichtinduzierte Stromkomponente von bis zu 1 nA nachgewiesen werden. Sie ist proportional zum jeweils fließenden mittleren DC-Strom und beträgt typischerweise einige Prozent davon. Dieser Strom wurde auf die thermische Ausdehnung der Elektroden auf Grund der dort durch Absorption deponierten Lichtenergie zurückgeführt. Aus der relativen Größe des lichtinduzierten Signals und einem Wert der Austrittsarbeit von Gold von ca. 4,7 eV ergibt sich eine Expansion jeder Elektrode um etwa 1 pm. Dies ist in guter Übereinstimmung mit einem einfachen thermischen Modell der freitragenden Elektroden.

Bei einigen Kontakten wurde noch eine weitere lichtinduzierte Stromkomponente in der Größenordnung einiger pA gefunden, die nicht von der angelegten Biasspannung abhängt, aber linear mit der Laserleistung zunimmt. Ein Modell, das diese Befunde erklärt, geht von einer asymmetrischen Anregung in den beiden Elektroden aus. Somit ergibt sich ein Nettostrom angeregter Elektronen in eine Richtung. Die dazugehörige gemessene Quanteneffizienz liegt nahe bei 1, was ein Indiz auf einen Beitrag von sekundären heißen Elektronen zum Strom ist. Diese haben zwar durch ihre geringere Energie eine kleinere Tunnelwahrscheinlichkeit als die primär durch Photonenabsorption angeregten Elektronen, aber gleichzeitig eine größere mittlere freie Weglänge, so dass Ladungsträger aus einem größeren Volumen zum Strom beitragen können. Desweiteren ist auch ein Einfluss eines Wasserfilms zwischen den Elektroden nicht auszuschließen, der durch eine Reduzierung der effektiven Barriere

renhöhe den Strom signifikant erhöhen könnte.

Auch bei den Molekülkontakten konnte eine lichtinduzierte Stromkomponente identifiziert werden, die linear von der Laserintensität abhängt. Sie wird, ähnlich wie im Fall der Tunnelkontakte, der thermisch verursachten Expansion der Elektroden zugeschrieben, allerdings ließ sich der genaue Prozess bisher noch nicht erklären. Es ist anzunehmen, dass die Zunahme der Elektrodenlänge durch eine Umordnung auf atomarer Längenskala in der vordersten Spitze der Goldelektrode kompensiert wird, da dies, wie in anderen Untersuchungen gezeigt wurde, der duktilste Bereich des gesamten Kontakts ist. Bisher ungeklärt bleibt jedoch, warum die lichtinduzierte Umordnung in diesen Experimenten immer eine Erhöhung der Leitfähigkeit zur Folge hatte, während eine Veränderung des Elektrodenabstandes über größere Distanzen (einige Å), wie sie hier ebenfalls durchgeführt wurde, sowohl zu einem größeren als auch zu einem kleineren Strom führen kann. Eventuell besteht ein systematischer Unterschied zwischen der periodischen lichtinduzierten Expansion der Elektroden und der kontinuierlichen Bewegung mit Hilfe eines Motors.

Diese Messungen, die den Elektrodenabstand um einige Å veränderten, lieferten weitere Indizien für die Komplexität der Molekülkontakte. So trat in manchen Fällen eine starke Korrelation zwischen Veränderungen des mittleren DC-Stroms und des lichtinduzierten Signals auf, was auf einen einzelnen Transportpfad für beide Signale hindeutet. Andererseits veränderten sich die beiden Ströme teilweise aber auch unabhängig voneinander, was nur durch mehrere parallele Transportkanäle im Kontakt erklärt werden kann, die jeweils unterschiedlich stark zu den beiden Signalen beitragen.

Zusätzlich zum thermisch verursachten lichtinduzierten Signal wurden, wie im Fall der Tunnelkontakte, biasspannungsunabhängige Ströme identifiziert. Sie sind in der gleichen Größenordnung wie in Tunnelkontakten und werden somit der gleichen Ursache zugeschrieben, nämlich einer asymmetrischen Anregung in den Metallelektroden, die zu einem Nettostrom in einer Richtung führt. Für Biasspannungen bis zu  $\pm 1$  V ist dieser Strombeitrag konstant, insbesondere zeigt er keine spektralen Variationen.

Im zweiten Teil der Arbeit wurden elektromigrierte Tunnelkontakte untersucht. Da diese Kontakte wahrscheinlich auf Grund von Entnetzung des Goldfilms während der Elektromigration einen sehr großen Elektrodenabstand in der Größenordnung von 30 nm aufwiesen, konnte nur bei Kombination von einer Biasspannung von mehreren Volt mit Femtosekundenbeleuchtung ein Strom im Bereich von 100 fA detektiert werden. Durch Verbesserung der Fokussierung im Vergleich zu den Experimenten an den Bruchkontakten wurden Spitzenintensitäten von  $10^{11}$  W cm<sup>-2</sup> erreicht. Die lichtinduzierten Tunnelströme zeigen eine quadratische Intensitätsabhängigkeit, was einem Zwei-Photonen-Prozess entspricht, sowie eine ebenfalls nichtlineare Spannungsabhängigkeit. Zur Beschreibung der Daten wurde das Modell einer Multiphotonen-Photofeldemission verwendet, das auf der Fowler-Nordheim-Formel für Feldemission basiert. Durch geeignete Wahl der Modellparameter (Elektrodenabstand, Krümmungsradius der Elektrodenspitze und Barrierenhöhe im Tunnelkontakt) war es möglich, die Spannungsabhängigkeit des lichtinduzierten Signals zu reproduzieren. Als Parameterwerte ergeben sich 3, 2 eV für die Barrierenhöhe, 1 nm für den Krümmungsradius und 10 nm für den Elektrodenabstand, wobei das Modell nur schwach von diesem Wert

---

abhängt. Da auf Grund des großen Elektrodenabstandes ohne Licht kein Tunnelstrom gemessen werden konnte, existierte keine Möglichkeit, die oben genannten Kontaktparameter unabhängig noch auf einem zweiten Weg zu bestimmen.

## Ausblick

Die im Rahmen dieser Arbeit identifizierten lichtinduzierten Ladungstransportphänomene bieten interessante Ansatzpunkte für zukünftige Experimente. Generell ist eine möglichst hohe Lichtintensität direkt am Ort des Kontakts wünschenswert, weil dadurch die im Kontakt deponierte thermische Energie verringert werden kann und zusätzlich nichtlineare Prozesse stärkeres Gewicht erlangen. Mit dem in Kapitel 4 beschriebenen Aufbau konnte dieses Ziel verwirklicht werden, so dass damit nun auch Bruchkontaktproben untersucht werden können.

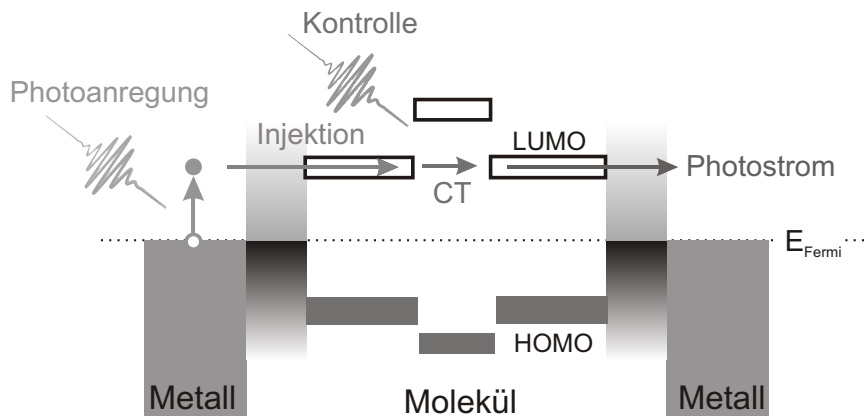
Die Technik der mechanisch kontrollierten Bruchkontakte führt auf Grund der freitragenden Elektroden immer zu einem lichtinduzierten Signal, das die Detektion anderer Stromkomponenten, z.B. eines biasspannungsunabhängigen Photostroms, zumindest erschwert. Als Alternative bieten sich Kontaktgeometrien an, bei denen die Elektroden fest am Substrat fixiert sind, so dass sie sich nicht ausdehnen können und zusätzlich die Wärmeenergie effizient abgeführt werden kann. Eine Möglichkeit sind dabei elektromigrierte Kontakte, die in der vorliegenden Arbeit bereits als Tunnelkontakte verwendet wurden. Allerdings ist dabei eine bessere Kontrolle des Kontaktbildungsprozesses (d.h. kleinere Elektrodenabstände) wünschenswert, damit zum Einen Tunnelkontakte mit verschieden starker Kopplung zwischen den Elektroden präpariert werden können und zum Anderen auch die Herstellung von Molekülkontakten mit dieser Methode möglich wird. Um eine Entnetzung des Goldfilms während der Elektromigration zu verhindern, sollte versucht werden, die Titan-Haftsicht durchgehend unter der gesamten Goldelektrode aufzubringen, was bisher nicht der Fall war. Außerdem könnte auch eine Kühlung der Probe während der Kontaktpräparation vielversprechend sein, wie sie von anderen Gruppen angewendet wird, s. z.B. [76]. Eine weitere Alternative zu den Bruchkontakten stellen elektrochemisch präparierte Proben dar [59], bei denen sich der Elektrodenabstand reversibel vergrößern und verkleinern lässt.

Auch für die Fragestellung der Photoanregung in Molekülkontakten ergeben sich Vorschläge für weitere Experimente. Neben der schon erwähnten Verringerung des störenden thermisch verursachten Signalbeitrags ist auch eine Erhöhung der am Molekül wirksamen elektrischen Feldstärke interessant. Außer durch die verbesserte Fokussierung kann dies auch durch schmalere Elektroden erreicht werden, die das Licht effizienter auf den eigentlichen Nanokontakt lenken. Um zusätzlich zu den elektronischen Anregungen in den Metallelektroden auch solche im Molekül selbst zu erhalten, müssen die verwendeten Moleküle (im Kontakt) bei den eingesetzten Wellenlängen optische Absorptionsresonanzen zeigen. Dies kann sowohl von Seiten der Lasertechnik (Variation der Wellenlänge durch z.B. Optisch Parametrischen Verstärker) als auch der präparativen Chemie angegangen werden.

Eine zusätzliche Kühlung der Kontakte auf tiefe Temperaturen (flüssiges Helium, s. [22])

sollte zu schärferen molekularen Energiezuständen führen, deren Signatur z.B. in Strom-Spannungskennlinien nachweisbar wären. Damit könnte der Einfluss von Beleuchtung auf verschiedene Transportkanäle im Molekül direkt identifiziert werden.

In einem passend aufgebauten Molekülkontakt, in dem durch starke Fokussierung eine sehr hohe elektrische Feldstärke erzeugt wird, bietet sich die Möglichkeit, durch phasen-geformte Laserpulse den Photostrom zu kontrollieren [8]. Abb. 5.1 zeigt ein Schema eines solchen Kontakts, in dem zuerst ein angeregtes Elektron aus der Metallelektrode in einen Molekülzustand injiziert wird. Die Kontrolle des Stroms erfolgt durch einen zweiten Laserpuls, der den Transport innerhalb des Moleküls beeinflusst. Theoretische Arbeiten lassen Ansätze einer solchen molekularen Optoelektronik sehr vielversprechend erscheinen [10, 82, 47].



**Abb. 5.1.:** Schematische Darstellung eines Metall-Molekül-Metall-Kontakts unter Beleuchtung mit ultrakurzen Laserpuls. In den Elektroden angeregte Elektronen werden in Molekülzustände injiziert. Eine zusätzliche Potentialbarriere innerhalb des Moleküls bietet die Möglichkeit, den Transport durch einen zweiten geformten Laserpuls nach den Methoden der kohärenten Kontrolle zu beeinflussen.

## 6. Conclusion and Outlook (English Version)

The goal of the present work was the investigation of light induced charge transfer in nano contacts. In this context, tunnel and molecular contacts were employed. Tunnel contacts were prepared by two different methods: the mechanically controlled break-junction technique (MCBJ) and the electromigration of nano junctions. The MCBJs make it possible to vary the distance of the electrodes with sub-Å precision while the gap width of the electromigrated contacts has a fixed value which is determined by the preparation conditions. Therefore the MCBJ technique has been used as well to assemble the molecular junctions. All molecules under investigation are dithiols that bind to the metallic electrode by a strong gold-sulfur bonding.

In the experiments with the MCBJs the contacts were illuminated with ultrashort laser pulses at 800 nm (pulse duration 50 fs, repetition rate 80 MHz, pulse energy 0.25 nJ) and its second harmonic at 400 nm. Focussing on a spot radius of approximately 100 μm resulted in peak intensities of  $10^7 \text{ W cm}^{-2}$  for 800 nm and  $10^6 \text{ W cm}^{-2}$  for 400 nm. Some of the experiments have also been performed under cw illumination with maximum intensities of  $30 \text{ W cm}^{-2}$ .

The MCBJs (tunnel and molecular junctions) were stable up to the maximum intensities of  $10^7 \text{ W cm}^{-2}$ . For all investigated tunnel junctions a light induced current of up to 1 nA could be detected. This current is proportional to the respective average DC current through the junction (caused by an applied bias voltage) and typically amounts to some percent of it. The light induced current component was attributed to a thermal expansion of the electrodes due to photon absorption. From its relative magnitude and the work function of gold of 4.7 eV an expansion of each electrode of about 1 pm could be deduced. This is in good agreement with a simple thermal model for the freestanding electrodes.

For some contacts an additional light induced current component in the range of some pA was identified. It is independent of the applied bias, but increases linearly with the laser power. A model that accounts for these findings is based on an asymmetric excitation in the two electrodes. Thus, a net current of excited electrons in one particular direction is generated. The corresponding measured quantum efficiency is approximately 1 indicating a significant contribution of secondary hot charge carriers to the current. These secondary carriers have a smaller tunnel probability than the primarily excited electrons because of their low excess energy but simultaneously a larger mean free path, *i.e.* electrons from a larger volume can contribute to the tunnel current. Furthermore, the influence of a

water film between the electrodes cannot be excluded which could enhance the current significantly by a reduction of the effective tunneling barrier.

Also, for the molecular contacts a light induced current component could be identified that depends linearly on the laser intensity. Like in the case of the tunnel contacts it is accounted for by the thermal expansion of the electrodes. However, it has not yet been possible to explain the precise mechanism. The increase of the electrode length is presumably compensated by a rearrangement on the atomic scale in the foremost part of the tip since this is the most ductile region of the whole contact. It still needs to be explained why in all cases this light induced rearrangement causes an increase of the junction conduction while a variation of the electrode separation over larger distances (some Å) can lead to both an increased and a reduced current. It is possible that the periodic light induced expansion of the electrodes and the continuous movement by a motor differ in a systematic way.

The measurements where the electrode separation is varied by some Å provide further evidence for the complexity of the molecular junctions. In some cases a strong correlation between changes in the average DC current and the light induced signal could be observed. This suggests a single transport path for the two signals. On the other hand the signals sometimes changed independently of each other. This can only be explained by several parallel transport channels in the contact that contribute differently to the two signals.

In addition to the thermally caused light induced signal also a bias independent current could be identified, like in the case of tunnel junctions. These currents are in the same order of magnitude as in tunnel contacts and are therefore attributed to the same origin, *i.e.* an asymmetric excitation in the metal electrodes that causes a net current in one direction. For bias voltages up to  $\pm 1$  V this current contribution is constant and in particular doesn't exhibit any spectral features.

In the second part of the present work electromigrated tunnel contacts were investigated. These junctions exhibited a very large electrode separation of around 30 nm which is probably caused by a dewetting of the gold film from the glass substrate. Therefore, only the combination of a bias voltage of some volts and illumination with femtosecond laser pulses yielded a detectable current in the range of 100 fA. By improving the focussing with respect to the MCBJ experiments peak intensities up to  $10^{11}$  W cm<sup>-2</sup> were reached. The light induced tunnel currents exhibit a quadratic intensity dependence that corresponds to a two-photon process. Moreover, the bias dependence is non-linear as well. For the description of the data a model of a multi-photon photo-field emission was used that is based on the Fowler-Nordheim equation of field emission. By a suitable choice of the model parameters (electrode separation, radius of curvature of the electrode tips and barrier height in the tunnel junction) it was possible to reproduce the bias dependence of the light-induced signal. The resulting parameter values were 3.2 eV for the barrier height, 1 nm for the radius of curvature, and 10 nm for the electrode separation, with a weak dependence of the result on this last parameter. Since no tunnel current could be detected because of the

---

large gap width it was not possible to determine the above mentioned contact parameters independently by a second measurement.

## Outlook

The light induced transport phenomena identified in this work offer interesting starting points for future experiments. Generally a high light intensity directly in the contact region is desirable because the thermal energy that is deposited in the contact can be reduced. Moreover non-linear processes become more important. With the optical setup used for the electromigrated contacts this goal could be achieved. In a next step also contacts prepared with MCBJs should be investigated with this setup.

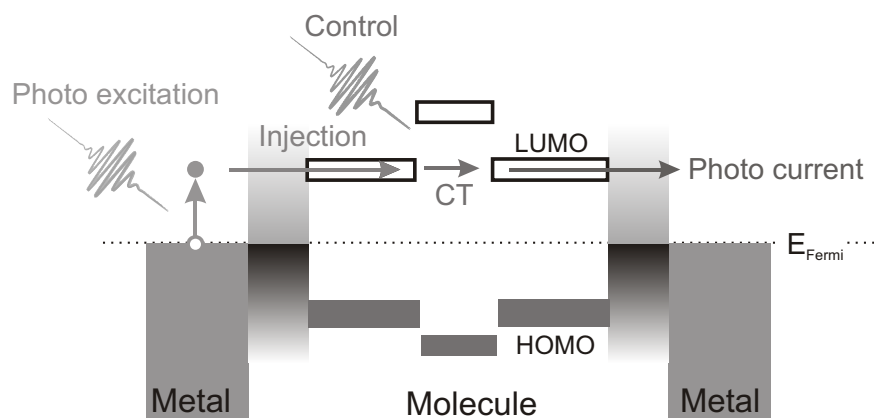
MCBJs with their freestanding electrodes always lead to a light induced signal that complicates the detection of other current components, *e.g.* a bias-independent current. Alternatively one could use contact geometries with electrodes that are fixed to the substrate. Thus, the electrodes cannot expand and the heat energy can be lead away more easily. One possibility for this geometry are electromigrated contacts that have been used in the present work for the preparation of tunnel contacts. However, in this case a better control of the process of contact formation is desirable with the goal of smaller gap widths. Then tunnel contacts with different coupling strengths between the electrodes could be prepared and it should also be possible to form molecular contacts. To avoid dewetting of the gold film during electromigration samples with a continuous titanium sticking layer under the gold electrodes should be prepared as in the works of other groups, *e.g.* [76]. A further alternative for the MCBJs are electrochemically prepared contacts [59] because with this technique the electrode separation can be increased or decreased reversibly.

There exist also proposals for future experiments concerning photo-excitation in molecular contacts. In addition to the already discussed reduction of the thermal artefact also an increase of the electric field strength at the position of the molecule itself is promising. This can not only be realised by the improved focussing, but also by narrower electrodes that guide the light more efficiently to the nano contact itself. In order to excite electrons not only in the metal electrodes but also in the molecule the molecules (bound in the contact) have to exhibit optical resonances for the used wavelengths. This goal can be achieved by variation of the excitation wavelength (*e.g.* by optical parametric amplification) or by selective chemical synthesis of suitable molecules.

An additional cooling of the contacts to low temperatures (liquid helium [22]) should result in sharper signatures from the molecular energy levels that could be visible in the current-to-voltage characteristics. Thus the effect of illumination on different transport paths in the molecule could be identified directly.

In a suitably designed molecular contact with a high electric field strength control of the photo-induced current should be possible by phase-shaped laser pulses [8]. Fig. 6.1 shows a schematic representation of such a contact. In a first step an electron that has been excited in one of the metal electrodes is injected into a molecular orbital. Then the intramolecular

transport can be controlled by a second laser pulse. Theoretical studies reveal promising perspectives for this combination of molecular and optoelectronics [10, 82, 47].



**Abb. 6.1.:** Schematic representation of a metal-molecule-metal contact under illumination with ultrashort laser pulses. Electrons that have been excited in the electrodes are injected into the molecule. An additional potential barrier in the molecule allows to control the transport by a second laser pulse using the technique of coherent control.



# A. Elektrisches Feld zwischen zwei Metallspitzen

Für die quantitative Beschreibung des lichtinduzierten Transports in elektromigrierten Nanokontakten war in Kapitel 4.5.2 die Kenntnis der elektrischen Feldstärke zwischen den beiden Metallelektroden notwendig. Das für die Berechnung verwendete Modell (dafür vielen Dank an Prof Dr. G. Reents) soll hier genauer vorgestellt werden.

Der Kontakt wird durch zwei sich gegenüberstehende Rotationshyperboloide modelliert, so dass sich die zwei maßgeblichen Parameter, Elektrodenabstand und Krümmungsradius, leicht variieren lassen. Zur Beschreibung der Geometrie ist dieses Koordinatensystem geeignet:

$$x = a\sqrt{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \cos \phi \quad (\text{A.1})$$

$$y = a\sqrt{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \sin \phi \quad (\text{A.2})$$

$$z = a\xi\eta \quad (\text{A.3})$$

wobei folgende Parameterwerte zulässig sind:

$$1 \leq \xi \leq \infty; \quad -1 \leq \eta \leq 1; \quad 0 \leq \phi \leq 2\pi \quad (\text{A.4})$$

Formt man die Definition der Koordinaten geeignet um, erhält man die Gleichung,

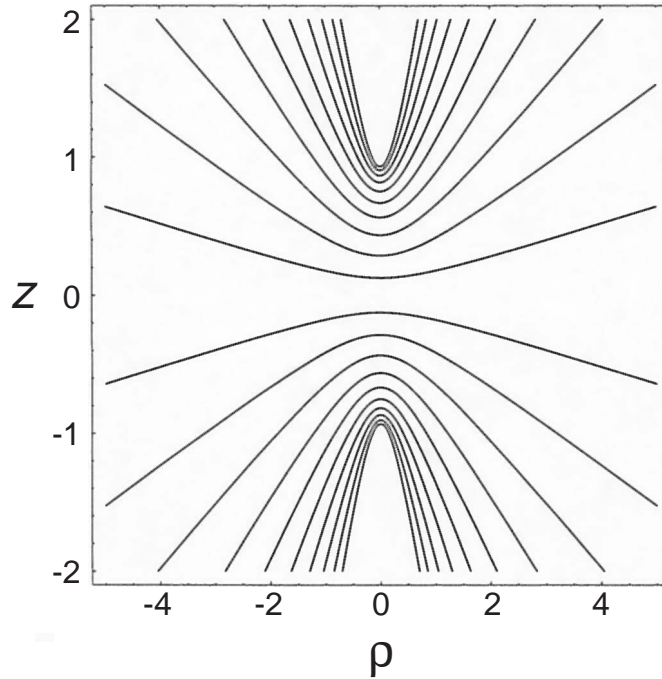
$$\frac{z^2}{a^2\eta^2} - \frac{x^2 + y^2}{a^2(1 - \eta^2)} = 1 \quad (\text{A.5})$$

die für  $\eta = \text{const.}$  rotationssymmetrische Hyperboloide beschreibt.

Um die elektrische Feldstärke zu erhalten, muss das Potential  $\phi$  aus der Poisson-Gleichung  $\Delta\phi = 0$  bestimmt werden. Aus der Form des Laplace-Operators in den vorliegenden hyperbolischen Koordinaten wird deutlich, dass das Potential sowohl von  $\xi$  als auch von  $\phi$  (wegen Rotationssymmetrie) unabhängig ist. Als Lösung ergibt sich

$$\phi(\xi, \eta, \phi) = A \ln \left[ \frac{1 + \eta}{1 - \eta} \right] \quad (\text{A.6})$$

Eine Rücktransformation in kartesische Koordinaten liefert



**Abb. A.1.:** Abhängigkeit des Potentials  $\phi$  von den Koordinaten  $z$  und  $\rho$ . Auf jeder Linie ist  $\eta$  konstant.

$$\phi(x, y, z) = A \ln \left[ \frac{1 + \frac{\sqrt{a^2 + x^2 + y^2 + z^2 - \sqrt{-4a^2 z^2 + (a^2 + x^2 + y^2 + z^2)^2}}}{a^2}}{\sqrt{2}}}{1 - \frac{\sqrt{a^2 + x^2 + y^2 + z^2 - \sqrt{-4a^2 z^2 + (a^2 + x^2 + y^2 + z^2)^2}}}{a^2}}{\sqrt{2}}} \right] \quad (\text{A.7})$$

Berücksichtigt man die Rotationssymmetrie um die Verbindungsachse der Metallspitzen, wird das Problem zweidimensional und es ergibt sich mit  $x^2 + y^2 = \rho$  sowie  $A, a = 1$ :

$$\phi(\rho, z) = \ln \left[ \frac{1 + \frac{\sqrt{1 + z^2 + \rho^2 - \sqrt{-4z^2 + (1 + z^2 + \rho^2)^2}}}{\sqrt{2}}}{1 - \frac{\sqrt{1 + z^2 + \rho^2 - \sqrt{-4z^2 + (1 + z^2 + \rho^2)^2}}}{\sqrt{2}}} \right] \quad (\text{A.8})$$

Abb. A.1 zeigt den Verlauf den Potentials in Abhängigkeit von  $\rho$  und  $z$  für verschiedene (konstante) Werte von  $\eta$ . Jedes  $\eta$  ergibt dabei eine Äquipotentiallinie. Da auch auf der Metalloberfläche das Potential konstant ist, kann durch die Wahl eines bestimmten  $\eta_0$  die Geometrie der Elektroden festgelegt werden.

Da die elektrische Feldstärke auf der Verbindungsachse der Elektroden gesucht ist, wird das Potential  $\phi(\rho, z)$  nach  $z$  abgeleitet, während  $x$  und  $y$  gegen Null gehen. Damit erhält man das Feld in Abhängigkeit von  $a, A$  und dem gewählten Wert  $\eta_0$ :

---


$$E(a, A, \eta_0) = \frac{2A}{a(1 - \eta_0^2)} \quad (\text{A.9})$$

Im letzten Schritt muss noch der Zusammenhang zwischen diesen drei Parametern und den experimentell zugänglichen Variablen Biasspannung  $U$ , Elektrodenabstand  $d$  und Krümmungsradius  $R$  bestimmt werden. Wie aus Abb. A.1 hervorgeht, ist der gesamte Potentialverlauf symmetrisch zur Achse  $z = 0$ . Aus diesem Grund ist die Biasspannung das Doppelte des Potentialwertes auf der Kurve mit  $\eta_0$ :

$$U = 2A \ln \left[ \frac{1 + \eta_0}{1 - \eta_0} \right] \quad (\text{A.10})$$

Zur Berechnung der beiden anderen Größen wird die Gleichung der Hyperbel aus Gl. A.1 nach  $z$  aufgelöst, wobei wieder gilt  $x^2 + y^2 = \rho^2$ .

$$z(\rho) = a\eta \sqrt{1 + \frac{\rho^2}{a^2(1 - \eta^2)}} \quad (\text{A.11})$$

Der Elektrodenabstand ist nun zweimal der Wert von  $z$  auf der Symmetrieachse:

$$d = 2z(0) = 2a\eta_0 \quad (\text{A.12})$$

Als dritte Größe fehlt nun noch der Krümmungsradius  $R$ . Allgemein ist der Krümmungsradius einer Kurve mit dem Bogenelement

$$ds = \sqrt{1 + \left( \frac{dy}{dx} \right)^2} dx \quad (\text{A.13})$$

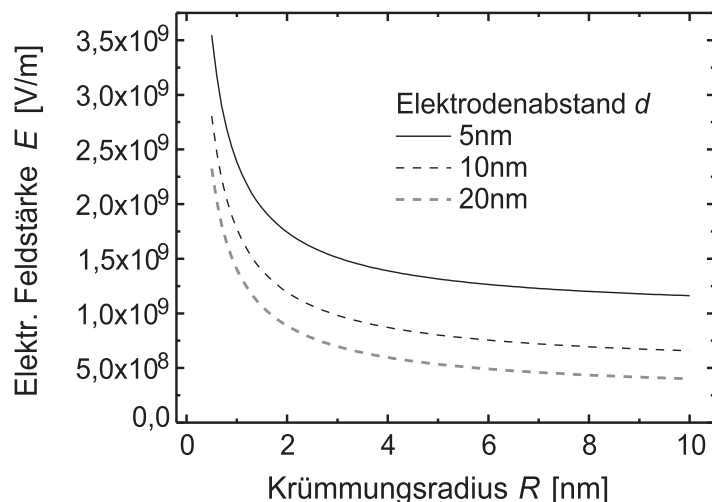
der Betrag des Kehrwerts der Krümmung  $K$  [83]

$$K = \frac{\frac{d^2y}{dx^2}}{\left[1 + \left(\frac{dy}{dx}\right)^2\right]^{3/2}} \quad \text{also} \quad R = \left| \frac{\left[1 + \left(\frac{dy}{dx}\right)^2\right]^{3/2}}{\frac{d^2y}{dx^2}} \right| \quad (\text{A.14})$$

Es müssen also die erste und zweite Ableitung des Ausdrucks  $z(\rho)$  (s. Gl. A.11) für  $\rho = 0$  gebildet werden. Mit diesen Ergebnissen

$$\left. \frac{dz}{d\rho} \right|_{\rho=0} = 0 \quad \text{und} \quad \left. \frac{d^2z}{d\rho^2} \right|_{\rho=0} = \frac{\eta}{a(1 - \eta^2)} \quad (\text{A.15})$$

erhält man schließlich für den Krümmungsradius der Elektrodenspitze



**Abb. A.2.:** Abhängigkeit der elektrischen Feldstärke an der Oberfläche eines Hyperboloids vom Krümmungsradius der Elektroden. Die Biasspannung beträgt dabei konstant  $U = 5$  V, der Elektrodenabstand  $d$  liegt zwischen 5 und 20 nm.

$$R = \frac{a(1 - \eta_0^2)}{\eta_0} \quad (\text{A.16})$$

Löst man die gerade gewonnenen Ausdrücke nach  $a$ ,  $A$  und  $\eta_0$  auf und setzt sie in die Gleichung für die elektrische Feldstärke Gl. A.9 ein, erhält man das Endergebnis

$$E(U, d, R) = \frac{\sqrt{d + 2RU}}{\sqrt{d}R \ln \left[ \frac{d+R+\sqrt{d}\sqrt{d+2R}}{R} \right]} \quad (\text{A.17})$$

Im Limes für  $R \rightarrow \infty$  ergibt sich der von flachen Elektroden bekannten Wert  $E = U/d$ . Abb. A.2 zeigt bei einer Spannung von 5 V für drei Elektrodenabstände zwischen 5 und  $d = 20$  nm den Verlauf der elektrischen Feldstärke bei Veränderung des Krümmungsradius. Der Grenzwert für große  $R$  liegt dabei zwischen  $1 \cdot 10^9$  und  $2,5 \cdot 10^8$  V/m.

## B. Veröffentlichungen

1. *Präparation von Alkanthiolmonolagen auf Gold und ihre Charakterisierung durch Oberflächenplasmonen-Spektroskopie*; S. Dantscher; Diplomarbeit, Universität Würzburg (2002)
2. *Photocurrents in Nanoscale Tunnel Junctions and Single-Molecule Contacts*; S. Dantscher, C. Kennerknecht, S. Schramm, W. Pfeiffer, J. U. Würfel, M. Elbing, M. Mayor, H. B. Weber; *Physical Review B* (submitted), (2005)
3. *Electron Dynamics in a Heterogeneous System: Thin Ag Films on Si(100)*; C. Kennerknecht, S. Dantscher, W. Pfeiffer, O. Autzen, C. Wesenberg, E. Hasselbrink; accepted by *Surface Science*
4. *Multi-Photon Photo-Field Emission in Electromigrated Nanojunctions*; S. Dantscher, D. Wolpert, J. U. Würfel, C. Kennerknecht, H. B. Weber, W. Pfeiffer; in preparation

Würzburg, 6. Februar 2006

Sandra Dantscher



# Literaturverzeichnis

- [1] R. P. SINHA und D.-P. HÄDER  
*UV-Induced DNA Damage and Repair: a Review*  
Photochemical and Photobiological Sciences **1** (4), 225–236 (2002)
- [2] G. H. BROWN  
*Photochromism*, Band III von *Techniques of Chemistry*  
Wiley - Interscience, New York (1971)
- [3] R. W. SCHOENLEIN, L. A. PETEANU, R. A. MATHIES und C. V. SHANK  
*The 1st Step in Vision - Femtosecond Isomerization of Rhodopsin*  
Science **254** (5030), 412–415 (1991)
- [4] S. WELTER, N. SALLUCE, P. BELSER, M. GROENEVELD und L. DE COLA  
*Photoinduced Electronic Energy Transfer in Modular, Conjugated, Dinuclear Ru(II)/Os(II) Complexes*  
Coordination Chemistry Reviews **249** (13-14), 1360–1371 (2005)
- [5] J. DEISENHOFER, O. EPP, K. MIKI, R. HUBER und H. MICHEL  
*Structure of the Protein Subunits in the Photosynthetic Reaction Centre of Rhodospseudomonas Viridis at 3 Å Resolution*  
Nature **318** (6047), 618–624 (1985)
- [6] P. BRUMER und M. SHAPIRO  
*Laser Control of Molecular Processes*  
Annual Reviews of Physical Chemistry **43**, 257–282 (1992)
- [7] A. PIERCE, M. A. DALEH und H. RABITZ  
*Optimal Control of Quantum-Mechanical Systems: Existence, Numerical Approximation and Applications*  
Physical Review A **37** (12), 4950–4964 (1988)
- [8] A. ASSION, T. BAUMERT, M. BERGT, T. BRIXNER, B. KIEFER, V. SEYFRIED, M. STREHLE und G. GERBER  
*Control of Chemical Reactions by Feedback-Optimized Phase-Shaped Femtosecond Laser Pulses*  
Science **282** (5390), 919–922 (1998)
- [9] F. GROSSMANN, T. DITTRICH, P. JUNG und P. HÄNGGI  
*Coherent Destruction of Tunneling*  
Physical Review Letters **67** (4), 516–519 (1991)

- [10] A. TIKHONOV, R. D. COALSON und Y. DAHNOVSKY  
*Calculating Electron Current in a Tight-Binding Model of a Field-Driven Molecular Wire: Application to Xylyl-Dithiol*  
Journal of Chemical Physics **117** (2), 567–580 (2002)
- [11] A. THON  
*Tunnelprozesse im intensiven Laserfeld*  
Dissertation, Universität Würzburg (2002)
- [12] D. DIESING, G. KRITZLER, M. STERMANN, D. NOLTING und A. OTTO  
*Metal/Insulator/Metal Junctions for Electrochemical Surface Science*  
Journal of Solid State Electrochemistry **7** (7), 389–415 (2003)
- [13] A. THON, M. MERSCHDORF, W. PFEIFFER, T. KLAMROTH, P. SAALFRANK und D. DIESING  
*Photon-Assisted Tunneling versus Tunneling of Excited Electrons in Metal-Insulator-Metal Junctions*  
Applied Physics A **78** (2), 189–199 (2004)
- [14] S. GRAFSTRÖM  
*Photoassisted Scanning Tunneling Microscopy*  
Journal of Applied Physics **91** (4), 1717–1753 (2002)
- [15] S. GRAFSTRÖM, P. SCHULLER, J. KOWALSKI und R. NEUMANN  
*Thermal Expansion of Scanning Tunneling Microscopy Tips under Laser Illumination*  
Journal of Applied Physics **83** (7), 3453–3460 (1998)
- [16] M. MERSCHDORF, W. PFEIFFER, A. THON und G. GERBER  
*Hot Electron Tunneling in Femtosecond Laser-Assisted Scanning Tunneling Microscopy*  
Applied Physics Letters **81** (2), 286–288 (2002)
- [17] H. HÖVEL, T. BECKER, A. BETTAC, B. REIHL, M. TSCHUDY und E. J. WILLIAMS  
*Controlled Cluster Condensation into Preformed Nanometer-Sized Pits*  
Journal of Applied Physics **81** (1), 154–158 (1997)
- [18] W. PFEIFFER, C. KENNERKNECHT und M. MERSCHDORF  
*Electron Dynamics in Supported Metal Nanoparticles: Relaxation and Charge Transfer Studied by Time-Resolved Photoemission*  
Applied Physics A **78** (7), 1011–1028 (2004)
- [19] M. MERSCHDORF, W. PFEIFFER, A. THON, S. VOLL und G. GERBER  
*Photoemission from Multiply Excited Surface Plasmons in Ag Nanoparticles*  
Applied Physics A **71** (5), 547–552 (2000)
- [20] J. M. VAN RUITENBEEK, A. ALVAREZ, I. PIÑEYRO, C. GRAHMANN, P. JOYEZ, M. H. DEVORET, D. ESTEVE und C. URBINA  
*Adjustable Nanofabricated Atomic Size Contacts*  
Review of Scientific Instruments **67** (1), 108–111 (1996)



- [21] J. REICHERT, R. OCHS, D. BECKMANN, H. B. WEBER, M. MAYOR und H. VON LÖHNEYSSEN  
*Driving Current through Single Organic Molecules*  
Physical Review Letters **88** (17), 176804 (2002)
- [22] J. REICHERT, H. B. WEBER, M. MAYOR und H. v. LÖHNEYSSEN  
*Low-Temperature Conductance Measurements on Single Molecules*  
Applied Physics Letters **82** (23), 4137–4139 (2003)
- [23] J. R. LLOYD  
*Electromigration in Thin Film Conductors*  
Semiconductor Science and Technology **12** (10), 1177–1185 (1997)
- [24] H. PARK, A. K. L. LIM, A. P. ALIVISATOS, J. PARK und P. L. MCEUEN  
*Fabrication of Metallic Electrodes with Nanometer Separation by Electromigration*  
Applied Physics Letters **75** (2), 301–303 (1999)
- [25] J. PARK, A. N. PASUPATHY, J. I. GOLDSMITH, C. CHANG, Y. YAISH, J. R. PETTA, M. RINKOSKI, J. P. SETHNA, H. D. ABRUÑA, P. L. MCEUEN und D. C. RALPH  
*Coulomb Blockade and the Kondo Effect in Single-Atom Transistors*  
Nature **417** (6890), 722–725 (2002)
- [26] J. G. SIMMONS  
*Generalized Formula for Electric Tunnel Effect between Similar Electrodes Separated by a Thin Insulating Film*  
Journal of Applied Physics **34** (6), 1793–1803 (1963)
- [27] R. WIESENDANGER  
*Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy - Methods and Applications*  
Cambridge University Press, Cambridge (1994)
- [28] N. W. ASHCROFT und N. D. MERMIN  
*Solid State Physics*  
W. B. Saunders Company, Philadelphia (1976)
- [29] H. C. MILLER  
*Values of Fowler-Nordheim Field Emission Functions:  $v(y)$ ,  $t(y)$ , and  $s(y)$*   
Journal of the Franklin Institute **282** (6), 382–388 (1966)
- [30] A. KNOLL  
*Aufbau und Charakterisierung eines UHV-tauglichen Rastertunnelmikroskops für Experimente mit Femtosekunden-Laserpulsen*  
Diplomarbeit, Universität Würzburg (1998)
- [31] D. NICOLAESCU  
*Physical Basis for Applying the Fowler-Nordheim  $J$ - $E$  Relationship to Experimental  $I$ - $V$  Data*  
Journal of Vacuum Science and Technology B **11** (2), 392–395 (1993)

- [32] M. LENZLINGER und E. H. SNOW  
*Fowler-Nordheim Tunneling into Thermally Grown SiO<sub>2</sub>*  
Journal of Applied Physics **40** (1), 278–283 (1969)
- [33] S. N. YALIRAKI, M. KEMP und M. A. RATNER  
*Conductance of Molecular Wires: Influence of Molecule-Electrode Binding*  
Journal of the American Chemical Society **121** (14), 3428–3434 (1999)
- [34] A. TIKHONOV, R. D. COALSON und Y. DAHNOVSKY  
*Calculating Electron Transport in a Tight Binding Model of a Field-Driven Molecular Wire: Floquet Theory Approach*  
Journal of Chemical Physics **116** (24), 10909–10920 (2002)
- [35] V. GERSTNER, A. THON und W. PFEIFFER  
*Thermal Effects in Pulsed Laser Assisted Scanning Tunneling Microscopy*  
Journal of Applied Physics **87** (5), 2574–2580 (2000)
- [36] O. TAKEUCHI, M. AOYAMA, R. OSHIMA, Y. OKADA, H. OIGAWA, N. SANO und H. SHIGEKAWA  
*Probing Subpicosecond Dynamics Using Pulsed Laser Combined Scanning Tunneling Microscopy*  
Applied Physics Letters **85** (15), 3268–3270 (2004)
- [37] T.-C. CHIANG  
*Photoemission Linewidths Narrower than the Quasiparticle Inverse Lifetime*  
Chemical Physics **251** (1-3), 133–140 (2000)
- [38] J. J. QUINN  
*Range of Excited Electrons in Metals*  
Physical Review **126** (4), 1453–1457 (1962)
- [39] A. ZANGWILL  
*Physics at Surfaces*  
Cambridge University Press, Cambridge (1988)
- [40] J. WERSCHNIK und E. K. U. GROSS  
*Tailoring Laser Pulses with Spectral and Fluence Constraints Using Optimal Control Theory*  
Journal of Optics B: Quantum and Semiclassical Optics **7** (10), S300–S312 (2005)
- [41] Y. GAO und R. REIFENBERGER  
*Band-Structure Effects in Photofield Emission*  
Physical Review B **35** (13), 6627–6636 (1987)
- [42] I. URDANETA, A. KELLER, O. ATABEK und V. MUJICA  
*A Simple Model for Laser-Electrode Interaction and Its Role in Photo-Assisted Electron Transport Processes in Molecular Interfaces*  
Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics **38** (21), 3779–3794 (2005)

- [43] M. J. HAGMANN  
*Simulations of Laser-Assisted Field Emission within the Local Density Approximation of Kohn-Sham Density-Functional Theory*  
International Journal of Quantum Chemistry **65** (5), 857–865 (1997)
- [44] M. GRANDBOIS, M. BEYER, M. RIEF, H. CLAUSEN-SCHAUMANN und H. E. GAUB  
*How Strong is a Covalent Bond?*  
Science **283** (5408), 1727–1730 (1999)
- [45] D. KRÜGER, H. FUCHS, R. ROUSSEAU, D. MARX und M. PARRINELLO  
*Pulling Monoatomic Gold Wires with Single Molecules: An Ab Initio Simulation*  
Physical Review Letters **89** (18), 186402 (2002)
- [46] H. B. WEBER, J. REICHERT, F. WEIGEND, R. OCHS, D. BECKMANN, M. MAYOR, R. AHLRICHS und H. V. LÖHNEYSSEN  
*Electronic Transport through Single Conjugated Molecules*  
Chemical Physics **281** (2-3), 113–125 (2002)
- [47] A. KELLER, O. ATABEK, M. RATNER und V. MUJICA  
*Laser-Assisted Conductance of Molecular Wires*  
Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics **35** (24), 4981–4988 (2002)
- [48] S. KOHLER, J. LEHMANN und P. HÄNGGI  
*Controlling Currents through Molecular Wires*  
Superlattices and Microstructures **34** (3-6), 419–427 (2003)
- [49] K. A. PRONIN und A. D. BANDRAUK  
*Coherent Control of Electric Currents in Superlattices and Molecular Wires: Effect of Relaxation*  
Physical Review B **69** (19), 195308 (2004)
- [50] J. T. YORK und Y. DAHNOVSKY  
*The Transfer of an Electron Driven by Laser in Electronic Molecular Devices*  
Journal of Physical Chemistry B **105** (35), 8278–8280 (2001)
- [51] J. U. WÜRFEL  
*Molecular Break Junctions: Distance Calibration, Discrete Conductance, and Interaction with Light*  
Dissertation, Universität Karlsruhe, FZKA-Berichte, FZKA-7164;  
<http://bibliothek.fzk.de/zb/berichte/FZKA7164.pdf> (2005)
- [52] R. M. METZGER, T. XU und I. R. PETERSON  
*Electrical Rectification by a Monolayer of Hexadecylquinolinium Tricyanoquinodimethanide Measured between Macroscopic Gold Electrodes*  
Journal of Physical Chemistry B **105** (30), 7280–7290 (2001)

- [53] W. JIANG, N. B. ZHITENEV, Z. BAO, H. MENG, D. ABUSCH-MAGDER, D. TENNANT und E. GARFUNKEL  
*Structure and Bonding Issues at the Interface between Gold and Self-Assembled Conjugated Dithiol Monolayers*  
Langmuir **21** (19), 8751–8757 (2005)
- [54] R. E. HOLMLIN, R. HAAG, M. L. CHABINYC, R. F. ISMAGILOV, A. E. COHEN, A. TERFORT, M. A. RAMPI und G. M. WHITESIDES  
*Electron Transport through Thin Organic Films in Metal-Insulator-Metal Junctions Based on Self-Assembled Monolayers*  
Journal of the American Chemical Society **123** (21), 5075–5085 (2001)
- [55] L. A. BUMM, J. J. ARNOLD, T. D. DUNBAR, D. L. ALLARA und P. S. WEISS  
*Electron Transfer through Organic Molecules*  
Journal of Physical Chemistry B **103** (38), 8122–8127 (1999)
- [56] X. D. CUI, X. ZARATE, J. TOMFOHR, O. F. SANKEY, A. PRIMAK, A. L. MOORE, T. A. MOORE, D. GUST, G. HARRIS und S. M. LINDSAY  
*Making Electrical Contacts to Molecular Monolayers*  
Nanotechnology **13** (1), 5–14 (2002)
- [57] X. D. CUI, A. PRIMAK, X. ZARATE, J. TOMFOHR, O. F. SANKEY, A. L. MOORE, T. A. MOORE, D. GUST, G. HARRIS und S. M. LINDSAY  
*Reproducible Measurement of Single-Molecule Conductivity*  
Science **294** (5542), 571–574 (2001)
- [58] M. DOROGI, J. GOMEZ, R. OSIFCHIN, R. P. ANDRES und R. REIFENBERGER  
*Room-Temperature Coulomb Blockade from a Self-Assembled Molecular Nanostructure*  
Physical Review B **52** (12), 9071–9077 (1995)
- [59] X. L. LI, H. X. HE, B. Q. XU, X. Y. XIAO, L. A. NAGAHARA, I. AMLANI, R. TSUI und N. J. TAO  
*Measurement of Electron Transport Properties of Molecular Junctions Fabricated by Electrochemical and Mechanical Methods*  
Surface Science **573** (1), 1–10 (2004)
- [60] P. J. KUEKES, D. R. STEWART und R. S. WILLIAMS  
*The Crossbar Latch: Logic Value Storage, Restoration, and Inversion in Crossbar Circuits*  
Journal of Applied Physics **97** (3), 034301 (2005)
- [61] N. B. ZHITENEV, H. MENG und Z. BAO  
*Conductance of Small Molecular Junctions*  
Physical Review Letters **88** (22), 226801 (2002)
- [62] Y. V. KERVENNIC, D. VANMAEKELBERGH, L. P. KOUWENHOVEN und H. S. J. VAN DER ZANT  
*Planar Nanocontacts with Atomically Controlled Separation*  
Applied Physics Letters **83** (18), 3782–3784 (2003)

- [63] J. MORELAND und J. W. EKIN  
*Electron Tunneling Experiments Using Nb-Sn "Break" Junctions*  
Journal of Applied Physics **58** (10), 3888–3895 (1985)
- [64] S. K. NIELSEN, Y. NOAT, M. BRANDBYGE, R. H. M. SMIT, K. HANSEN, L. Y. CHEN, A. I. YANSON, F. BESENBACHER und J. M. VAN RUITENBEEK  
*Conductance of Single-Atom Platinum Contacts: Voltage Dependence of the Conductance Histogram*  
Physical Review B **67** (24), 245411 (2003)
- [65] A. I. MARES, A. F. OTTE, L. G. SOUKIASSIAN, R. H. M. SMIT und J. M. VAN RUITENBEEK  
*Observation of Electronic and Atomic Shell Effects in Gold Nanowires*  
Physical Review B **70** (7), 073401 (2004)
- [66] R. H. M. SMIT, Y. NOAT, C. UNTIEDT, N. D. LANG, M. C. VAN HEMERT und J. M. VAN RUITENBEEK  
*Measurement of the Conductance of a Hydrogen Molecule*  
Nature **419** (6910), 906–909 (2002)
- [67] M. A. REED, C. ZHOU, C. J. MULLER, T. P. BURGIN und J. M. TOUR  
*Conductance of a Molecular Junction*  
Science **278** (5336), 252–254 (1997)
- [68] C. KERGUERIS, J.-P. BOURGOIN, S. PALACIN, D. ESTEVE, C. URBINA, M. MAGOGA und C. JOACHIM  
*Electron Transport through a Metal-Molecule-Metal Junction*  
Physical Review B **59** (19), 12505–12513 (1999)
- [69] T. BÖHLER, J. GREBING, A. MAYER-GINDNER, H. VON LÖHNEYSSEN und E. SCHEER  
*Mechanically Controllable Break-Junctions for Use as Electrodes for Molecular Electronics*  
Nanotechnology **15** (7), S465–S471 (2004)
- [70] M. ELBING  
*Functional Molecular Building Blocks*  
Dissertation, Universität Karlsruhe, FZKA-Berichte, FZKA-7102;  
<http://bibliothek.fzk.de/zb/berichte/FZKA7102.pdf> (2005)
- [71] M. ELBING, R. OCHS, M. KOENTOPP, M. FISCHER, C. VON HÄNISCH, F. WEIGEND, F. EVERS, H. B. WEBER und M. MAYOR  
*A Single-Molecule Diode*  
Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA **102** (25), 8815–8820 (2005)
- [72] M. MERSCHDORF  
*Femtodynamics in Nanoparticles: The Short Lives of Excited Electrons in Silver*  
Dissertation, Universität Würzburg (2002)
- [73] Y. SUN, H. MORTENSEN, S. SCHÄR, A.-S. LUCIER, Y. MIYAHARA und P. GRÜTTER  
*From Tunneling to Point Contact: Correlation between Forces and Current*  
Physical Review B **71** (19), 193407 (2005)

- [74] L. OLESEN, M. BRANDBYGE, M. R. SØRENSEN, K. W. JACOBSEN, E. LÆGSGAARD, I. STENSGAARD und F. BESENBACHER  
*Apparent Barrier Height in Scanning Tunneling Microscopy Revisited*  
Physical Review Letters **76** (9), 1485–1488 (1996)
- [75] A. NITZAN  
*Electron Transmission through Molecules and Molecular Interfaces*  
Annual Reviews in Physical Chemistry **52**, 681–750 (2001)
- [76] R. SORDAN, K. BALASUBRAMANIAN, M. BURGHARD und K. KERN  
*Coulomb Blockade Phenomena in Electromigration Break Junctions*  
Applied Physics Letters **87** (1), 013106 (2005)
- [77] M. F. LAMBERT, M. F. GOFFMAN, J. P. BOURGOIN und P. HESTO  
*Fabrication and Characterization of sub-3nm Gaps for Single-Cluster and Single-Molecule Experiments*  
Nanotechnology **14** (7), 772–777 (2003)
- [78] D. WOLPERT  
*Optische Spektroskopie an Nanokontakten*  
Diplomarbeit, Universität Würzburg (2004)
- [79] P. J. DE PABLO, A. ASENJO, J. COLCHERO, P. A. SERENA, J. GÓMEZ-HERRERO und A. M. BARÓ  
*In situ Observation of Electromigration in Micrometre-Sized Gold Stripes by Scanning Force Microscopy*  
Surface and Interface Analysis **30** (1), 278–282 (2000)
- [80] M. AUSTIN und S. Y. CHOU  
*Fabrication of Nanocontacts for Molecular Devices Using Nanoimprint Lithography*  
Journal of Vacuum Science and Technology B **20** (2), 665–667 (2002)
- [81] L. V. KELDYSH  
*Ionization in the Field of a Strong Electromagnetic Wave*  
Soviet Physics JETP **20**, 1307–1314 (1965)
- [82] S. KOHLER, J. LEHMANN und P. HÄNGGI  
*Driven Quantum Transport on the Nanoscale*  
Physics Reports **406** (6), 379–443 (2005)
- [83] I. N. BRONSTEIN, K. A. SEMENDJAJEW, G. MUSIOL und H. MÜHLIG  
*Taschenbuch der Mathematik*  
Verlag Harry Deutsch, Thun und Frankfurt am Main (1997)

# Danke!

möchte ich allen sagen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.  
Im Detail: Ich danke...

- Prof. Dr. Gustav Gerber für die freundliche Aufnahme an seinem Lehrstuhl
- meinem Betreuer PD Dr. Walter Pfeiffer für das spannende Thema, die gute Betreuung, anregende Diskussionen und viele Ideen, Alternativvorschläge und Zukunftspläne
- Prof. Dr. Georg Reents für die Lösung des Potentialproblems zwischen spitzen Metallelektroden

Unseren Kooperationspartnern in Karlsruhe:

- Prof. Dr. Heiko B. Weber für das gemeinsame Projekt und viele Diskussionen über das Verhalten eines Molekülkontakts unter Beleuchtung
- Dr. Jan U. Würfel für die Herstellung der Proben (Bruchkontakte und Elektromigrationschips), viele lange Abende im Labor hier in Würzburg und regen Informationsaustausch bei der Auswertung der Daten. Insgesamt also für eine tolle Zusammenarbeit.
- Dr. Mark Elbing und Prof. Dr. Marcel Mayor, den Chemikern, für die Synthese der untersuchten Moleküle

Der AG Pfeiffer, die leider stetig geschrumpft ist:

- Johannes Schneider und Christian Tutsch für interessante Überlegungen zur Natur von Plasmonen
- Daniel Wolpert für seine Messungen an den elektromigrierten Kontakten und die ausführliche Einweisung in den von ihm konstruierten Messaufbau
- Sven Schramm für viele erfolgreiche Basteleien im Labor und auch außerhalb
- Claudia Schramm für die gute Pflege des Lasers, routiniertes Probentransferieren und - besonders während des letzten Jahres - für die gute Zusammenarbeit innerhalb unserer Mini-Arbeitsgruppe
- meinen Projektpraktikantinnen und -praktikanten (in chronologischer Reihenfolge) Andreas Maier, Irene Zilker, Tina Graber, Thomas Schutzmeier und Ulrike Selig, die alle mit großem Eifer, guten Ideen und kritischen Fragen frischen Wind ins Labor gebracht haben

Den übrigen Mitgliedern des Lehrstuhls EP1:

- allen Computerfachleuten, die unser Netzwerk in den vergangenen Jahren am Laufen gehalten haben

- den "Damen" Helga Schwark, Moni Seifer und Diep Phan für die prompte Beseitigung (fast) aller Probleme und auch für ein kleines Schwätzchen ab und zu
- und natürlich auch allen anderen für das gute Arbeitsklima und immer wieder viel Spaß

Außerdem:

- den Mitarbeitern der Mechanik- und Elektronikwerkstatt für die Erledigung auch kniffliger Aufträge und besonders für schnelle und unkomplizierte Hilfe in akuten Notfällen

Und zu guter Letzt:

- meiner Mutter Wiltrud Dantscher für die Geduld und das Interesse, das sie mir während meiner Schulzeit und des Studiums entgegengebracht hat, auch wenn ihr die physikalischen Labore immer noch etwas suspekt sind
- meinem Freund Christian Dietl für die physikalischen Diskussionen, das Korrekturlesen dieser Arbeit und neue Motivation, wann immer es nötig war



# Ehrenwörtliche Erklärung

gemäß § 5 Abs. 2, Ziff. 2 und 5 der  
Promotionsordnung der  
Fakultät für Physik und Astronomie der  
Universität Würzburg

Hiermit erkläre ich ehrenwörtlich, dass ich die Dissertation selbständig und ohne Hilfe eines Promotionsberaters angefertigt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Die Dissertation wurde bisher weder vollständig noch teilweise einer anderen Hochschule mit dem Ziel, einen akademischen Grad zu erwerben, vorgelegt.

Würzburg, 6. Februar 2006

Sandra Dantscher



# Lebenslauf

## Persönliche Daten

Name: Sandra Franziska Dantscher  
Wohnort: Wittelsbacherstr. 8, 97074 Würzburg  
geboren am: 16. März 1978 in Würzburg  
Staatsangehörigkeit: deutsch  
Familienstand: ledig

## Schulbildung

1984 – 1988 Pleicher Grundschule Würzburg  
1988 – 1995 Städt. Mozart-Gymnasium Würzburg  
1995 – 1997 Städt. Schönborn-Gymnasium Würzburg  
Mai 1997 Allgemeine Hochschulreife (Note: 1,0)

## Studium der Physik

11/97 – 07/99 Grundstudium an der Bayerischen Julius-Maximilians-Universität Würzburg  
10/99 Vordiplom  
11/99 – 07/01 Hauptstudium an der Universität Würzburg  
09/01 – 09/02 Diplomarbeit am Lehrstuhl für Exp. Physik 1  
09/02 Abschluss als Diplom-Physikerin (Note: sehr gut)  
  
11/02 – 02/06 Promotion am Lehrstuhl für Exp. Physik 1

Würzburg, 6. Februar 2006

Sandra Dantscher