

# Fluoreszenzdetektiertes Schalten im optischen Nahfeld

Von der Fakultät Mathematik und Physik der Universität Stuttgart  
zur Erlangung der Würde eines Doktors der  
Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von

Mark Heilig

aus Mutlangen

Hauptberichter: Prof. Dr. Jörg Wrachtrup  
Mitberichter: Prof. Dr. Peter Michler  
Prüfungsvorsitzende: Prof. Dr. Maria Daghofer

Tag der mündlichen Prüfung: 22.03.2018

3. Physikalisches Institut der Universität Stuttgart

2018



*für Corina*



## **Herzlichen Dank ...**

... allen die mich während meiner Arbeit an dieser Dissertation begleitet und unterstützt haben.  
Nur durch ihre Unterstützung war diese Arbeit überhaupt für mich zu leisten.

# Abstract

In this thesis, a new approach towards high-density optical memories based on densely packed, photochromic nanostructures (Dots) is reviewed and refined. To detect the densely packed fulgide-nanostructures spaced beyond the diffraction limit of light, a special multipurpose scanning-microscopy-system (confocal, AFM, SNOM) was defined and set up. Etched glass-fiber-tips are used as probes.

The properties of the used fulgide-molecules regarding fluorescence emission are determined. Correlation between confirmation of the molecule and fluorescence-emission is proved. Switching experiments on randomly structured Fulgide-dots show the basic eglibility of the concept.

Experiments on reversible programmed recording, reading and deletion of information in regularly arranged Dots prove the memory-concept. Using small hexagonally dense packed fulgide-dots (spacing  $0.100\ \mu\text{m}$ ) a memory density of  $173\ \text{Gbit}/\text{in}^2$  is achieved. Due to the dense packaging overlaying effects show up in the SNOM-images. These effects are analyzed and explained with simulation-techniques using FEM.

Local emitting light-sources are discussed as alternatives to etched-fiber-probes in SNOM-mode. A nitrogen-vacancy-defect-center in a nano diamond can serve as a localized emitter. The interaction of the emitter and a gold-cluster is analyzed by simulation using FEM and proved by experiment.

optical memory, nearfield, fluorescence, SNOM, fulgide, nanostructure, simulation, FEM

# Zusammenfassung

In dieser Abhandlung wird ein neuer Ansatz für hochdichte optische Speichersysteme auf Basis isolierter, dicht gepackter, photochromer Nanostrukturen (Dots) überprüft und weiterentwickelt. Zum Nachweis der dicht gepackten Fulgid-Nanostrukturen mit Strukturabständen weit unterhalb des Beugungslimits über deren Fluoreszenzemission wurde ein multifunktionales Raster-Mikroskopiesystem (Konfokal, AFM, SNOM) entwickelt und aufgebaut. Als Sonde werden geätzte Glasfaserspitzen verwendet.

Die Fluoreszenzeigenschaften der verwendeten Fulgide bei Raumtemperatur werden bestimmt. Die Korrelation zwischen Schaltzustand und Fluoreszenzemission des C-Isomer der Fulgide wird nachgewiesen. Schaltexperimente an unregelmäßig strukturierten Fulgidschichten zeigen die prinzipielle Eignung des Konzepts. An regelmäßig angeordneten Strukturen werde in programmgesteuerten Speicherversuchen Informationen reversibel in die einzelnen Speicherzellen geschrieben, gelesen und gelöscht. Für kleinste Fulgid-Strukturen in hexagonaler Anordnung mit einem Strukturabstand von  $0.100\ \mu\text{m}$  ergibt sich eine Speicherdichte von  $173\ \text{Gbit}/\text{in}^2$ . Aufgrund der Anordnung treten in hochauflösenden SNOM-Messungen Überlagerungseffekte auf. Diese werden mit Hilfe der FEM in der Simulation untersucht, analysiert und erklärt.

Eine Alternative zu Apertur-Sitzen im SNOM stellen lokal emittierende Lichtquellen dar. Ein Nanodiamant mit Stickstoff-Defekt-Zelle eignet sich als Emitter. Die Wechselwirkung mit einer Gold-Struktur wird in der FEM simuliert und experimentell bestätigt.

optischer Speicher, Nahfeld, Fluoreszenz, SNOM, Fulgid, Nanostruktur, Simulation, FEM





# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Speicherkonzept</b>	<b>3</b>
2.1	Konventionelle optische Speicher . . . . .	3
2.2	Photochrome optische Speicher . . . . .	4
2.2.1	Kriterien für photochrome optische Speicher . . . . .	4
2.2.2	Eignung photochromer Fulgide . . . . .	5
2.3	Konfigurationen optischer Speicher . . . . .	6
2.4	Nanostrukturierte optische Speicher . . . . .	6
<b>3</b>	<b>Kenntnisstand</b>	<b>9</b>
3.1	Grenzen der konventionellen Mikroskopie . . . . .	9
3.2	Raster-Mikroskopie . . . . .	11
3.2.1	Rasterelektronenmikroskopie . . . . .	12
3.2.2	Rastertunnelmikroskopie . . . . .	12
3.2.3	Raster-Kraft-Mikroskopie . . . . .	13
3.3	Konfokalmikroskopie . . . . .	14
3.3.1	Historie . . . . .	14
3.3.2	Aufbau . . . . .	14
3.3.3	Konfokal-Prinzip . . . . .	16
3.4	Optisches Nahfeldmikroskop . . . . .	16
3.4.1	Nahfeld-Optik . . . . .	16
3.4.2	Historie . . . . .	17
3.4.3	SNOM-Varianten . . . . .	19
3.4.4	Ausbreitung von optischen Nahfeldern . . . . .	20
3.4.5	Detektion von Nahfeldinformationen im Fernfeld . . . . .	21
3.4.6	Nahfeldsonden . . . . .	22
<b>4</b>	<b>Apparatur</b>	<b>27</b>
4.1	Multifunktionales Rastersondenmikroskop . . . . .	27
4.1.1	Mechanik . . . . .	28
4.1.2	Rasterkraftsensor . . . . .	29
4.1.3	Elektronik . . . . .	34

4.1.4	Erzeugung der Rasterbewegung	41
4.1.5	Annäherung der Spitze	43
4.1.6	Optik	44
4.2	SNOM-Sonden	51
4.2.1	Herstellung der Glasfaserspitzen	51
4.2.2	Beschichtung der Glasfaserspitzen	54
4.2.3	Öffnen der Spitzen	55
4.3	Spektroskopie-Verfahren	58
4.3.1	Absorptions-Spektroskopie	59
4.3.2	CW-Fluoreszenz-Spektroskopie	59
4.3.3	Zeitaufgelöste Fluoreszenz-Spektroskopie (TCSPC)	60
<b>5</b>	<b>Eigenschaften dünner DIP-Schichten</b>	<b>63</b>
5.1	Materialeigenschaften	64
5.2	Morphologie dünner Schichten	64
5.3	Spektroskopie	66
5.3.1	Temperaturabhängige CW-Fluoreszenz	66
5.3.2	Temperaturabhängige zeitaufgelöste Fluoreszenz	68
5.3.3	Komponentenanalyse	68
5.3.4	Energieniveauschema	70
5.4	Zusammenfassung	72
<b>6</b>	<b>Photochrome Materialien</b>	<b>73</b>
6.1	Photochromie	73
6.1.1	Definition	73
6.1.2	Klassifikation	74
6.2	Photochrome Fulgide	75
6.2.1	Photoreaktion	76
6.2.2	Absorption	78
6.2.3	Abhängigkeit von der Umgebung	78
6.2.4	Fluoreszenz	79
6.3	Verwendete Fulgide	83
6.3.1	Furyl-Fulgid (F-F)	83
6.3.2	Phenyl-Thiophen-Fulgid (Ph-T-F)	84
6.3.3	Furyl-Adamatylden-Fulgid (F-Ad-F)	85
6.3.4	Furyl-Dicyclopropyl-Fulgid (F-DCP-F)	86
6.3.5	Binaphtol Condensed Indolyl-Fulgid (BN-iF)	87
6.4	Fluoreszenzemission ausgewählter Fulgide	88
6.4.1	Fluoreszenzemission von F-F	89
6.4.2	Fluoreszenzemission von F-Ad-F	92
6.4.3	Fluoreszenzemission von BN-iF	96

6.4.4	Fluoreszenzemission von <b>F-DCP-F</b> . . . . .	98
6.4.5	Fluoreszenzemission von <b>Ph-T-F</b> . . . . .	100
6.5	Herstellung der Proben . . . . .	102
<b>7</b>	<b>Experimente und Ergebnisse</b>	<b>107</b>
7.1	Auflösungsvermögen und Empfindlichkeit . . . . .	107
7.1.1	Auflösungsvermögen im konfokalen Mikroskop . . . . .	107
7.1.2	Empfindlichkeit im konfokalen Mikroskop . . . . .	109
7.1.3	Topographie und Strukturauflösung des Rasterkraftmikroskop (AFM) . . . . .	110
7.1.4	Auflösung im optische Nahfeldmikroskop (SNOM) . . . . .	116
7.2	Untersuchung strukturierter Fulgidschichten . . . . .	121
7.2.1	unregelmässig strukturierter Film . . . . .	121
7.2.2	Korrelation Materialmenge und Fluoreszenz . . . . .	123
7.2.3	Fluoreszenz detektiert Schaltzustand . . . . .	125
7.2.4	Vergleich von Absorptions- und Fluoreszenz-SNOM . . . . .	129
7.3	Lokales Schalten in unstrukturierter Fulgid-Polymer-Schicht . . . . .	131
7.3.1	Proben . . . . .	131
7.3.2	Speichern . . . . .	133
7.3.3	Zeitliche Stabilität . . . . .	135
7.4	Lokales Schalten in regelmäßig strukturierten Schichten . . . . .	137
7.4.1	Wiederholbarkeit . . . . .	138
7.4.2	Stabilität . . . . .	140
7.4.3	Übersprechen . . . . .	142
7.4.4	Programmgesteuerte Speicherversuche . . . . .	143
7.5	Kleinste regelmäßige Fulgid-Dots im optischen Nahfeld . . . . .	149
7.5.1	Auflösung und Nachweis . . . . .	150
7.5.2	Speicherversuch im SNOM . . . . .	152
7.5.3	Zusammenfassung . . . . .	156
<b>8</b>	<b>Simulation von SNOM-Spitzen</b>	<b>159</b>
8.1	Physikalische Grundlagen . . . . .	159
8.1.1	Theoretische Beschreibung der elektromagnetischen Effekte . . . . .	160
8.1.2	Dipolstrahlung . . . . .	165
8.1.3	Optische Materialeigenschaften edeler Metalle . . . . .	168
8.1.4	Optische Eigenschaften von Diamant . . . . .	173
8.1.5	Zusammenfassung . . . . .	176
8.2	Numerische Berechnungsverfahren . . . . .	176
8.2.1	Multiple-Multipol-Methode (MMP) . . . . .	177
8.2.2	Volumen-Integrationsmethode . . . . .	178
8.2.3	Finite-Lösungsverfahren . . . . .	179
8.2.4	Zusammenfassung . . . . .	184

8.3	Finite-Elemente-Berechnungen . . . . .	184
8.3.1	Lösungsverfahren (Solver) . . . . .	185
8.3.2	Randbedingungen . . . . .	185
8.3.3	Elektromagnetische FEM in 3 Dimensionen . . . . .	186
8.3.4	Elektromagnetische FEM in 2 Dimensionen . . . . .	187
8.4	Feldausbreitung an SNOM-Spitzen . . . . .	188
8.4.1	Feldverteilung in einer Glasfaser und SNOM-Spitze . . . . .	189
8.4.2	Transmission durch eine nm-Apertur . . . . .	193
8.5	Fluoreszenz-SNOM an regelmäßigen Strukturen . . . . .	198
8.5.1	Einzelne Struktur . . . . .	199
8.5.2	Auflösung einer Doppelstruktur . . . . .	202
8.5.3	Mehrfachstruktur . . . . .	203
8.5.4	Information in Mehrfachstrukturen . . . . .	205
8.6	Nano-Diamant als SNOM-Sonde . . . . .	208
8.6.1	Messung . . . . .	209
8.6.2	Simulation . . . . .	210
8.6.3	Vergleich . . . . .	214
8.7	Zusammenfassung . . . . .	216
<b>9</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>217</b>
	<b>Anhang</b>	<b>221</b>
A	Experimentelles . . . . .	221
A.1	Objektive . . . . .	221
A.2	Numerische Apertur . . . . .	223
A.3	Schichtdickenbestimmung . . . . .	223
A.4	Ansteuerung der Nanopositioniereinheit . . . . .	224
B	Materialdaten . . . . .	228
B.1	Piezokeramik PIC155 . . . . .	228
B.2	Materialdaten der aufgedampften Metalle . . . . .	229
B.3	Komplexer Brechnungsindex . . . . .	230
C	Theoretische Analyse . . . . .	232
C.1	Bessel-Differentialgleichung & Bessel-Funktionen . . . . .	232
C.2	Kugelkoordinaten . . . . .	233
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>235</b>
	<b>Publikationen und Kongressbeiträge</b>	<b>265</b>
	<b>Lebenslauf</b>	<b>267</b>
	<b>Selbständigkeitserklärung</b>	<b>269</b>

# Abbildungsverzeichnis

2.1	Datenspeicherkonzept . . . . .	7
3.1	Beugungsbegrenztes Auflösungsvermögen . . . . .	10
3.2	Rayleigh-Kriterium . . . . .	11
3.3	Konfokalmikroskop . . . . .	15
3.4	Schematischer Vergleich Nahfeld-Abbildung Apertur und Nano-Emitter . . . . .	17
3.5	SNOM-Varianten . . . . .	19
3.6	Ausbreitung des Lichts in der Spitze . . . . .	24
4.1	Multifunktionelles Rastersondenmikroskop . . . . .	27
4.2	Rastersondenmikroskop - Rastereinheit und Probenaufnahme . . . . .	28
4.3	Rasterkraftsensor . . . . .	29
4.4	Wien-Brücke im Rasterkraftsensor . . . . .	31
4.5	FE-Modell des Sensorsystems . . . . .	32
4.6	Amplitude und Phase am Sensorpiezo . . . . .	33
4.7	Differenzspannung an der Wien-Brücke . . . . .	33
4.8	Messung der Faserresonanz . . . . .	33
4.9	Schematischer Regelkreis . . . . .	35
4.10	Regelelektronik . . . . .	35
4.11	Phasenschieberschaltung . . . . .	36
4.12	PID-Regler . . . . .	38
4.13	Analoger PID-Regler . . . . .	39
4.14	Digitaler PID-Regler . . . . .	40
4.15	Raster Abtastung der Probe . . . . .	42
4.16	Digitale Ansteuerung der Rastereinheit . . . . .	43
4.17	Sequenz zur Annäherung der Spitze . . . . .	44
4.18	Optischer Aufbau - Anregungslaser . . . . .	45
4.19	Optischer Aufbau Rastersondenmikroskop . . . . .	48
4.20	Nachweisstrahlengang . . . . .	49
4.21	Detektoreinheit . . . . .	50
4.22	Nasschemisches Ätzen der Sondenspitzen . . . . .	52
4.23	Geätzte Faserspitzen . . . . .	54
4.24	Apparatur zum Bedampfen von Sondenspitzen . . . . .	55

4.25	Varianten des Bedampfens von Fasterspitzen	56
4.26	Schema Apertur-Herstellung	57
4.27	Geöffnete Spitzen - Stauchen	57
4.28	Geöffnete Spitzen - Apertur	58
4.29	TCSPC-Apparatur	61
5.1	Strukturformel von <b>DIP</b>	63
5.2	Topographie und Fluoreszenz <b>DIP</b> -Dünnschicht	65
5.3	Topographie <b>DIP</b> -Dünnschicht	65
5.4	<b>DIP</b> -Schicht Modell	66
5.5	CW-Fluoreszenz	67
5.6	Zeitaufgelöste Fluoreszenz „slow“	69
5.7	Zeitaufgelöste Fluoreszenz „fast“	70
5.8	Temperaturabhängigkeit von <b>DIP</b> $S_1$	71
5.9	Energieniveauschema dünner <b>DIP</b> -Schichten	71
6.1	Schematisches Absorptionsspektrum eines Photochroms	74
6.2	Struktur eines allgemeinen Fulgidmoleküls	75
6.3	Isomere eines allgemeinen Fulgidmoleküls	76
6.4	Absorption <b>F-F</b>	78
6.5	Struktur und Absorption von <b>BN-iF</b>	80
6.6	Fulgid mit schaltbarer Fluoreszenz - Donor-Schalter-Akzeptor-System	81
6.7	Struktur und Absorption des Dicyanomethylenindolyfulgids	82
6.8	Molekülstruktur <b>F-F</b>	83
6.9	Absorption <b>F-F</b>	84
6.10	Molekülstruktur <b>Ph-T-F</b>	84
6.11	Absorption <b>Ph-T-F</b>	85
6.12	Molekülstruktur <b>F-Ad-F</b>	86
6.13	Absorption <b>F-Ad-F</b>	86
6.14	Molekülstruktur <b>F-DCP-F</b>	87
6.15	Absorption <b>F-DCP-F</b>	87
6.16	Molekülstruktur <b>BN-iF</b>	88
6.17	Absorption und Fluoreszenz von <b>BN-iF</b>	88
6.18	Fluoreszenz von <b>F-F</b>	89
6.19	Temperaturabhängige Fluoreszenz von <b>F-Ad-F</b> in ACN	90
6.20	Temperaturabhängige Fluoreszenzzerfälle von <b>F-F</b> in ACN	91
6.21	Temperaturabhängige Fluoreszenz <b>F-F</b> in ACN - Analyse	91
6.22	Energieniveauschema von <b>F-F</b>	93
6.23	Fluoreszenz von <b>F-Ad-F</b>	93
6.24	Temperaturabhängige Fluoreszenz von <b>F-Ad-F</b> in ACN]	94
6.25	Temperaturabhängige Fluoreszenzzerfälle von <b>F-Ad-F</b> in ACN	95
6.26	Temperaturabhängige Fluoreszenz <b>F-Ad-F</b> in ACN - Analyse	96

6.27	Fluoreszenz von <b>BN-iF</b> . . . . .	96
6.28	Temperaturabhängige Fluoreszenz von <b>BN-iF</b> in ACN . . . . .	97
6.29	Energieniveauschema von <b>BN-iF</b> [1] . . . . .	98
6.30	Fluoreszenz von <b>BN-iF</b> . . . . .	99
6.31	Temperaturabhängige Fluoreszenz von <b>F-DCP-F</b> in ACN . . . . .	99
6.32	Energieniveauschema von <b>F-DCP-F</b> . . . . .	100
6.33	Fluoreszenz von <b>Ph-T-F</b> . . . . .	100
6.34	Zeitliche Fluoreszenzänderung von <b>Ph-T-F</b> . . . . .	102
6.35	Energieniveauschema von <b>Ph-T-F</b> . . . . .	103
6.36	Unregelmäßige und regelmäßige Dot-Schichten . . . . .	103
6.37	AFM-Topographie der Substratmuster . . . . .	104
6.38	UHV-Aufdampfapparatur . . . . .	104
7.1	Auflösungsvermögen des Konfokalmikroskops. . . . .	108
7.2	Konfokaler Nachweis schwach leuchtender Fulgid-Proben. . . . .	110
7.3	Auflösungsvermögen AFM - Topographie . . . . .	111
7.4	Auflösungsvermögen AFM - Struktur . . . . .	112
7.5	Statistik AFM - Struktur . . . . .	113
7.6	Entfaltete Spitzengeometrie . . . . .	115
7.7	Optische Auflösung SNOM . . . . .	117
7.8	Fulgid im SNOM . . . . .	119
7.9	SNOM-Auflösung bei regelmäßigen Strukturen . . . . .	120
7.10	Schaltsequenz unregelmäßig angeordneter Dots . . . . .	122
7.11	Korrelation zwischen Materialmenge und Fluoreszenz . . . . .	124
7.12	Korrelation zwischen Materialmenge und Fluoreszenz - Linien-Scan . . . . .	125
7.13	Korrelation Fluoreszenz und Absorption - Setup . . . . .	126
7.14	Korrelation zwischen Fluoreszenz und Absorption <b>Ph-T-F</b> . . . . .	127
7.15	Zerfallsraten und Konfidenzintervall . . . . .	128
7.16	Korrelation zwischen Fluoreszenz und Absorption <b>F-DCP-F</b> . . . . .	128
7.17	Zerfallsraten und Konfidenzintervall . . . . .	129
7.18	Absorptions- und Fluoreszenz-SNOM . . . . .	130
7.19	Linienschnitte . . . . .	130
7.20	Absorptionsspektrum <b>Ph-T-F</b> in PMMA . . . . .	132
7.21	Speicherversuch in <b>Ph-T-F</b> in PMMA. . . . .	134
7.23	Zeitverhalten im Konfokalmikroskop . . . . .	135
7.24	Diffusion <b>Ph-T-F</b> in PMMA . . . . .	136
7.25	Diffusion <b>Ph-T-F</b> in PMMA – Gauss-Fit . . . . .	137
7.26	Bestimmung der Diffusionsgeschwindigkeit . . . . .	138
7.27	Reversibles Speichern . . . . .	139
7.28	Reversibles Speichern - Wiederholbarkeit . . . . .	139
7.29	Leseinstabilität <b>Ph-T-F</b> . . . . .	141

7.30	Leseinstabilität <b>Ph-T-F</b> Leistungsabhängigkeit . . . . .	142
7.31	Datenspeicherung $C \rightarrow E$ . . . . .	145
7.32	Abnahme des Fluoreszenzsignals bei Schreiben einer logischen „0“. . . . .	146
7.33	Datenspeicherung $1 \rightarrow 0$ . . . . .	147
7.34	Datenspeicherung $E \rightarrow C$ . . . . .	148
7.35	Datenspeicherung $0 \rightarrow 1$ . . . . .	148
7.36	Kleinste regelmäßige Strukturen im SNOM. . . . .	150
7.37	Auflösung und Fluoreszenzabnahme . . . . .	152
7.38	Schalten im SNOM . . . . .	153
7.39	Fluoreszenzabnahme beim Schalten . . . . .	154
7.40	Schalten im SNOM- Linienschnitte . . . . .	156
8.1	Schema induzierter Dipol . . . . .	165
8.2	Berechnete Permittivität von Gold . . . . .	171
8.3	Erzeugung eines Oberflächenplasmons . . . . .	172
8.4	Skin-Tiefe von Gold, Silber, Kupfer und Aluminium . . . . .	174
8.5	NV-Zentrum in Diamant . . . . .	174
8.6	Energie und Spektrum eines NV-Zentrums . . . . .	175
8.7	Schema Multiple-Multipolentwicklung . . . . .	177
8.8	Mathematische Beschreibung FEM . . . . .	181
8.9	Flächenkoordinatensystem für Dreieckselemente . . . . .	182
8.10	Modellierung - Spitze in 2D . . . . .	190
8.11	Elektrisches Feld für verschiedene Spitzenwinkel . . . . .	192
8.12	Elektrische Leistungsdichte abhängig vom Spitzenwinkel . . . . .	193
8.13	3D-Modell der Spitze . . . . .	194
8.14	3D-Feldverteilungen . . . . .	196
8.15	Variation der Spitzengeometrie . . . . .	197
8.16	$\tau(d_{ap}, \alpha)$ einer Aperturspitze . . . . .	197
8.17	$\tau(\lambda)$ einer Aperturspitze . . . . .	198
8.18	Fluoreszenz einer einzelnen Nanostruktur - Anregung und Nachweis . . . . .	199
8.19	Fluoreszenz-SNOM einer einzelnen Nanostruktur - Form . . . . .	200
8.20	Fluoreszenz-SNOM einer einzelnen Nanostruktur- Positionsvariation . . . . .	201
8.21	Fluoreszenz-SNOM einer einzelnen Nanostruktur - Breite und Amplitude . . . . .	202
8.22	Fluoreszenz einer Doppelstruktur - Anregung und Nachweis . . . . .	202
8.23	Abbildung zweier Nanostrukturen . . . . .	203
8.24	Fluoreszenz einer Doppelstruktur - Positionsvariation . . . . .	204
8.25	Abbildung regelmäßiger fluoreszierender Nanostrukturen - Anregung und Nachweis . . . . .	205
8.26	Abbildung regelmäßiger fluoreszierender Nanostrukturen - Variation der Position . . . . .	206
8.27	Abbildung regelmäßiger fluoreszierender Nanostrukturen - Fluoreszenz . . . . .	206
8.28	Information in Nanostrukturen . . . . .	207
8.29	Topographie und Fluoreszenz Nano-Diamant an AFM-Spitze . . . . .	210



8.30	Topographie und Fluoreszenz Nano-Diamant - Schnittlinien . . . . .	211
8.31	Optische Auflösung Nano-Diamant an AFM-Spitze . . . . .	211
8.32	Simulationsmodell Nano-Emitter . . . . .	212
8.33	Integrierte Leistungsdichte . . . . .	214
8.34	Wechselwirkung Nano-Diamant Simulation . . . . .	215
A.1	Transmission der Mikroskopobjektive . . . . .	222
A.2	Numerische Apertur . . . . .	224
A.3	Bewegungsschema des Rastertisches . . . . .	225
A.4	Digitale Rastererzeugung . . . . .	225
C.1	Bessel-Funktionen . . . . .	232
C.2	Kugelkoordinaten . . . . .	233



# Tabellenverzeichnis

4.1 Argon-Laserlinien . . . . .	46
4.2 Krypton-Laserlinien . . . . .	46
6.1 Substituenten an Fulgiden . . . . .	76
6.2 Moleküldaten <b>Ph-T-F</b> . . . . .	84
6.3 Zerfallszeiten <b>F-F</b> in ACN . . . . .	92
6.4 Strukturierte Substrate . . . . .	105
7.1 Topographie-Höhen und Durchmesser . . . . .	112
7.2 Versatz AFM-konfokal . . . . .	114
7.3 Vergleich von Fluoreszenz und Volumen . . . . .	125
7.4 Diffusion in PMMA - Fit-Parameter . . . . .	137
7.5 Fitkoeffizienten Leseinstabilität . . . . .	142
7.6 Speichermuster . . . . .	144
7.7 Abnahme der Fluoreszenz . . . . .	146
7.8 Programmierte Datenspeicherung . . . . .	149
7.9 Spannweite der Signale . . . . .	151
8.1 Verwendete Randbedingungen im 3D-FEM . . . . .	187
8.2 Verwendete Randbedingungen 2D-FEM . . . . .	189
8.3 Materialdaten des Simulationsmodells . . . . .	213



# Kapitel 1

## Einleitung

Wir leben im Informationszeitalter. In allen Bereichen unseres Lebens, in Wirtschaft, Industrie, Bildung und im Privaten rückt die elektronische Speicherung und Verarbeitung von Informationen mehr und mehr in den Mittelpunkt. Als Beispiele existieren, existieren papierlose Büros in der Industrie, im privaten werden Bücher mehr und mehr durch eBooks ersetzt und digitale Fotografie ist „State of the Art“. Die entstehenden Datenmengen erfordern immer leistungsfähigere Mikrorechner zur digitalen Informationsverarbeitung und kompaktere Speichersysteme zur Datenaufbewahrung. Dieser Trend zeigt sich deutlich in der zunehmenden Miniaturisierung von Computern, sowie der immer höheren Datendichte und Kapazität von Speichermedien wie Festplatten, Flash-Rams und optischen Datenträgern.

In konventionellen optischen Datenträgersystemen ist die Dichte der speicherbaren Informationen durch das Beugungslimit begrenzt, also direkt von der verwendeten Lichtwellenlänge des Schreib- und Lesesystems abhängig. Zur Erhöhung der Speicherdichte liegt es somit nahe entweder die Wellenlänge des verwendeten Lichts zu verkürzen oder grundlegend andere Verfahren zur optischen Datenspeicherung zu verwenden [2–8].

Am 3. Physikalischen Institut der Universität Stuttgart wurde in unserer Arbeitsgruppe ein optisches Speicherkonzept entwickelt, das die Informationen in optisch schaltbaren Punktstrukturen, sogenannten Dots speichert. Die einzelnen Dots sind voneinander isoliert. Abstände bis zu wenigen 10 nm wurden hergestellt [9–11]. Jeder Dot entspricht einem einzelnen Bit und trägt somit die Information 0 oder 1. Die Adressierung, das Lesen und Schreiben der einzelnen Dots, erfolgt aufgrund der geringen Strukturgrößen und -abstände im optischen Nahfeld [12]. Dieses Speicherkonzept wird in Kap. 2 ausführlich erklärt und im Detail beschrieben.

Der Prozess zur Herstellung der Dot-Strukturen basiert auf einem Selbstorganisationsmechanismus der amorphen photochromen Dünnschicht der Substanz. Diese wird bei Flüssig-Helium-Temperatur im Ultrahochvakuum deckend auf den Probenträger aufgedampft und in einem aufwändigen Prozess auf Raumtemperatur und Normaldruck überführt [13–15]. In diesem Prozess wird die Selbstorganisation durch Entnetzung thermisch aktiviert [11]. Regelmäßige, kleine und dicht gepackte Dot-Strukturen können durch die Verwendung topographisch strukturierter Substrate hergestellt werden [9–11].

Die Adressierung der dicht gepackten Strukturen erfordert im Grenzfall die Verwendung nahfeldoptischer Verfahren. Hierzu wurde als Grundlage der Arbeit ein universelles Mikroskop konzipiert, entwickelt und aufgebaut. Es bietet optischen und topographischen Zugriff auf die Nano-Strukturen durch Verwendung von Nahfeldmikroskopie. Die experimentellen Grundlagen und der Mikroskopie-Aufbau werden in Kap. 4 ausführlich beschrieben. Das System basiert auf der Verwendung von geätzten Glasfasersonden, die deckend mit Aluminium beschichtet sind und an der Spitze eine kleine Öffnung für den Lichtaustritt aufweisen [16]. Die Leistungsfähigkeit und Grenzen des aufgebauten Gesamtsystems werden aufgezeigt und bewertet. Das Speicherkonzept verwendet von fluoreszierende photochrome Materialien als Informationsträger [17–20]. Diese Materialien wurden am 3. Physikalischen Institut der Universität Stuttgart in den letzten 25 Jahre im Rahmen eines Sonderforschungsbereichs „SFB329: Physikalische und chemische Grundlagen der Molekularelektronik“ [21] intensiv untersucht. In einer Vielzahl von Arbeiten wurden die optischen Eigenschaften der verwendeten Photochrome analysiert und diskutiert [1, 22–30]. Ausgehend von diesen Ergebnissen werden die Materialeigenschaften hinsichtlich ihrer Fluoreszenz zur Anwendung in hochdichten optischen Speichern experimentell bestimmt, vertieft und diskutiert (Kap. 6).

In Abs. 7.4 werden die durchgeführten Experimente zum Speichern von Informationen in photochromen Dot-Strukturen beschrieben. Speicherexperimente wurden sowohl konfokal im Fernfeld als auch nahfeldoptisch durchgeführt. Untersuchungen zur Schaltgeschwindigkeit, zur Anzahl durchführbarer Lese- und Schreibvorgänge, zur zeitlichen Stabilität der Informationen und zur Eindeutigkeit des detektierten Speicherzustands werden dargestellt. In der Diskussion werden die gewonnenen Ergebnisse hinsichtlich der Konsequenzen für die Anwendung als optischer Speicher kritisch betrachtet.

Für die Anwendung nahfeldoptischer Verfahren in optischen Speichersystemen ist grundlegend das Verständnis der Bildentstehung im optischen Nahfeld notwendig. Hierzu wurden in Kap. 8 Finite-Elemente-Simulationen zum Auflösungsvermögen von Nahfeld-Sonden durchgeführt. Der Vergleich mit Messungen bestätigt das entwickelte Simulationsmodell.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es einen neuen Ansatz zur Verwirklichung hochdichter optischer Speicher zu überprüfen und weiter zu entwickeln.

# Kapitel 2

## Speicherkonzept

### 2.1 Konventionelle optische Speicher

Unter konventionellen optischen Speichersystemen versteht man die seit langem verwendeten Compact-Disks und DVDs, sowie die aktuellen Blu-Ray-Systeme. In allen werden dotierte Polymerschichten zur Datenspeicherung genutzt. Um stabile Schichten zu erreichen, können die Dünnschichten mit wenigen Volumenprozent bis zu maximal 10% mit informationstragenden Molekülen angereichert werden (Abb. 2.1(b)). Vorteilhaft am Speichersystem mit dotiertem Polymerfilm ist die relativ einfache Industrialisierbarkeit durch Rotationsbeschichtung (Spin-Coating) des Trägersubstrats.

Alle konventionellen optischen Speicher haben gemeinsam, dass ihre Datendichte durch das Beugungslimit (Abs. 3.1) begrenzt ist. Diese ist somit linear von der verwendeten Lichtwellenlänge und der numerischen Apertur der Nachweis-Optik abhängig. Die Erhöhung der Datendichte ist durch die Anpassung dieser beiden Parameter möglich:

- *Verkürzung der Lichtwellenlänge:* Zur Erhöhung der Speicherdichte muss somit die Wellenlänge des zum Schreiben und zum Lesen verwendeten Lasers kürzer werden. Dieser Prozess ist in kommerziellen optischen Datenträgersystemen erkennbar: CD  $\lambda = 780 \text{ nm}$   $\rightarrow$  DVD  $\lambda = 650 \text{ nm}$   $\rightarrow$  Blu-Ray-Disk  $\lambda = 405 \text{ nm}$ . Im nahen UV ist die Grenze der Machbarkeit bei derzeit gängigen Materialien erreicht [31].
- *Erhöhung der numerischen Apertur:* Die Erhöhung der numerischen Apertur des Nachweissystems ergibt bei gleicher Baugröße immer eine kürzere fokale Länge. Der Abstand zwischen Objektiv und Datenträger wird geringer. Betrachtet man die Entwicklung kommerzieller optischer Datenträgersysteme, so wurde die numerische Apertur des Nachweissystems von 0.45 bei Compact-Discs [32, 33] über 0.6 bei gängigen DVD-Disks [34–36] bis zu 0.85 bei aktuellen Blu-Ray-Systemen [37, 38] vergrößert. Zur Anpassung des Arbeitsabstands des Objektiv wurde die Datenträgerschicht durch den PMMA-Träger hin zum Objektiv verschoben.

Zur weiteren Erhöhung der Speicherkapazität werden Informationen in mehreren Schichten (Blu-Ray XL bis zu 4 Layer) gespeichert [39]. Um Datensicherheit zu gewährleisten, ist es notwendig das Übersprechen zwischen zwei Bits zu verhindern. Diese Forderung ist unabhängig davon, ob die Bits in der

selben Ebene liegen oder auf unterschiedlichen Schichten benachbart sind [5, 40]. Hierbei begrenzen sowohl die optische Auflösung als auch Diffusionseffekte in der Polymerschicht die minimalen Bit-Abstände  $D_1$  (Abb. 2.1(d)). Die Informationen werden daher in einzelnen Spuren mit dem minimalen Abstand  $D_2$  gespeichert. Bei aktuellen Blu-Ray-Systemen betragen die Bit-Abstände  $D_1 = 300$  nm der Spur-Abstand  $D_2 = 320$  nm [37].

## 2.2 Photochrome optische Speicher

Bei photochromen optischen Speichern werden Informationen direkt in der Molekülstruktur des verwendeten Materials gespeichert. Der Vorschlag Datenspeicher aus photochromen Materialien herzustellen wurde von Hirshberg bereits 1956 [41] formuliert. Die Idee ist bis heute Objekt aktiver Forschung [42–51]. Erste Umsetzungen wurden von Matsui 1994 berichtet [46]. Er verwendet einen optischen Datenspeicher basierend auf einem Indolyl-Fulgid.

Grundsätzlich kommen für die Anwendung als optischer Datenspeicher nur Photochrome in Frage, die mindestens zwei stabile isomere Zustände besitzen. Jedes der Isomere repräsentiert einen Zustand eines einzelnen Speicher-Bits, d.h. logisch 0 oder 1. Schreiben und Löschen des Bits erfolgt durch Licht induzierte reversible Änderung in das jeweils andere stabile Isomer. Zum Lesen der Information wird der Bit-Zustands durch die Detektion einer charakteristischen optischen Eigenschaft eines Isomers nachgewiesen. Dies kann beispielsweise über Absorptionsspektroskopie im Sichtbaren [19, 52] erfolgen. Empfindlicher ist der Nachweis des emittierten Fluoreszenzlichts [18, 53] oder die direkte Detektion des Isomers im mittleren Infrarot [25, 54].

### 2.2.1 Kriterien für photochrome optische Speicher

Damit optische Speicher basierend auf photochromen Substanzen hergestellt werden können, müssen diese bestimmte Anforderungen genügen. Kriterien hinsichtlich der Materialeigenschaften wurden von Ashwell [45] und Matsui [46] formuliert:

1. *Reversibilität des Schaltvorgangs*: Die zugrunde liegende Isomerisierungsreaktion des Moleküls muss mit einer hohen Anzahl an Schaltspielen möglich sein.
2. *Dauerfestigkeit - Alterungsbeständigkeit*: Eine Ermüdung der Schaltreaktion (z.B. durch Photoionisationseffekte bei Bestrahlung mit UV-Licht) ist auszuschließen.
3. *Thermische Stabilität*: Damit kein Informationsverlust auftritt, muss eine thermisch aktivierbare Isomerisierungsreaktion ausgeschlossen sein. Als Zieltemperaturbereich ist gilt Raumtemperatur.
4. *Isomerisierungsreaktion ist unabhängig von der Umgebung*: Dies ist günstig für eine Umsetzung des Speichersystems. Da hierdurch das Spektrum geeigneter Trägermaterialien deutlich erweitert wird.
5. *Detektion des Zustands ohne Initiierung der Schaltreaktion*: Die in einer Speicherzelle hinterlegte Information muss möglichst ohne deren Beeinflussung detektiert werden können. Ist dies nicht



möglich, so sind zusätzliche und mit Zeitaufwand verbundene Maßnahmen zum Erhalt der Information notwendig (z.B. Refresh).

6. *Schneller Schaltvorgang*: Eine schneller Ablauf der Isomerisierungsreaktion ist günstig für die Geschwindigkeit, mit der die Daten in das Speichermedium geschrieben werden können.
7. *Starkes optisch charakteristisches Signal*: Ein eindeutiges optisches Signal ermöglicht das fehlerfreie Lesen der gespeicherten Information. Eine Möglichkeit ist zum Beispiel eine hohe Fluoreszenzquantenausbeute in nur einem Isomer. Die Detektion ist dann insbesondere auch bei sehr geringer Leistung des eingestrahnten Lichts möglich.

Einige dieser Kriterien wurden durch systematische Forschung und Strukturoptimierung photochromer Materialien seit den siebziger Jahren erfüllt. Materialien, die alle der geforderten Eigenschaften sehr gut erfüllen sind jedoch bis heute nicht bekannt.

### 2.2.2 Eignung photochromer Fulgide

In der vorliegenden Arbeit werden Fulgide als photochrome Substanz verwendet. Diese Molekülklasse wird in Abs. 6.2 im Detail erläutert.

Hinsichtlich ihrer Eignung als Informationsträger in optischen Speichern erfüllen sie die in Abs. 2.2.1 gestellten Forderungen. Die gezielte Strukturoptimierung und Synthese von Fulgiden resultiert in thermisch nicht aktivierbaren Isomerisierungsreaktionen [55–57], hoher photochemischer Stabilität, sowie Reversibilität der Ringöffnungs- und Ringschlussreaktionen [58, 59]. Die geforderten geringen Schaltzeiten erfüllen Fulgide mit Reaktionszeiten im Bereich von wenigen Picosekunden [26, 28, 30, 60, 61]. Eine eindeutige Identifikation des Isomers ist im mittleren Infrarot [54] als auch im sichtbaren Wellenlängenbereich möglich. Im Sichtbaren besitzt das geschlossene Isomer eine charakteristische Absorptionsbande. Nachteilig ist, dass bei Absorption von Photonen in dieser Bande die Ringöffnungsreaktion mit bis zu 30% Reaktionswahrscheinlichkeit ausgelöst wird [22, 62, 63].

Der alternative Nachweis von Fluoreszenzemission des geschlossenen Isomers ist im Allgemeinen nur bei tiefen Temperaturen möglich [23, 24]. Die Emission nimmt zur Raumtemperatur hin auf nahe Null ab. Dies korrespondiert mit der Aussage von Prof. Heller „gewöhnliche Fulgide fluoreszieren nicht“ [64]. Durch Substitution von Chromophoren an den Fulgidrumpf wurden Moleküle mit Fluoreszenzemission im geschlossenen Isomer bei Raumtemperatur und niedriger Fluoreszenzquantenausbeute synthetisiert [65, 66].

Die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Fulgid-Moleküle erfüllen Punkte 1 bis 6 aus Abs. 2.2.1 zumindest teilweise und sind daher prinzipiell für den Einsatz als optisches Speichermedium geeignet. Die Forderung nach einem starken charakteristischen optischen Signal ist kritisch zu bewerten, da die Absorption kleiner Nanostrukturen gering ist. Die Detektion des Speicherzustands muss daher differentiell erfolgen [19]. Andererseits wird in dieser Arbeit nachgewiesen, dass die verwendeten Fulgid-Moleküle auch bei Raumtemperatur eine eindeutig detektierbare vom Isomer abhängige Fluoreszenz zeigen [12, 67]. Somit wird auch Punkt 7 erfüllt.

## 2.3 Konfigurationen optischer Speicher

Die Literatur unterscheidet bei den möglichen Konfigurationen photochromer optischer Speichersysteme zwischen:

1. *Dreidimensionale Speicherkonzepte* basierend auf photochromen Materialien werden von Kawata [3,4] und Dvornikov [2,47,49–51,68] vorgeschlagen und untersucht. Durch Verwendung eines Zwei-Photonen-Prozesses werden einzelne Volumenelemente im Medium individuell adressiert. Das Licht zum Schreiben und Lesen der Speicherzelle wird durch zwei Lichtstrahlen, die senkrecht zueinander in die Probe eingestrahlt werden, auf das jeweilige Volumenelement fokussiert. Beide Systeme basieren auf photochromen Molekülen der Gruppe der Diarylethene.

Die theoretisch höchste Speicherdichte wird durch die Verwendung holographischer Verfahren erreicht [6]. Hierbei werden die Daten in drei Dimensionen im Speichermedium abgelegt und sind unter verschiedenen Einstrahlwinkeln individuell zu adressieren [8, 69–73].

Die beschriebenen 3D-Speicherformen sind durch das Beugungslimit begrenzt. Eine industrielle Umsetzung ist insbesondere für dreidimensionalen Verfahren technisch sehr aufwändig. Bisher sind keine kommerziellen Umsetzungen in diese Richtung bekannt.

2. *Zweidimensionale Speicherkonzepte* verwenden Speicherzellen in einer optischen Ebene. Die Funktion eines Speichersystems mit photochromen Materialien wurde mit über  $10^5$  Schreib- und Lesezyklen nachgewiesen [46]. Verwendet wurde hierfür ein Indolylfulgid, das in den PMMA-Träger einer konventionellen Compact-Disk eingebettet ist.

Die Grenze der Speicherdichte wird beim 2D-System durch die laterale Auflösung des optischen Schreib- und Lesesystems bestimmt. Durch Verwendung von nahfeldoptischen Mikroskopiemethoden kann diese signifikant erhöht werden. Die mögliche Auflösung ist damit nicht mehr vom Beugungslimit begrenzt, sondern von den Abmessungen der verwendeten Sondenapertur abhängig [7, 74]. Zur Nutzung der hohen optischen Ortsauflösung in Nahfeld-Systemen muss die verwendete Speicherschicht sehr dünn sein ( $d \leq 100$  nm). Dies ist nachteilig, weil die im Speichervolumen vorhandene photochrome Materialmenge und somit das optische Signal bei der Detektion des Speicherzustands erheblich reduziert ist. Die Verdünnung der photochromen Substanz durch die Lösung im Polymer wirkt sich hier negativ aus.

Alternativ wäre für zweidimensionale Speicher auch eine unverdünnte Schicht aus photochromem Material denkbar, aber diese Schichten sind thermisch nicht stabil und entnetzen [10, 11]. Die in einer solchen photochromen Schicht eingepprägten Speicherzellen sind bei Raumtemperatur durch Diffusionsprozesse nicht ortsstabil.

## 2.4 Nanostrukturierte optische Speicher

Ausgehend von den Randbedingungen optischer Speicher in zwei Dimensionen wurde in unserer Arbeitsgruppe ein Speicherkonzept entwickelt, das die Daten in einzelnen Nanostrukturen aus photochromem Material speichert [13, 15, 19, 20, 75]. Ziel der Verwendung von photochromen Nanostruk-

turen in optischen Speichern ist die mögliche hohe Packungsdichte mit Strukturabständen sehr viel kleiner als die Wellenlänge des verwendeten Lichts. Eine Nanostruktur wird hierbei mit einem Datenbit assoziiert (Abb. 2.1(a)).

Als Nanostrukturen kommen einzelne amorphe Dots aus photochromem Fulgid zur Verwendung. Die Funktion der Schaltreaktion wurde von M. Seibold [25] im Hochvakuum und von T. Klingler [13] bei Raumdruck gezeigt.

Alternativ zur amorphen Dotstruktur, wäre die Verwendung von Fulgid-Nanokristallen als Speicherzelle prinzipiell möglich. Die Funktion der Schaltreaktion im Nanokristallit eindeutig nachgewiesen ist [67]. Jedoch ist immer noch unklar ob die Reaktion auch bei größeren Fulgideinkristallen im Volumen stattfindet und wo sich die Grenze zwischen beiden Verhaltensweisen befindet. Weiter bestehen noch Probleme bei der reproduzierbaren Herstellung solcher Nanokristallite.

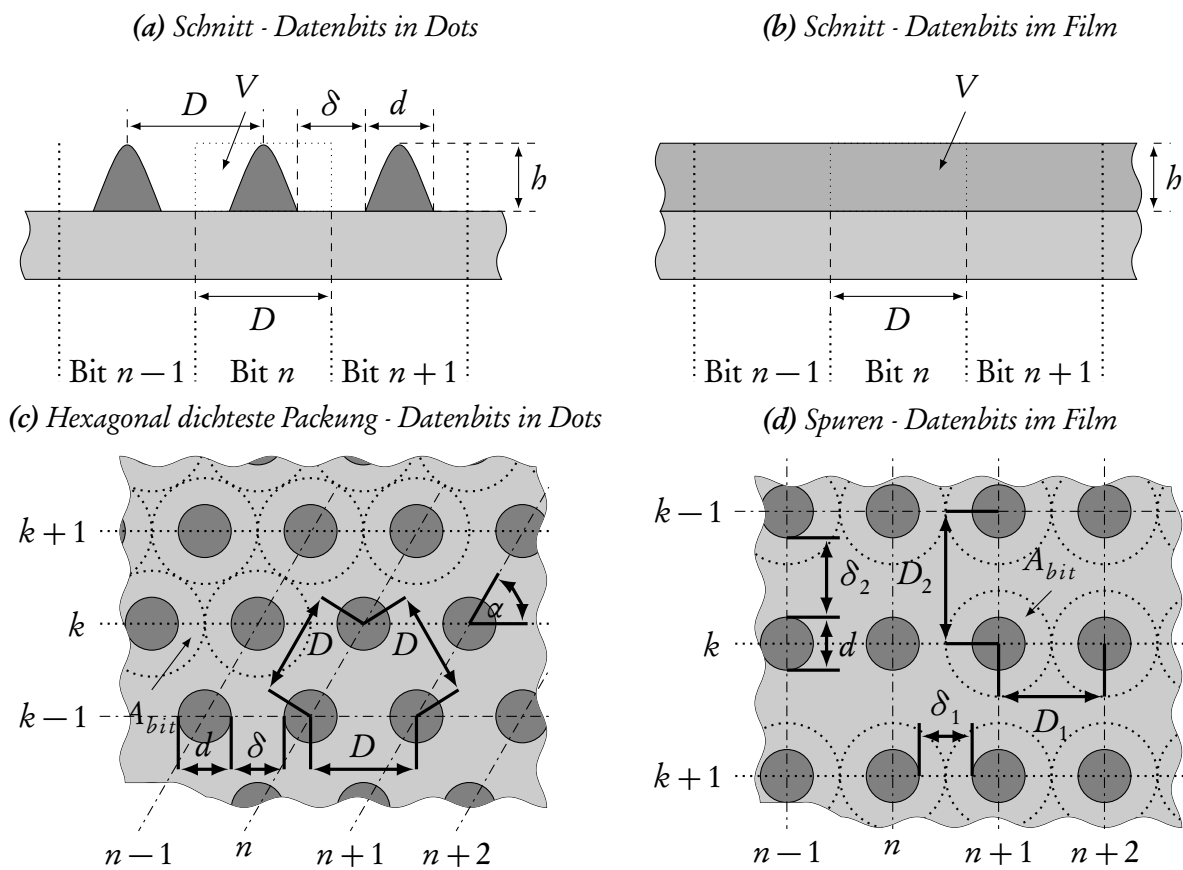


Abb. 2.1: Datenspeicherkonzept in Dots

Im Kontrast zum konventionellen Filmkonzept (Abb. 2.1(b)) sind die informationstragenden Moleküle unverdünnt in den einzelnen Nanostrukturen konzentriert (Abb. 2.1(a)). Eine Speicherzelle  $A_{bit}$  besteht so aus bis zu 30% informationstragendem Material. Durch die räumliche Isolation der Nanostrukturen werden Übersprechen und Diffusion verhindert. Daher besteht die Möglichkeit von der konventionellen Anordnung in linearen Spuren bei der Datenspeicherung abzuweichen.

Die Speicherdichte kann durch Anordnung in der „hexagonal dichtesten Packung“ um weitere 30% erhöht werden (Abb. 2.1(c)). Die Bits sind im Abstand  $D$  angeordnet. Einzelne Spuren ( $k \rightarrow k + 1$ )

im Abstand  $D_s = D \cdot \sin 60^\circ = D \cdot \frac{1}{2}\sqrt{3}$ , wobei die Bits um  $\frac{D}{2}$  relativ zur Spur  $k$  versetzt sind. Mit diesem Verfahren wird die maximale Speicherdichte in einer Ebene bei gegebenem Speicherzellendurchmesser  $D$  erreicht. Die einzelnen Speicherelemente = Nanostrukturen mit dem Durchmesser  $d$  sind durch einen Abstand  $\delta$  voneinander getrennt. Die Untergrenze für  $\delta$  definiert die Reichweite der zwischenmolekularen Wechselwirkungsmechanismen. Der Wechselwirkungsradius nach Förster liegt der Größenordnung von 5 – 10 nm [76–78].

Zur Überwindung der Auflösungsgrenze konventioneller optischer Systeme (vgl. Abs. 3.1) können nahfeldoptische Methoden eingesetzt werden. Der Zugriff auf einzelne Nanostrukturen mit Strukturabständen kleiner dem Beugungslimit erfolgt durch Einsatz optischer Nahfeldmikroskopie (vgl. Abs. 3.4).

Unabhängig von den Materialeigenschaften der verwendeten photochromen Substanz ergeben sich für die Anwendung nanostrukturierter Schichten als optischer Speicher weitere Anforderungen an den Schichtaufbau:

- *Stabile Speicherelemente:* Bei Raumtemperatur müssen die Dot-Strukturen form- und ortsstabil, sowie chemisch beständig gegenüber Umwelteinflüssen wie Temperaturschwankungen, Feuchtigkeit, Sauerstoff und Ozon sein.
- *Hohe Elementdichte:* Um eine sinnvolle Speicherkapazität zu ermöglichen ist eine dichte Packung der Speicherstrukturen notwendig. Günstig ist eine Packungsdichte, die deutlich höher als die kommerziell verfügbarer Systeme (BluRay-Disk  $20.1 \cdot 10^6 \frac{\text{bit}}{\text{mm}^2}$  [37, 38]) ist.
- *Gleichförmige Speicherelemente:* Die einzelnen Speicherstrukturen müssen sowohl geometrisch, als auch hinsichtlich ihres optischen Nachweissignals homogen und gleichförmig sein. Dies ist vor allem zur fehlerfreien optischen Detektion des Schaltzustands über den Nachweis der Absorption notwendig.
- *Regelmäßige Anordnung:* In regelmäßigen Mustern ist die einzelne Speicherzellenposition berechenbar. Abb. 2.1(c) zeigt die Möglichkeit gezielten Anfahrens und Ansteuerns des einzelnen Dots.

Die Herstellung solcher Schichten wurde in unserer Arbeitsgruppe in den vergangenen 10 Jahren untersucht, weiterentwickelt und optimiert. Ausgehend von den ersten ungeordneten Schichten [13, 14] können heute durch Verwendung vorstrukturierter Substrate regelmäßig dicht angeordnete Speicherstrukturen aus photochromem Material reproduzierbar hergestellt werden [10, 11]. Diese erfüllen die oben angegebenen Anforderungen an Struktur und Stabilität für das konzipierte Speicherkonzept.

# Kapitel 3

## Kenntnisstand

Im Folgenden werden die Grenzen der konventionellen Mikroskopie zum Erfassen und Manipulieren von Nanostrukturen aufgezeigt. Darüberhinaus wird der optische Zugang zu diesen Strukturen im Nahfeld motiviert und dargestellt.

### 3.1 Grenzen der konventionellen Mikroskopie

Die Grenze des Auflösungsvermögens eines konventionellen optischen Systems bildet das Abbe'sche Beugungslimit [79]. Ende des 19. Jahrhunderts wurden mit den Untersuchungen von Ernst Abbe die Grenzen der klassischen Mikroskopie, d.h. der Mikroskopie im Fernfeld deutlich. In seinen 1873 veröffentlichtem Werk „Beiträge zur Theorie des Mikroskops und der mikroskopischen Wahrnehmung“ [80] wird über die Bildentstehung nichtselbstleuchtender Objekte im Mikroskop berichtet. Das Beugungslimit wird von ihm durch

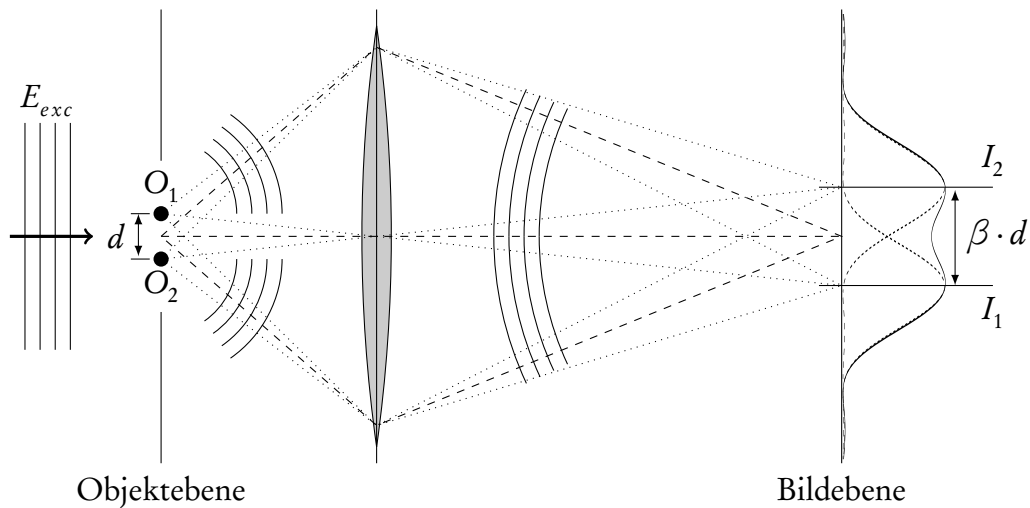
$$d = \frac{\lambda}{2n \cdot \sin \Theta} \quad (3.1)$$

angenähert [80]. Hierbei ist  $\lambda$  die Wellenlänge des Lichts der Beleuchtung,  $n$  der Brechungsindex des umgebenden Mediums und  $\Theta$  der Halbwinkel der Objektivöffnung des Mikroskops.

Ungefähr zur selben Zeit veröffentlicht von Helmholtz seine Monographie „Die theoretische Grenze für die Leistungsfähigkeit der Mikroskope“ [81]. Er berechnet 1874 die Auflösungsgrenze  $\sigma$  zweier leuchtender Punkte im Mikroskop zu

$$\sigma = \frac{d}{2} = 0.6098 \frac{\lambda}{\text{NA}}. \quad (3.2)$$

Hierbei ist  $d$  der Durchmesser des in die Objektebene projizierten Beugungsbildes einer Punktlichtquelle im Mikroskop,  $\lambda$  die emittierte Wellenlänge der Lichtquelle und NA die numerische Apertur des Objektivs (vgl. Anh. A.2). Physikalische Grundlage hierfür ist die endliche Ausdehnung der Objektiv-Apertur, die nur einen gewissen Raumwinkel abdeckt. Aufgrund der Wellennatur des Lichts wird für eine Punktlichtquelle, die sich im Verhältnis zur Lichtwellenlänge  $\lambda$  weit vom Objektiv entfernt befindet, die Abbildung durch die Fraunhofer-Beugung beschrieben. Es ergibt sich so keine Punkt-zu-Punkt-Abbildung, sondern eine Abbildung, die einen Punkt auf eine Fläche projiziert (Abb. 3.1). Das



**Abb. 3.1:** Beugungsbegrenzte Auflösungsvermögen: Zwei gleichzeitig leuchtende Objekte  $O_1$  und  $O_2$  besitzen einen Abstand  $d$  in der Objektelebene. Sie erzeugen eine überlagerte Punkt-Antwortfunktion in der Bildebene. Die zwei Objekte sind unterscheidbar, wenn ihre Bilder  $I_1$  und  $I_2$  eindeutig zu identifizieren sind, d.h. wenn die gemeinsame Antwortfunktion zwischen den Amplituden der Einzelbilder ein identifizierbares Minimum aufweist [82]. Die Bilder sind dann um  $\beta \cdot d$  voneinander entfernt.  $\beta$  ist die Vergrößerung des optischen Systems. Die Abbildung ist Bergmann-Schäfer Optik [79] entnommen.

Beugungsmuster wird als Airy-Scheibe [83] bezeichnet. Bei einer kreisförmigen Beugungsöffnung und senkrechter Einstrahlung wird die Fraunhofer-Beugung durch das Kirchhoff'sche Beugungsintegral

$$\psi(u, v) = \iint_A f(x, y) \cdot e^{-i(ux+vy)} dx \cdot dy \quad (3.3)$$

$$\psi(u, v) = \int_0^R \int_0^{2\pi} e^{-i \cdot \rho \xi (\cos \Phi \cos \Theta + \sin \Phi \sin \Theta)} \rho \cdot d\rho d\Theta = \int_0^R \int_0^{2\pi} e^{-i \rho \xi \cos(\Theta - \Phi)} \rho \cdot d\rho d\Theta \quad (3.4)$$

beschrieben. Durch Substitution der Koordinaten  $u, v, x, y$  durch die Parameter der Blende  $\mathfrak{B}(\rho, \Theta) \rightsquigarrow x = \rho \cos \Theta \quad y = \rho \sin \Theta$  und des Beugungsbildes  $\mathfrak{J}(\xi, \Phi) \rightsquigarrow u = \xi \cos \Phi \quad v = \xi \sin \Phi$  in Gl. (3.3) und Transformation in Polarkoordinaten ergibt sich Gl. (3.4). Das Beugungsintegral in Polarkoordinaten lässt sich durch die Besselfunktion 1. Ordnung (vgl. Anh. C.1) lösen:

$$\psi(\xi, \Phi) = \frac{2\pi R \cdot \mathfrak{J}_1(\xi R)}{\xi} = \pi R^2 \frac{2 \cdot \mathfrak{J}_1(\xi R)}{\xi R} \quad (3.5)$$

Die Airy-Scheibe bildet das Maximum im Zentrum des rotationssymmetrischen Beugungsbildes. Der Durchmesser reicht bis zur ersten Nullstelle der Gl. (3.5). Diese liegt bei  $\xi R = 3.83$  bzw.

$$\sin \Theta = \frac{\xi}{k_0} = \frac{3.83 \lambda}{2\pi R} = 1.22 \cdot \frac{\lambda}{2R} \quad (3.6)$$

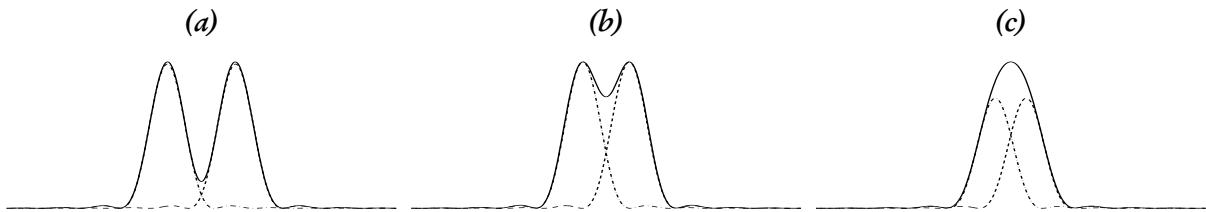
Hierbei ist  $\lambda$  die Wellenlänge des Lichts und  $R$  der Radius der Beugungsöffnung. Ist diese kreisförmig, so ergibt sich die Intensitätsverteilung  $I_\varphi$  bei senkrechter Einstrahlung in Abhängigkeit des Richtungs-

winkels  $\varphi$  durch Fouriertransformation [79]. :

$$I_{\varphi} = I_0 \cdot \frac{2 \cdot \mathfrak{J}_1^2\left(\frac{2\pi}{\lambda} R \sin(\varphi)\right)}{\frac{2\pi}{\lambda} R \sin(\varphi)} \quad (3.7)$$

Der Lichtpunkt der Quelle wird also auf die Fläche bis zur ersten Nullstelle der Besselfunktion abgebildet. Diese Forderung entspricht dem sogenannten Rayleigh-Kriterium. Es ergibt sich so die Helmholtz'sche Gleichung (Gl. (3.2)). Dieses Ergebnis deckt sich mit der Näherung von Abbe in Gl. (3.1).

Die Definition wann zwei Objekte als getrennte Objekte identifizierbar sind, stammt von Rayleigh [84]<sup>1</sup>. Im Rayleigh-Kriterium definiert er die Unterscheidbarkeit zweier Objekte. Diese ist gegeben, wenn sich die Airy-Scheiben der Bildfunktionen so überlagern, dass das Maximum des ersten Beugungsbildes in mindestens das erste Minimum des zweiten Beugungsbildes fällt (Abb. 3.2).



**Abb. 3.2:** Rayleigh-Kriterium: Abb. 3.2(a) zeigt die Überlagerung der Punkt-Bild-Funktion deutlich getrennter Objekte. Abb. 3.2(b) zeigt die Grenze der Unterscheidbarkeit nach dem Rayleigh-Kriterium [84]. In Abb. 3.2(c) überlagern sich die einzelnen Bildfunktionen so, dass die Maxima nicht mehr unterscheidbar sind. Die Intensität der Überlagerung ist höher als die Intensität der einzelnen Maxima.

In der Praxis lassen sich mit Lichtmikroskopen auch Strukturen, die sich teilweise überdecken, unterscheiden. Entscheidender Faktor sind hierfür die physiologischen Eigenschaften des menschlichen Auges, Objekte anhand ihrer Helligkeit und Form erkennen zu können. Die Erfahrung zeigt, dass sich so Strukturen bis ungefähr  $\frac{\lambda}{2}$  bei  $NA = 1$  erkennen lassen.

Die Obergrenze des Brechungsindex  $n$  für optische Gläser ist  $n \approx 1.5$ . Die theoretisch maximale numerische Apertur ist  $NA = n$ . Die Auflösungsgrenze ist somit theoretisch maximal  $d \approx \lambda/3$ . Die Annahmen von Abbe, Rayleigh und Helmholtz setzten ein lineares Verhalten der Wechselwirkung des verwendeten Lichts mit der beobachteten Materie voraus, beziehen jedoch weitere Eigenschaften der Probe nicht mit ein. Bei genauerer Kenntnis der Anregungsparameter [85], Licht-Materie-Wechselwirkung durch z.B. Mehrphotonenanregung zweier koaxialer Mikroskope [86–88]) oder spektraler Eigenschaften der Probe [82, 89] können auch Strukturen kleiner als das Beugungslimit unterschieden werden.

## 3.2 Raster-Mikroskopie

In der klassischen optischen Mikroskopie wird eine Teilfläche der Probe in die Bildebene des Mikroskops abgebildet. Im Unterschied hierzu wird bei der Rasterkraftmikroskopie die Probe Punkt für

<sup>1</sup>nach: John William Strutt, 3. Baron Rayleigh (\*1842 – †1919) – englischer Physiker. Nobelpreis 1904 für die Entdeckung von Argon und der Dichtebestimmung der wichtigsten Gase.

Punkt abgetastet und das Bild eines einzelnen Punkts in die Bildebene auf einen Detektor abgebildet. Verschiedene Punkte der Probenoberfläche werden nacheinander auf den Detektor abgebildet und die Informationen jeweils aufgezeichnet. Die einzelnen Bildpunkte ergeben in ihrer Komposition das gemessene Abbild der Probe. Dieses Prinzip der gesteuerten punktweisen Gewinnung von Messdaten und die anschließende Komposition als Bild wird als Rasterverfahren bezeichnet. Dieses ist allgegenwärtig zum Beispiel bei der Darstellung auf Bildschirmen und Druckern.

Das Rasterverfahren wird bei Mikroskopietechniken wie der Rasterelektronenmikroskopie, der Rastertunnelmikroskopie, der Konfokalmikroskopie, der Rasterkraftmikroskopie und der optische Nahfeldmikroskopie verwendet. Im Folgenden werden diese Systeme kurz beschrieben. Aufgrund ihrer Bedeutung für diese Arbeit wird auf die Konfokalmikroskopie und optische Nahfeldmikroskopie in getrennten Abschnitten (Abs. 3.3 und 3.4) näher eingegangen.

### 3.2.1 Rasterelektronenmikroskopie

Eine bereits lange Tradition besitzt das Rasterelektronenmikroskop (REM). Eingeführt wurde das REM bereits im Jahre 1935. Technische Bedeutung und weite Verbreitung als Routinegerät in der Industrie erlangte es dann in den 1960er Jahren. Beim REM tastet als Sonde ein scharf gebündelter Elektronenstrahl die Probe punktweise ab. Das Beugungsmuster wird detektiert. Der Strahldurchmesser beträgt 10 nm und weniger. Dies ist abhängig von der verfügbaren Beschleunigungsspannung [79]. Das Rasterelektronenmikroskop unterliegt analog zum optischen Lichtmikroskop dem Rayleigh-Kriterium und ist somit nach Gl. (3.2) beugungsbegrenzt. Die Auflösung ist in der sehr viel geringeren Wellenlänge des Elektronenstrahls begründet.

Im Zusammenhang mit der vorliegenden Arbeit wird das REM zur Charakterisierung und Auswahl der Glasfaserspitzen verwendet.

### 3.2.2 Rastertunnelmikroskopie

Das erste Rastertunnelmikroskop (STM- engl. Scanning-Tunneling-Microscope) wurde 1982 von Binnig und Rohrer aufgebaut [90]. Es nutzt als Informationsträger den Tunnelstrom zwischen Spitze und Probe, der sich je nach Abstand vergrößert oder verkleinert. Es lassen sich so Informationen über Topologie und Leitfähigkeit der Probe gewinnen. Im STM von Binnig und Rohrer wurden Piezo-Elemente zur Positionierung der Spitze relativ zur Probe und zum Rastern der Probe verwendet. Diese Technik hat die notwendigen mechanischen Eigenschaften, d.h. eine Auflösung im Bereich von Angström.

Die Untersuchung von Proben mit dem STM ist hier nur zur Vollständigkeit aufgeführt und wird im weiteren nicht mehr verwendet. Sie bildet jedoch in der Evolution der Raster-Mikroskopie den entscheidenden Entwicklungsschritt vor der Topographie-Messung mit dem Rasterkraftmikroskop AFM.



### 3.2.3 Raster-Kraft-Mikroskopie

Das Rasterkraftmikroskop (AFM- engl. Atomic-Force-Microscope) wurde 1986 in der Arbeitsgruppe rund um Nobelpreisträger G. Binnig<sup>2</sup> entwickelt [91, 92]. Es überwindet den entscheidenden Nachteil des STM nur auf leitfähigen Oberflächen messen zu können. In den letzten Jahren hat sich das AFM als Standardwerkzeug zur Untersuchung der Topographie von Oberflächen entwickelt [93–98]. Die Sondenspitze tritt in Kraftwechselwirkung mit der Probe. Dieses Wechselwirkungssignal wird detektiert und liefert ein Regelsignal um der Oberfläche der Probe mit konstantem Abstand zu folgen. Aus der Nachregelung der Sondenspitze erhält man die Topographie der Probenoberfläche. Verschiedene Verfahren der Kraftdetektion werden technisch verwendet und im Folgenden kurz erklärt:

- *Cantilever*: Die Sondenspitze befindet sich am Ende eines Federbalkens. Dieser wird bei Wechselwirkung der Spitze mit der Probe deformiert. Der reflektierte Detektionslichtstrahl [99] weicht in seiner Position aus. Diese Detektion erfolgt oft durch eine Vier-Quadranten-Diode. Die Regelkonstante, d.h. die Wechselwirkungskraft zwischen Probe und Sondenspitze, ist von der Kraftkonstante, hier dem Elastizitätsmodul der Cantilever-Aufhängung, abhängig. Je nach System kann im Kontakt- bzw. im Nicht-Kontakt-Modus (NC) gearbeitet werden. Beim NC-Modus wird der Cantilever resonant in Schwingung gesetzt. Detektiert wird die Amplitudenänderung der Resonanzamplitude bei Wechselwirkung der Spitze mit der Probe [100]. Dieses Verfahren wird im kommerziellen Rasterkraftmikroskop<sup>3</sup> des 3. Physikalischen Instituts verwendet.
- *Stimmgabeldetektor*: Beim Stimmgabeldetektor (tuning-fork-detection) [101, 102] schwingt das System aus Spitze und Erreger frei. Die Einheit besteht aus einem Quarz, der wie eine Stimmgabel zugeschnitten ist. An einem der Ausläufer der Gabel ist die Spitze befestigt. Eine Dämpfung der Spitze sorgt für eine Verstimmung der Stimmgabel und somit für ein Regelsignal. Das freischwingende System ändert seine Resonanzfrequenz bei Dämpfung. Mit Stimmgabeldetektoren werden häufig in Verbindung mit geätzten Wolframspitzen in Nahfeldmikroskopen eingesetzt [103–107].
- *Scherkraft-Nachweis*: Beim Scherkraft-Nachweis (shear-force-detection) schwingt eine Faser, die resonant angeregt wird [108]. Diese Anregung kann zum Beispiel, wie in dieser Arbeit verwendet, durch eine Piezokeramik erreicht werden. Der Nachweis erfolgt über die Messung der Veränderung der kapazitiven Eigenschaften der zur Anregung verwendeten Piezokeramik. Dieses Detektionsverfahren wird von dem in dieser Arbeit aufgebauten Rasterkraftmikroskop verwendet.

Messungen im Rasterkraftmikroskop können bei Zimmertemperatur und Normaldruck erfolgen. Somit eignet sich dieses Verfahren zur Untersuchung von biologischen und organischen Proben. Reine AFM-Mikroskope erreichen heute bereits Auflösungen bis in den subatomaren Bereich.

Das AFM-Verfahren spielt für die optische Nahfeldmikroskopie (SNOM) eine entscheidende Rolle, weil es zur Abstandsregelung dient. Als Nebeneffekt werden durch das AFM gleichzeitig Informationen über

<sup>2</sup>Nobelpreis Physik 1986 - E. Ruska, G. Binnig, H. Rohrer - für die Erfindung des Rastertunnelmikroskops.

<sup>3</sup>Gerätetyp: Asylum Research - MFP-3D Standalone Atomic Force Microscope

die Probentopographie gewonnen. Im AFM wird die Wechselwirkungskraft zwischen Probe und AFM-Sonde konstant ausgeregelt. Bei einer Wechselwirkung, die bereits eintritt bevor die Sonde Kontakt mit der Probe hat, lässt sich so die Sonde in konstantem Abstand relativ zur Probentopographie bewegen. Dies ist eine Grundvoraussetzung für die Qualität der Abbildung im optische Nahfeldmikroskop (Abs. 3.4).

### 3.3 Konfokalmikroskopie

Konfokalmikroskope sind heute gängig Werkzeuge in weiten Gebieten der Physik, Chemie und Biologie. Die Konfokalmikroskopie basiert auf einer Punkt zu Punkt zu Punkt Abbildung im optischen Fernfeld. Eine Punktlichtquelle wird zur Beleuchtung auf einen Punkt der Probe abgebildet. Dieser Punkt wird zum Nachweis auf einen Punkt in der optisch konjugierten Ebene abgebildet und vom Detektor aufgezeichnet. Die Konfokalmikroskopie unterliegt dem Beugungslimit und das Auflösungsvermögen liegt in den in Abs. 3.1 beschriebenen Grenzen.

In der vorliegenden Arbeit wird die Konfokalmikroskopie als Nachweisinstrument für Fluoreszenzmissionen der Probe verwendet (vgl. Abs. 4.1.6.2). Gleichzeitig dient es als hochempfindlicher Detektor für die optische Nahfeldmikroskopie (SNOM).

Im Folgenden wird das System daher ausführlicher beschrieben. Tieferegehende theoretische Beschreibungen finden sich in der Literatur [82, 109–111].

#### 3.3.1 Historie

Konfokalmikroskopie wurde in den 1950er Jahren erfunden [112] und von Minsky 1957 zum Patent angemeldet [113]. Das Verfahren war zu dieser Zeit noch nicht ausgereift und technisch schwer umsetzbar. Fortschritte wurden in den 60er Jahren durch die Arbeiten von Egger und Petran erzielt [114–118]. Als konfokales Laser-Scanning-Mikroskop ist das Verfahren seit den Arbeiten von Brakenhoff 1979 [119, 120] einsetzbar. Ab Mitte der 1980er Jahre wird das Konfokalmikroskop als Routinemessgerät verwendet [110, 121, 122].

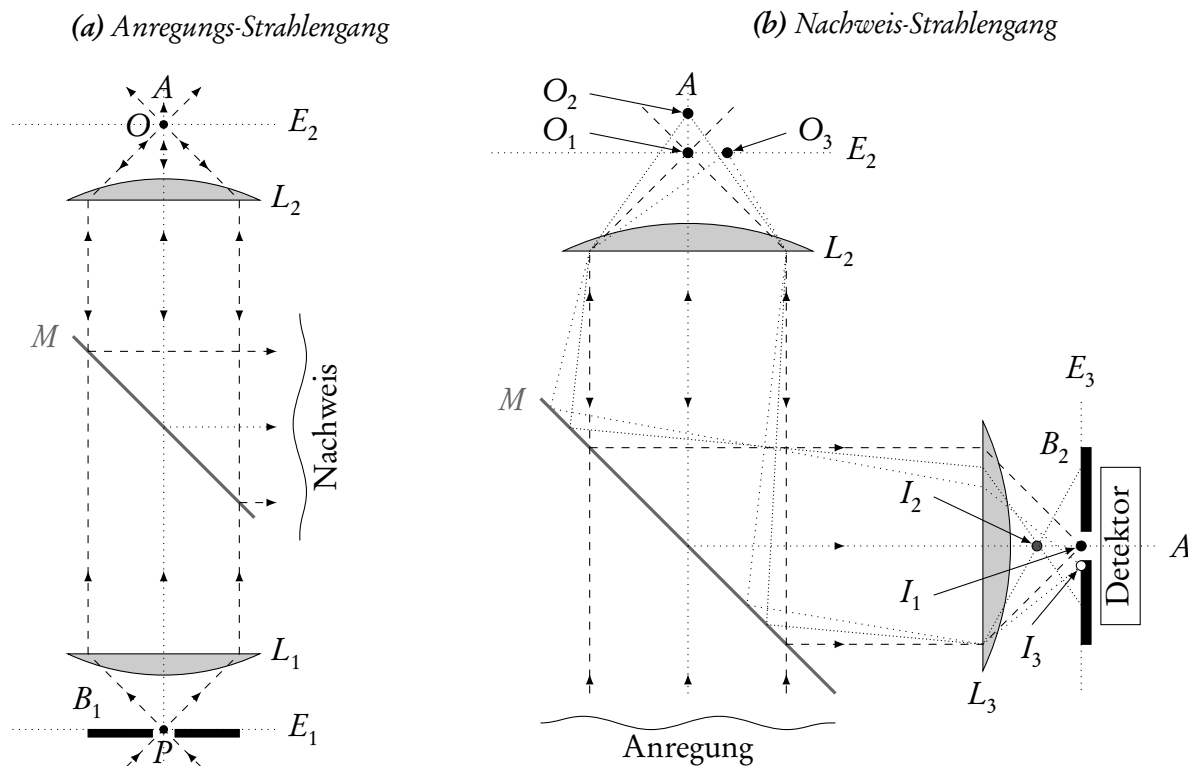
#### 3.3.2 Aufbau

Die Konfokalmikroskopie arbeitet im optischen Fernfeld, sowohl bei der Beleuchtung als auch beim Nachweis. Die Konfokalmikroskopie ist daher wie in Abs. 3.1 beschrieben, beugungsbegrenzt. Sie ist trotzdem sehr gut zur Untersuchung mit hoher Ortsauflösung und hoher Nachweisempfindlichkeit geeignet. Weiter wird sie zur hochauflösenden Bildgebung unter Verwendung verschiedener physikalischer Eigenschaften der Probe eingesetzt. So können zum Beispiel Bilder der emittierten Fluoreszenz [67, 75, 111, 122, 123] erzeugt werden. Darüberhinaus ist die Bildgebung unter Ausnutzung der nichtlinearen Eigenschaften der Probe [124–126], Mehrphotonenanregung [86–88], CARS<sup>4</sup> [127–130]

<sup>4</sup>CARS - Coherent Anti-Stokes Raman Scattering - kohärente Anti-Stokes-Raman-Streuung

oder SERS<sup>5</sup> [131, 132] möglich.

Das zu untersuchende Objekt wird im Konfokalmikroskop durch das Bild einer Punktlichtquelle beleuchtet (Abb. 3.3). Diese kann durch Abbildung einer beleuchteten kleinen Lochblende (Pinhole), einer Single-Mode-Glasfaser oder einer  $TEM_{00}$ -Mode eines Lasers erzeugt werden. Das vom Objekt reflektierte bzw. emittierte Licht wird von der Objektivlinse gesammelt und über einen Strahlteiler und die Detektionslinse auf das Pinhole in der Detektorebene abgebildet. Der Detektor zeichnet die Lichtintensität am Pinhole auf. Das Objekt wird mechanisch innerhalb einer Ebene in zwei Achsen ( $x$  &  $y$ -Achse) bewegt. Dies wird als *Rasterung* bezeichnet. Die am Detektor nachgewiesenen Photonen werden gegen die  $x$  &  $y$ -Achsen der Rasterbewegung aufgetragen dargestellt. Es entsteht ein konfokales Abbild der Probe.



**Abb. 3.3:** Prinzipskizze eines Konfokalmikroskops:  $M$  bezeichnet den teildurchlässigen Spiegel zur Trennung von Anregungs- und Nachweis,  $A$  die optische Achse des Systems. Abb. 3.3(a) zeigt den Anregungsstrahlengang. Die Punktlichtquelle  $P$  liegt in der zur Objektebene ( $E_2$ ) konjugierten Ebene  $E_1$ .

Abb. 3.3(b) zeigt den Nachweisstrahlengang eines Konfokalmikroskops. Nur das Objekt ( $O_1$ ), das auf der optischen Achse liegt und sich gleichzeitig in der zur Nachweisebene  $E_3$  konjugierten Ebene  $E_1$  befindet, wird vom Detektor nachgewiesen. Die scharfen Bilder der anderen Objekte ( $I_2$  &  $I_3$ ) liegen entweder vor der Nachweisebene ( $I_2$ ) oder nicht auf der optischen Achse ( $I_3$ ). Ihre Signale werden daher vom System unterdrückt und nicht detektiert.

<sup>5</sup>SERS - Surface Enhanced Raman Scattering - oberflächenverstärkte Raman-Streuung

### 3.3.3 Konfokal-Prinzip

Der Nachweis im Konfokalmikroskop stellt sicher, dass nur Licht aus dem Fokusbereich am Detektor auftritt und nachgewiesen wird. Dies wird durch den Einsatz einer Lochblende im Nachweis erreicht (Nachweis-Pinhole in Abb. 3.3(b)). Konfokale Detektion bedeutet, das Licht, das nicht aus dem Fokalvolumen stammt nicht nachgewiesen wird. Seitwärts versetzte Strahlen werden vom Nachweis-Pinhole blockiert. Axial versetzte Lichtquellen außerhalb des Fokalvolumens werden stark abgeschwächt. Qualitativ ist dies in Abb. 3.3(b) dargestellt. Die theoretische Beschreibung findet sich in [82, 111, 133, 134].

Das Auflösungsvermögen eines Konfokalmikroskops ist von der Punktantwort (point spread function – PSF)  $\mathfrak{P}$  des Systems abhängig (vgl. Abs. 3.1). Es gilt für das Gesamtsystem:

$$\mathfrak{P}_{\text{Gesamtsystem}} \approx \mathfrak{P}_{\text{Anregung}} \times \mathfrak{P}_{\text{Nachweis}} \quad (3.8)$$

Hierbei wird  $\mathfrak{P}_{\text{Anregung}}$  durch die Feldverteilung im Fokus des zur Anregung verwendeten Lichts bestimmt.  $\mathfrak{P}_{\text{Nachweis}}$  ergibt sich aus den Raumfiltereigenschaften der Blende  $B_2$  im Nachweisstrahlengang [82, 111].

Wie in Abb. 3.3(b) gut zu erkennen, besitzt ein Konfokalmikroskop die Fähigkeit einzelne Ebenen der Probe nachzuweisen. Ausgedehnte Proben können dreidimensional gerastert und untersucht werden. Physikalischer Hintergrund ist die begrenzte Ausdehnung der Punktantwortfunktion  $\mathfrak{P}$  in axialer Richtung [111].

## 3.4 Optisches Nahfeldmikroskop

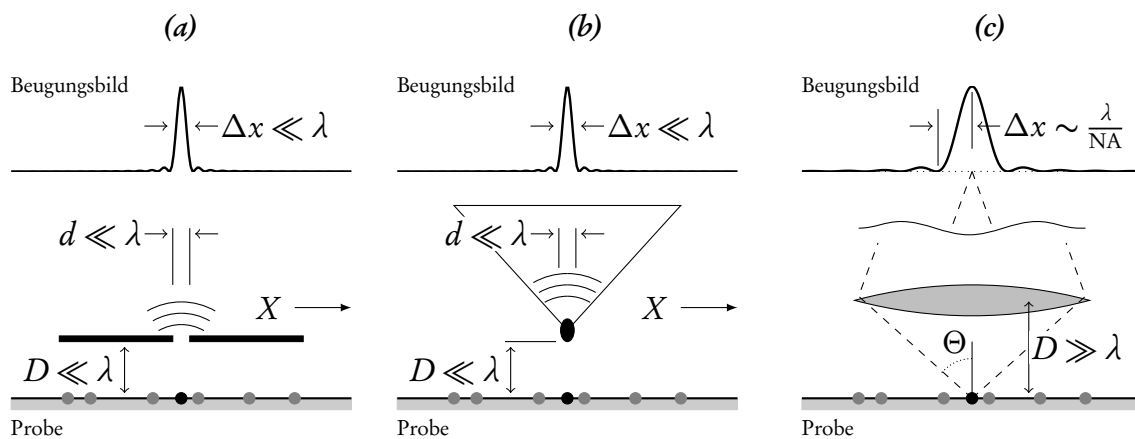
### 3.4.1 Nahfeld-Optik

Als Nahfeld-Optik wird die Untersuchung elektromagnetischer Wellen und deren Wechselwirkung mit Materie in Bereichen, in denen die klassische Beschreibung keine homogene Ausbreitung zulässt bezeichnet. Man unterscheidet zwei Arten optischer Nahfelder: Zum Einen die am Ort der Entstehung elektromagnetischer Strahlung bestehenden (primären) Felder und zum Anderen die durch Wechselwirkung einer auf eine Oberfläche einfallenden elektromagnetischen Welle entstehenden (sekundären) Nahfelder.

Die physikalischen Eigenschaften optischer Nahfelder unterscheiden sich signifikant von den Eigenschaften einer frei propagierenden elektromagnetischen Welle. Unterschiede bestehen hinsichtlich Polarisation [135, 136], Energiedichte [137], räumlicher und zeitlicher Kohärenz [138–140] und den Wechselwirkungsmechanismen zwischen Licht und Materie [141–145]. Diese Mechanismen und die starke Ortsabhängigkeit ermöglichen höchstempfindliche und höchstauflösende optische Mikroskopie und Spektroskopie [82, 146–148].

Im Kontrast zur klassischen Fernfeld-Optik ist im optischen Nahfeld die Auflösung nicht mehr durch die Wellenlänge  $\lambda$  des einfallenden Lichts definiert (vgl. Abs. 3.1), sondern lediglich vom Sondendurchmesser  $d$  abhängig. Die Fraunhofer-Beugung ist die räumliche Fourier-Transformation des beugenden

Objekts. Analog zur Frequenz zeitlicher Fourier-Transformationen wird bei räumlicher Transformation die Raumfrequenz oder Ortsfrequenz definiert. Diese entspricht dem Kehrwert der räumlichen Periodenlänge. Die lokal wirkende Sonde stellt sicher, dass nur Photonen aus einem eng begrenzten Probenvolumen detektiert werden, beziehungsweise nur ein eng begrenztes Volumen angeregt wird das heißt die Bandbreite der Ortsfrequenzen ist nicht mehr durch  $\Delta k = \frac{4\pi NA}{\lambda}$  begrenzt. Diese stark lokalisierte Anregung, beziehungsweise das lokalisierte Nachweisvolumen ist in Abb. 3.4 illustriert.



**Abb. 3.4:** Schematischer Vergleich der optischen Abbildung im Nahfeld mit Apertur (Abb. 3.4(a)) bzw. Nano-Emitter (Abb. 3.4(b)) und beugungsbegrenzter konventioneller Fernfeldmikroskopie (Abb. 3.4(c)).

Bei einem optischen Nahfeldmikroskop SNOM wird eine Sonde nahe ( $D \ll \lambda$ ) an der Probenoberfläche entlang gerastert. Die Sonde enthält zur punktwweisen Beleuchtung eine optische Apertur, bzw. einen optischen Emitter (vgl. Abbn. 3.4(a) und 3.4(b)). Das transmittierte oder emittierte Licht wird vom Detektor aufgezeichnet. Ein zweidimensionales Bild wird durch Rasterung der Probe aufgezeichnet. Die optische Auflösung des System ist ausschließlich von den Abmessungen der Punktlichtquelle abhängig.

Zum Vergleich zeigt Abb. 3.4(c) die beugungsbegrenzte Abbildung im konventionellen Mikroskop. Hierbei ist der Proben-Objektiv-Abstand  $D \gg \lambda$ . Das Auflösungsvermögen  $\Delta x$  wird durch die Lichtwellenlänge  $\lambda$  und die numerische Apertur  $NA = n \cdot \sin \Theta$  bestimmt (vgl. Abs. 3.1). Im konventionellen Mikroskop ist die Abbildung der Probenfläche auf einen geeigneten Flächen-Detektor (zum Beispiel auf einen CCD-Chip) und hiermit die direkte Aufnahme eines Bildes möglich.

### 3.4.2 Historie

Bereits im Jahre 1928 wurde von Synge ein Verfahren zur Bildgebung mit einer Auflösung höher als das Beugungslimit klassischer Mikroskope vorgeschlagen [149]. Er schlägt vor, dass hierzu eine kleine Apertur sehr nahe an der Oberfläche der Probe verwendet werden soll. Die optische Auflösung entspricht dann der räumlichen Ausdehnung der verwendeten Apertur (Apertur-SNOM). Die Sonde selbst liefert so eine Aussage über den jeweils betrachteten Punkt. Durch Rastern wird die Probenoberfläche abgetastet. Diese einzelnen Bildpunkte ergeben in ihrer Komposition das gemessene Abbild der Probe.

Syngé schreibt: „*By means of the method the present theoretical limitation of the resolving power in microscopy seems to be completely removed and everything comes to depend upon technical perfection*“ [150]. Er sieht sein Verfahren als Methode zur Überwindung der Beugungsbegrenzung konventioneller Mikroskope. Die optische Auflösung ist lediglich vom technisch Machbaren, das heißt von der Sonde abhängig [82, 151]. Bereits 1932 schlägt Syngé die Verwendung von piezoelektrischem Quarz zur Erzeugung der Rasterbewegung vor [152].

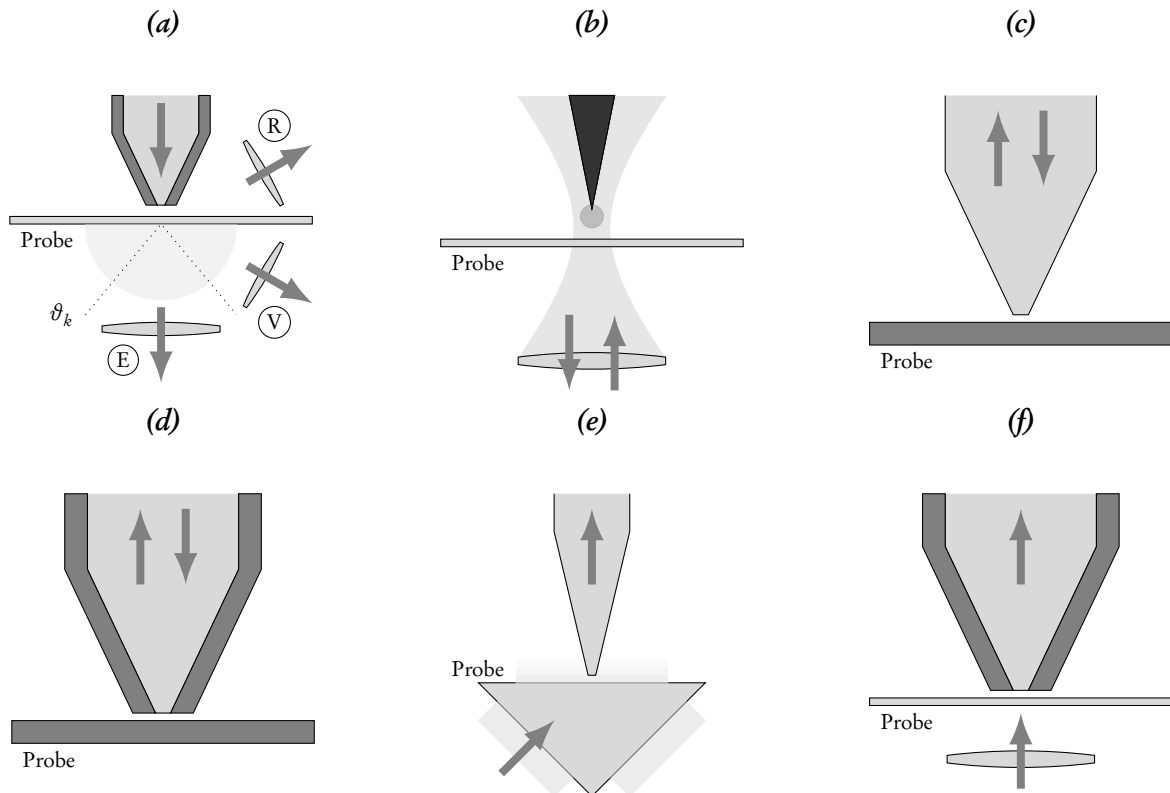
Alternativ beschreibt Syngé eine Mikroskopie-Methode [150], bei der das an einem kleinen Goldpartikel gestreute Licht als Nano-Lichtquelle verwendet wird [153]. Die hieraus entstandene Streu-Nahfeldmikroskopie (engl. Scattering-SNOM) ist heute eine etablierte Nahfeld-Mikroskopietechnik [154–157]. In Anlehnung an diese Idee, jedoch genau invers wirkend, beschreibt Wessel Mitte der 80er Jahre des letzten Jahrhunderts die Verwendung von Partikeln als optische Nano-Sonde [158]. Er beschreibt den Partikel als Antenne, die das einfallende elektromagnetische Feld empfängt. Diese Veröffentlichung schlägt als Erste die Brücke zwischen der klassischen Elektrodynamik von Antennen [159] und der Nahfeldoptik [82, 154, 160–169]. Antennen-SNOMs werden hauptsächlich zur Untersuchung der Energie-Transfer-Prozesse auf der Probe und zwischen Probe und Sonde verwendet [170–175].

Als Vertreter der Klasse der ebenso erstmals erwähnten Rastersondenmikroskope benötigt das optische Nahfeld-Mikroskop eine stabile und präzise Positionierung der Sonden nahe an der Probe. Dieses mechanische Problem verhinderte lange Zeit die Realisation von Syngés Vorschlag. Erst 1972 wiesen Ash und Nicholls [176] nach, dass sich mit Mikrowellen Auflösungen jenseits des Beugungslimits realisieren lassen.

Am 22. Oktober 1982 gelang es Winfried Denk aus der Arbeitsgruppe von D.W. Pohl in den IBM-Laboren in Zürich die Idee Syngés aus dem Jahre 1928 mit Licht umzusetzen. Diese Arbeit wurde zuerst in der Patentanmeldung [177, 178] und anschließend in der wissenschaftlichen Literatur dokumentiert [179]. Erst durch die Erfindung des STM durch Binnig und Rohrer [90, 180] (vgl. Abs. 3.2.2) stand die notwendige Technologie zur Verfügung eine Apertur mit einem Durchmesser deutlich kleiner als die Lichtwellenlänge sehr nahe an einer Oberfläche präzise entlang zu bewegen. Entscheidend war hier der Einsatz von Piezokeramiken als Translator. Mit der Erfindung des AFM [91] wurde die notwendige Abstandsregelung auch bei nicht leitfähigen Proben ermöglicht.

Zur gleichen Zeit wurden unabhängig davon Versuche in der Gruppe von Aaron Lewis an der Universität von Cornell durchgeführt. Diese Gruppe veröffentlichte vor Pohl ihre Ergebnisse mit Sub- $\lambda$ -Auflösung [181–183].

Aufgrund dieser beiden unabhängigen Forschungsaktivitäten haben sich zwei äquivalente Bezeichnungen für die Nahfeldmikroskopie etabliert. Die europäische Arbeitsgruppe um Pohl nannte ihr System Scannig Near-field Optical Microscope (SNOM). Die Gruppe an der Cornell-Universität Near-field Scanning Optical Microscope (NSOM). Die Bezeichnung SNOM betont ihre Mitgliedschaft in der Klasse der Rastersondenmikroskope, wohingegen die Bezeichnung NSOM die Nahfeld-Eigenschaft des Systems hervorhebt. Beide Bezeichnungen sind heute in der Literatur gebräuchlich und beschreiben das gleiche System [82, 151, 184]. Im Folgenden wird SNOM als Bezeichnung für das optische Nahfeldmikroskop verwendet.



**Abb. 3.5:** SNOM-Systeme existieren in verschiedenen Varianten, die sich in der Art der verwendeten Beleuchtung und im Detektionsverfahren unterscheiden. Die Varianten Abb. 3.5(a) und 3.5(b) verwenden das Nahfeld zur Anregung und detektieren das emittierte Licht im Fernfeld. Umgekehrt ist die Situation bei Abb. 3.5(e) und 3.5(f), Anregung im Fernfeld, Detektion im Nahfeld. Bei Abb. 3.5(c) und 3.5(d) wird im Nahfeld sowohl beleuchtet als auch nachgewiesen.

### 3.4.3 SNOM-Varianten

Im Verlauf der Entwicklung der Nahfeldmikroskopie wurde eine große Zahl von Mikroskopen basierend auf unterschiedlichen nahfeldoptischen Techniken aufgebaut. Sie unterscheiden sich technisch in der Art der verwendeten Sonde, der Beleuchtung und der Detektion des optischen Signals sowie theoretisch im beschreibenden Modell zur Nahfeldoptik bzw. zur Bildentstehung im Nahfeld. Im Folgenden werden die grundlegenden Varianten kurz erläutert.

- **Apertur-SNOM:** Das Apertur-SNOM verwendet zur Beleuchtung der Probe eine kleine optische Öffnung an der optisch isolierten Sondenspitze (Abb. 3.5(a)) [82, 151, 184–186]. Diese wird auch als Apertur bezeichnet. Die Isolation wird in der Regel durch eine Metall-Beschichtung erreicht. Nachgewiesen wird im Fernfeld das transmittierte (E), gestreute (V) (scattering-type SNOM) oder reflektierte Licht (R) (R-SNOM). Hier kann sowohl eine separate Nachweisoptik verwendet, als auch das in die Spitze zurückreflektierte Signal gemessen werden (vgl. Abb. 3.5(d)).
- **Aperturlose-SNOM oder Antennen-SNOM:** Bei aperturlosen Nahfeldmikroskopen (Abb. 3.5(b)) entsteht bei Fernfeld-Beleuchtung an der Sondenspitze ein stark fokussiertes optisches Feld bzw. wird ein Nano-Emitter als sekundär Lichtquelle verwendet. Die Detektion erfolgt in Transmission oder in Reflexion im Fernfeld. Mit diesen „Antennen“-SNOM wurden die bis heute höchsten

Auflösungen von wenigen Nanometern erreicht. Ferber et al. berichtet über Auflösungen von  $1 - 10\text{nm}$  [187]. Detaillierte Beschreibungen finden sich in [104, 163, 188–198].

- *Photonen-Tunnel Mikroskope (Photon Scanning Tunneling Microscope (PSTM):* Diese dritte Konfiguration für Nahfeld-Mikroskope (Abbn. 3.5(c) und 3.5(e)) basiert auf der direkten Detektion von lokalisierten optischen Feldern im Nahfeld der Probe durch eine unbedampfte Sondenspitze [161, 186, 199–202]. Bei Abb. 3.5(e) wird die Probe im flachen Winkel durch ein Prisma beleuchtet. Am Übergang Prisma→Luft findet Totalreflexion statt. Objekte an der Grenzfläche zwischen Glasprisma und der Luft befinden sich im optischen Nahfeld des eingestrahnten Felds.

Das in dieser Arbeit verwendete Konzept ist das eines Apertur-SNOM, mit der Detektion in Transmission. Die notwendigen Nahfeldsonden werden in einem aufwändigen Prozess selbst hergestellt (Abs. 4.2).

### 3.4.4 Ausbreitung von optischen Nahfeldern

Licht breitet sich in Form von Wellen im Raum aus. Ursache der Lichtemission sind sich schnell bewegende Ladungen. Dies wird in Abs. 8.1.2.1 theoretisch detailliert dargestellt. Lösungsansätze für die Beschreibung der sich zeitlich variierenden elektrischen und magnetischen Felder liefern die Maxwell-Gleichungen [159]. Beliebige Ladungs- und Stromverteilungen lassen sich in Form von retardierten Potentialen beschreiben:

$$A(\vec{r}, t) = \frac{1}{c} \int_V \frac{\vec{J}(\vec{r}', t - \frac{1}{c} |\vec{r} - \vec{r}'|)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad \varphi(\vec{r}, t) = \int_V \frac{\rho(\vec{r}', t - \frac{1}{c} |\vec{r} - \vec{r}'|)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (3.9)$$

Mit Stromdichte  $\vec{J}$ , Ladungsdichte  $\rho$ , Lichtgeschwindigkeit  $c$  und stromführendem Volumen  $V$ . Das Potential zu einem bestimmten Zeitpunkt  $t$  wird von der Störung zu einem früheren Zeitpunkt  $t'$  bestimmt. Diese Signalverzögerung wird durch den Retardierungsterm  $t_r = t - |\vec{r} - \vec{r}'|/c$  berücksichtigt. Aus den Potentialen  $A$  und  $\varphi$  lassen sich alle messbaren elektromagnetischen Größen ableiten.

Eine SNOM-Sonde als Punktlichtquelle kann durch einen zeitlich oszillierenden Dipol beschrieben werden. Durch Fourier-Zerlegung der Stromdichte  $\vec{J}$  nach Frequenzen lässt sich  $A$  aus Gl. (3.9) umschreiben als

$$A(\vec{r}, t) = e^{-i\omega t} \frac{1}{c} \int_V \frac{e^{ik|\vec{r}-\vec{r}'|}}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \vec{J}(\vec{r}') \cdot d\vec{r}' \xrightarrow{d \ll \lambda, r} A(\vec{r}, t) = e^{-i\omega t} \frac{e^{ikr}}{r \cdot c} \int_V \vec{J}(\vec{r}') \cdot d\vec{r}' \quad (3.10)$$

Die Vereinfachung des Vektorpotentials  $\vec{A}$  aus Gl. (3.10) ist für kleine Quelldimensionen  $d \ll \lambda, r$  gültig. Mit Hilfe von

$$B = \nabla \times A \quad E = \frac{i}{k} \nabla \times B \quad (3.11)$$

lässt sich die elektromagnetische Feldverteilung um den Dipol berechnen. Unterschieden wird das Nahfeld vom Fernfeld anhand des Abstands zum Dipol. Für das Nahfeld gilt  $d \ll r \ll \lambda$ , respektive  $d \ll \lambda \ll r$  für das Fernfeld. Magnetisches und elektrisches Feld verhalten sich wie im Folgenden



dargestellt:

$$\vec{E} \sim \frac{1}{r} \cdot e^{i(kr - \omega t)} \quad \vec{B} \sim \frac{1}{r} \cdot e^{i(kr - \omega t)} \quad \text{Fernfeld : } r \geq \lambda \quad (3.12)$$

$$\vec{E} \sim \frac{1}{r^3} \cdot e^{-i\omega t} \quad \vec{B} \sim \frac{1}{r^3} \cdot e^{-i\omega t} \quad \text{Nahfeld : } r \ll \lambda \quad (3.13)$$

Für die Abstandsabhängigkeit der elektromagnetischen Energiedichte gilt:

$$u(r) = \frac{1}{8\pi} (\vec{E} \cdot \vec{D} + \vec{B} \cdot \vec{H}) \sim \begin{cases} \frac{1}{r^2} & r \geq \lambda \quad \dots \text{Fernfeld} \\ \frac{1}{r^6} & r \ll \lambda \quad \dots \text{Nahfeld} \end{cases} \quad (3.14)$$

Eine detaillierte Herleitung des Strahlungsverhaltens eines Dipols findet sich in den Grundlagen zum Berechnungskapitel in Abs. 8.1.

Im Fernbereich verhalten sich die Felder aus Gl. (3.12) wie propagierende elektromagnetische Wellen (EM-Wellen). Die Amplitude der Felder nimmt umgekehrt proportional mit dem Abstand  $r$  ab. Die Energiedichte sinkt respektive proportional zu  $1/r^2$  (Gl. (3.14)).

Im Nahfeld ist das Verhalten der Felder (Gl. (3.13)) deutlich unterschiedlich zur klassischen EM-Welle. Die hochfrequente Oszillation mit der Frequenz  $\omega$  ist noch vorhanden, jedoch wird die Amplitude mit proportional zu  $1/r^3$  gedämpft. Nahfelder propagieren nicht. Eine wellenförmige Ausbreitung findet nicht statt. Da  $k \cdot r \ll 1$  ist, wird der Betrag der magnetischen Flussdichte  $|\vec{B}|$  mit sinkendem  $r$  sehr klein. Die Amplitude des elektrischen Felds  $|\vec{E}|$  zeigt diese Abhängigkeit nicht. Im Nahfeld dominiert somit das elektrische Feld  $E$ . Die Energiedichte in Gl. (3.14) verhält sich im Nahfeld umgekehrt proportional zur sechsten Potenz des Abstands. Die Reichweite elektromagnetischer Nahfelder ist daher sehr gering. Bezogen auf auf eine SNOM-Sonde ist folglich das Wechselwirkungsvolumen zwischen Sonde und Probenobjekt stark begrenzt und hochgradig vom Abstand abhängig. Die im Nahfeld enthaltenen Informationen der Probenoberfläche beschreiben somit räumlich hochfrequente Details der Objektstruktur. Die geringe Reichweite der optischen Nahfelder ermöglicht die hohe optische Ortsauflösung beim Einsatz nahfeldmikroskopischer Techniken.

### 3.4.5 Detektion von Nahfeldinformationen im Fernfeld

Optische Nah- und Fernfelder werden nicht nur von schwingenden elektrischen Dipolen erzeugt. Sie treten aufgrund der immer vorhandenen Beugung an jedem räumlich begrenzten Objekt auf. Unabhängig davon ob das Objekt beleuchtet wird oder selbst leuchtet.

Im Fourier-Raum (vgl. Abs. 3.1) kann die durch Nahfeldmikroskopie erreichte Erhöhung der räumlichen Auflösung als deutliche Erweiterung der Bandbreite des Systems dargestellt werden. Nicht propagierende Moden der elektromagnetischen Wellen mit hoher Raumfrequenz werden in propagierende Moden umgewandelt.

Trifft eine elektromagnetischen Welle auf eine Grenzschicht zwischen zwei Medien, so wird diese an der Grenzfläche gebeugt. Das reflektierte und transmittierte Licht enthält somit Informationen über

die lokale Beschaffenheit der Grenzfläche. Im Fourier-Raum gilt für die Komponente in Ausbreitungsrichtung  $z$  des Wellenvektors  $\vec{k}$  der gebeugten Welle [203]:

$$k_z^2 = \left(\frac{1}{c} \cdot n\omega\right)^2 - (k_x^2 + k_y^2). \quad (3.15)$$

Ist  $k_z^2 > 0$  so ist die Wellengleichung der gebeugten Welle:

$$\vec{E}(x, y, z) = E_0 \cdot e^{i(k_x x + k_y y + k_z z)}. \quad (3.16)$$

Hierbei sind  $k_x, k_y, k_z$  die propagierenden Moden der elektromagnetischen Welle. Das Verhalten entspricht dem des Dipols aus Gl. (3.12) im Fernfeld. Die Moden  $k_x, k_y$  enthalten laterale Informationen über die Licht-Proben-Wechselwirkung mit kleiner Raumfrequenz, d.h. geringer Ortsauflösung.

Ist  $k_z^2 < 0$ , so enthält die Wellengleichung hochfrequente Moden  $k_x$  und  $k_y$ :

$$E(x, y, z) = E_0 \cdot e^{i(k_x x + k_y y)} \cdot e^{-|k_z|z} \quad (3.17)$$

Die Ausbreitung findet nur entlang der Oberfläche in x-y-Richtung statt und klingt da  $k_z$  imaginär ist exponentiell in z-Richtung ab. Das Verhalten ist mit dem des Dipols (Gl. (3.13)) im Nahfeld vergleichbar. Es ergeben sich objektgebundene und nicht propagierende Felder. Dies erklärt die begrenzte Auflösung eines Mikroskops im Fernfeld.

Gegenteilig verhält es sich, wenn sich im Nahfeld ein lateral kleines Objekt ( $d < l/k_{x,y}$ ), z.B. eine SNOM-Spitze befindet. Die Wechselwirkung des Nahfelds mit dem beugenden Objekt wandelt die nicht propagierenden Moden der elektromagnetischen Welle in propagierende Moden um. Diese können dann im Fernfeld detektiert werden und tragen die hochfrequenten Informationen des Nahfelds [82, 184, 186, 203, 204]. Diese Wechselwirkungsprozesse sind mit dem Dipol-Modell Abs. 8.1 beschreibbar. Da Sonde und Objektstruktur kleiner als die Lichtwellenlänge sind, kann der Transferprozess als Kopplung zweier Dipole im Nahfeld aufgefasst werden [159, 193, 205]. Während des Rastervorgangs bilden Sonde und Objekt ein temporäres lokales Strahlungssystem. Die räumliche Auflösung mit der Informationen aus dem Nahfeld gewonnen werden können, hängt direkt von der Dimension der Sonde ab. Bei Apertur-SNOMs ist dies der Durchmesser der optischen Öffnung.

### 3.4.6 Nahfeldsonden

Wie in Abs. 3.4.5 beschrieben, ist das Kernelement eines SNOM die verwendete Nahfeldsonde. Ihre Abmessungen bestimmen die optische Auflösung des Gesamtsystems. Aus Gl. (3.17) folgt, dass die Sonde sehr nahe  $d \ll \lambda$  an der Probenoberfläche positioniert werden muss, um die Informationen aus dem Nahfeld zu gewinnen.

#### Apertursonden

Der historisch erste und am häufigsten verwendete Nahfeldsontentyp ist die Apertursonde. Diese passive Sonde verwendet eine sub- $\lambda$  Lochblende als Apertur und wurde bereits 1928 von Synge [149]

vorgeschlagen. Die ersten Nahfeldmikroskope von Pohl [177, 179] und Lewis [181, 182] basieren auf diesen Sonden. Die Sonden bestehen in der Regel aus einer angespitzten Glasfaser, deren Spitzenkegel mit einer Licht undurchlässigen Schicht überzogen ist. Am spitzen Ende befindet sich die Apertur.

Die Glasfaser wird durch nass-chemisches Ätzen [16, 206, 207] oder im Laser-Zug-Verfahren [208] angespitzt. Im Anschluß wird die Spitze mit einer dünnen Metallschicht bedampft. Die Qualität der Beschichtung ist stark abhängig von der Homogenität der Spitzenoberfläche und wird dominiert von der Kornbildung des aufgedampften Metalls. Durch Rotationsbedampfen unter einem flachen Winkel können Aperturen direkt hergestellt werden (vgl. Abs. 4.2.2). Diese sind jedoch aufgrund der oben genannten Einflussfaktoren auf den Beschichtungsprozess nicht gut definiert und die gewonnenen Aperturen nicht gut reproduzierbar. Günstiger im Hinblick auf reproduzierbare Aperturen ist das vollständig deckende Bedampfen und anschließende Öffnen der Apertur. Geöffnet werden kann entweder durch Abschneiden der Metallspitze mit Ionenstrahl-Verfahren [209, 210] oder durch mechanisches Öffnen wie Stoßen bzw. Stauchen [179, 211, 212].

Das in dieser Arbeit verwendete optische Nahfeldmikroskop basiert auf selbst hergestellten Apertursonden. Der verwendete Herstellungsprozess und die erreichbaren Auflösungsgrenzen werden in Abs. 4.2 ausführlicher beschrieben und dargestellt.

### Transmission von Licht durch eine Sub- $\lambda$ -Apertur

Im klassischen Verständnis transmittiert Licht nicht durch Öffnungen, die kleiner sind als die Hälfte der Lichtwellenlänge. Die unterschiedlichen Moden des Lichts in der Glasfaser Spitze werden beim Erreichen eines charakteristischen Durchmessers  $D = \frac{\lambda}{2 \cdot n}$  des Wellenleiters exponentiell gedämpft (Abb. 3.6). Der Wellenvektor  $k$  wird dann imaginär (Gln. (3.12), (3.13) und (3.17)). Diesen Durchmesser nennt man auch „cut-off“-Durchmesser [213–217]. Die letzte propagierende Mode des Lichts ist die 1-1-Mode. Diese wird am Ende der Spitze exponentiell gedämpft (Abb. 3.6(a)) und als evaneszentes Feld bezeichnet [218].

In Abhängigkeit vom Öffnungswinkel verändert sich die Länge dieser Zone mit exponentieller Dämpfung. Kleine Spitzenwinkel ergeben eine lange Dämpfungszone und somit eine geringe Transmission. Große Winkel haben kurze Dämpfungszonen und hohe Transmission (Abb. 3.6(b)).

Der Transmissionskoeffizient durch eine Sub- $\lambda$ -Öffnung wurde als erstes von Bethe [220] im Jahre 1944 berechnet und später von Bouwkamp [221] 1950 korrigiert. Das von ihnen verwendete analytische Modell bietet die Möglichkeit, geschlossene Lösungen für das resultierende elektrische und magnetische Feld zu berechnen.

Detaillierte Untersuchungen der Feldverteilung in Sondenspitzen erfolgen heute unter Verwendung numerischer Lösungsverfahren. Novotny et al. berechneten die Felder in einer Sondenspitze mittels Multi-Multipol-Entwicklung (vgl. Abs. 8.2.1) der Maxwell-Gleichungen [82, 222, 223]. Berechnungen zur Feldverteilung in Aperturspitzen werden in Abs. 8.4.2 ausführlicher vorgestellt und diskutiert.

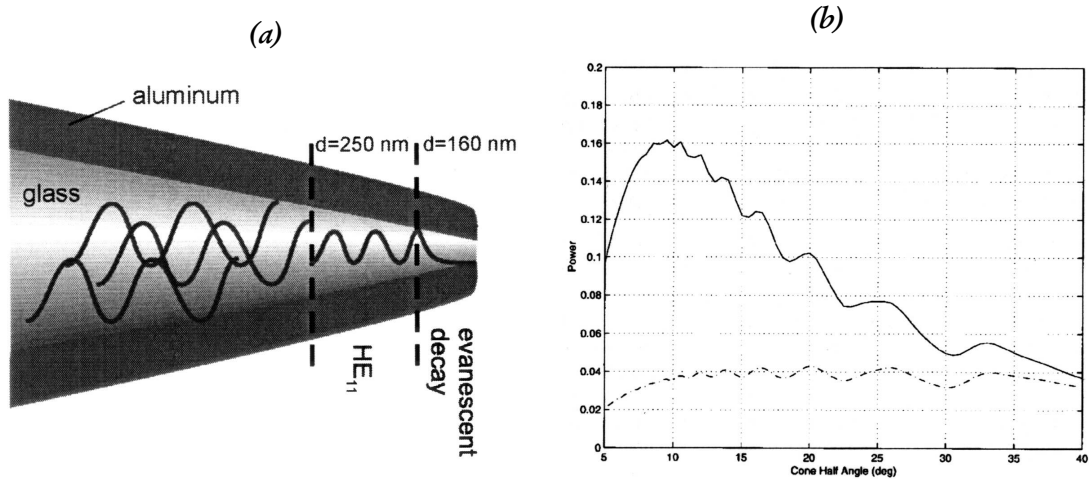


Abb. 3.6: Abb. 3.6(a) zeigt die Ausbreitung der Moden in einer mit Metall bedampften Glasfaserspitze nach [186]. Die die Cut-Off-Durchmesser gelten für Licht mit  $\lambda = 488 \text{ nm}$  [213]. In Abb. 3.6(b) ist die Transmissionsleistung in Abhängigkeit des Spitzenwinkels dargestellt. Die gestrichelte Linie gilt für gezogene, die durchgezogene Linie für geätzte Spitzen (aus [219])

### Feldausbreitung und Bildentstehung an der Apertur

Die aus der Apertur der Sonde austretenden evaneszenten Lichtmoden können mit dem Bethe-Bouwkamp-Modell berechnet werden (vgl. [221]). Vereinfachen lässt sich diese Rechnung, wenn man als Apertur einen Spalt mit der Breite  $a < \lambda/2$  annimmt. Beleuchtet wird der Spalt mit Licht, das heißt auf den Spalt trifft eine ebene Welle mit der Wellenzahl  $k_0 = 2\pi/\lambda$ , wobei  $\lambda$  die Wellenlänge des einfallenden Lichts ist. Betrachtet man das Fourier-Spektrum der am Spalt gebeugten Welle, so erhält man das Winkelspektrum des Spaltes. Dieses besteht aus ebenen und evaneszenten Wellen mit der Amplitude  $A(k_t, k_l)$ .  $k_t$  und  $k_l$  beschreiben die transversalen und longitudinalen Anteile des Wellenvektors  $\vec{k}$  im Bereich hinter der Apertur. Mit  $k_0^2 = k_t^2 + k_l^2$  und der Annahme  $k_t \in \mathbb{R}$  kann  $k_l$  somit reell als auch imaginär sein:

$$k_l = \begin{cases} \sqrt{k_0^2 - k_t^2} & : k_t \leq k_0 \\ \sqrt{k_t^2 - k_0^2} & : k_t > k_0 \end{cases} \quad (3.18)$$

Bei einer Apertur mit Durchmesser  $d$  erhält man somit:

$$k_l = \sqrt{\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 - \left(\frac{2\pi}{d}\right)^2} \quad (3.19)$$

Für  $a < \lambda$  wird  $k_l$  imaginär. Reelle  $k$  beschreiben propagierende Moden, imaginäre  $k$  evaneszente Moden. Wird die Apertur sehr viel kleiner als die Wellenlänge  $d \ll \lambda$  so dominieren die evaneszenten Moden. Der experimentelle Nachweis dieser Moden gelang mit der Messung von „forbidden light“-Emission [218,224], der Erzeugung von Oberflächenplasmonen [225] und der verstärkten Fluoreszenz von Einzelmolekülen in unmittelbarer Nähe der Apertur [226].

Aus der Kenntnis der Feldverteilungen mit und ohne Probe kann auf die Bildentstehung im SNOM geschlossen werden [186, 196, 197, 204, 218, 227–229]. Diese ist eine wichtige Grundlage für die in dieser Arbeit aufgebaute und verwendete optische Nahfeldmikroskopie-Apparatur.

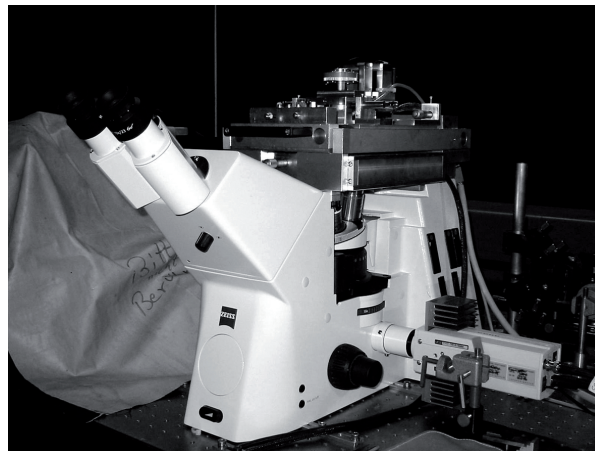


# Kapitel 4

## Apparatur

Im folgenden Kapitel werden die in dieser Arbeit verwendeten Messaufbauten und Apparaturen beschrieben. Diese wurden teilweise speziell an die Anforderungen zur Untersuchung photochromer Materialien als Speichermedium angepasst.

### 4.1 Multifunktionales Rastersondenmikroskop



*Abb. 4.1: Mechanischer Aufbau: Multifunktionelles Rastersondenmikroskop-Komplettsystem. Die Basis bildet ein invertiertes Mikroskop auf das die Rastereinheit aufgesetzt ist.*

Das in der vorliegenden Arbeit entwickelte und verwendete Multifunktions-Rastersondenmikroskop bietet folgende Betriebsarten:

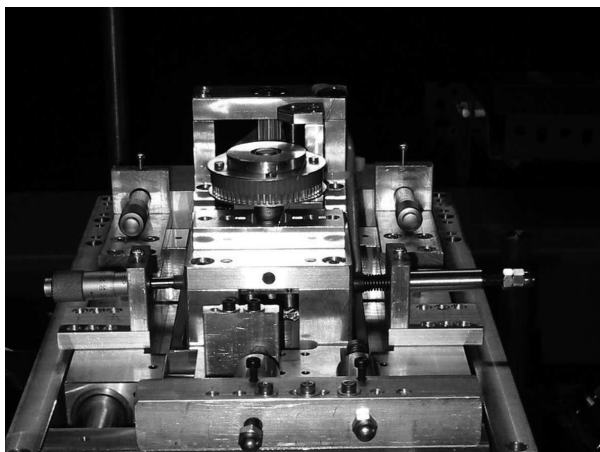
- Hellfeld-, Dunkelfeld- und Polarisationsmikroskopie
- Konfokalmikroskopie
- Rasterkraftmikroskopie
- optische Nahfeldmikroskopie mit Apertursonden und aperturlosen Spitzen

In den folgenden Abschnitten werden die einzelnen Komponenten des Systems im Detail erklärt und beschrieben.

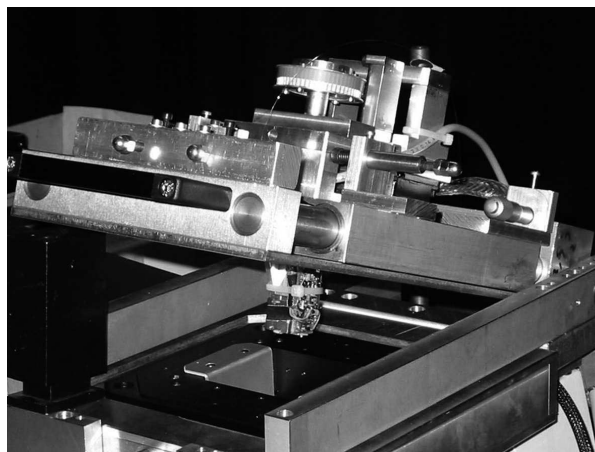
### 4.1.1 Mechanik

Die Basis für das in der vorliegenden Arbeit verwendete Rastersondenmikroskop bildet ein kommerzielles invertiertes Mikroskop<sup>1</sup> der Firma CARL ZEISS. Dieses ist ab Werk mit der notwendigen Optik für Hellfeld- und Dunkelfeldmikroskopie ausgestattet (Abb. 4.1). Der Einsatz von Polarisationsfiltern im Beleuchtungsstrahlengang sowie eines drehbaren Analysators im Beobachtungsstrahlengang ermöglicht polarisationsabhängige Beobachtung der jeweiligen Probe. Im Beobachtungsstrahlengang kann zwischen verschiedenen Ausgängen umgeschaltet werden (100% seitwärts, 100% zum Okular, 80% seitwärts und 20% zum Okular). Am seitlichen 80%/20%-Ausgang ist eine CCD-Kamera zur Justage und Dokumentation der Probe angebaut. Der 100%-Ausgang wird für den hochempfindlichen Fluoreszenznachweis verwendet. Details hierzu sind in Abs. 4.1.6.4 zu finden.

(a) Positionseinstellung und Schrittmotor betriebene Sondenannäherung



(b) SNOM-Kopf, Raster-Einheit (Scan-Tisch) und Probenaufnahme



**Abb. 4.2:** Mechanischer Aufbau des Rastersondenmikroskops. *Abb. 4.2(a) zeigt die Positionseinstellung (XY-Richtung) des SNOM-Kopfes und den über einen Schrittmotor angetriebene Z-Achse zur Annäherung des Kopfs an die Probe. In Abb. 4.2(b) ist der SNOM-Kopf, der Scan-Tisch und die Probenaufnahme dargestellt. Sie befindet sich zurückgesetzt in der Apertur des Scan-Tisches um einen einfachen Wechsel der Mikroskopobjektive über den Objektivrevolver zu ermöglichen.*

Diese robuste Basis wurde um folgende Komponenten erweitert um Rastersondenmikroskopie zu ermöglichen.

1. Ein aufgesetzter Hilfsrahmen trägt den Closed-Loop-Piezo-Scantisch<sup>2</sup>. Dieser ist in 2 Achsen um je 15mm verschiebbar gelagert und ermöglicht über Mikrometerschrauben die Auswahl des zu untersuchenden Bereichs der Probe (Abb. 4.2(a)).
2. Der Messkopf des Rastersondenmikroskops ist in einem klappbaren Rahmen befestigt (Abb. 4.2(b)). Die laterale Position wird über zwei Mikrometerschrauben eingestellt.

<sup>1</sup>Carl Zeiss AG: Axiovert 200 Mat

<sup>2</sup>Physik Instrumente GmbH: P-517.3CL



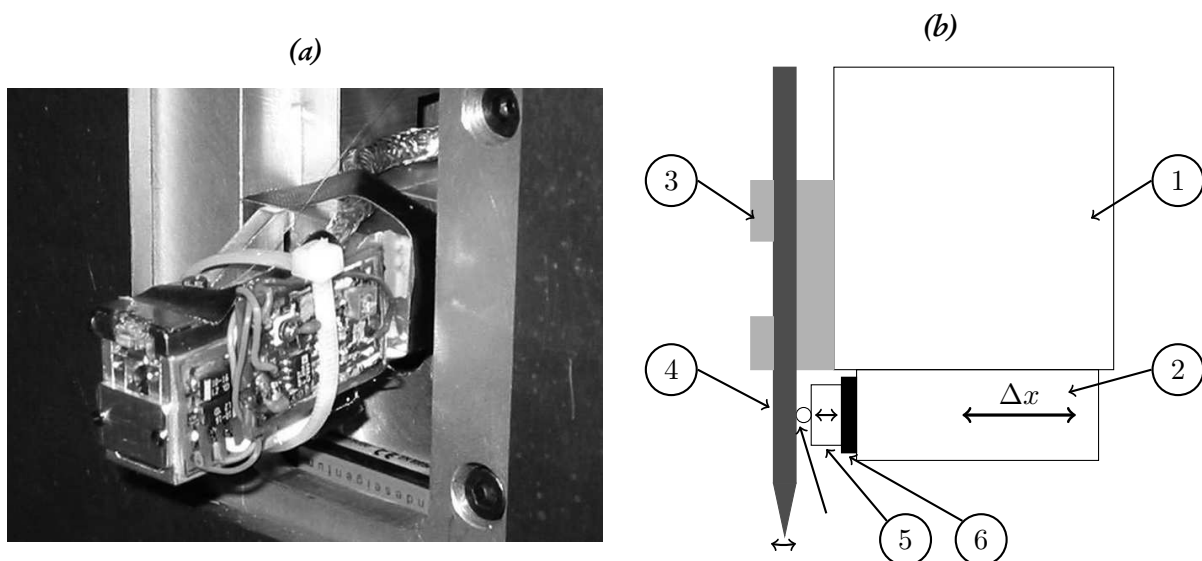
Der Einstellbereich beträgt  $\Delta x = \Delta y = 5 \text{ mm}$ . Die Annäherung an die Probe erfolgt elektrisch durch eine über einen Schrittmotor angetriebene Mikrometerschraube. Diese bietet einen maximalen Verstellweg von  $\Delta z = 20 \text{ mm}$ . Der Messkopf selbst wird in Abs. 4.1.2 ausführlich erklärt.

- Die Probenaufnahme selbst besteht aus einem magnetischen Metallträger. Dieser ist in der Apertur des Piezo-Tischs versenkt. Durch diese Konstruktion ist es möglich die Funktionsfähigkeit des Objektivrevolvers sicherzustellen. Durch drehen am Revolver können verschiedene Objektive am Mikroskop verwendet werden.

Im Beleuchtungsstrahlengang ist es möglich zwischen klassischer Mikroskop-Beleuchtung mit Licht einer Halogenlampe und der monochromatischen Anregung mit Lasern umzuschalten. Ermöglicht wird dies durch einen externen Klappspiegel.

### 4.1.2 Rasterkraftsensor

Der Rasterkraftsensor (Abb. 4.3(a)) wurde speziell für die Anforderungen des multifunktionalen Mikroskops entwickelt. Der Grundkörper ist aus Aluminium gefertigt. Am unteren Ende befindet sich eine Aufnahme zur Montage der Faser. Die Aufnahme selbst besteht aus einem Kupferblock mit eingefräster Nut. Diese dient der lateralen Fixierung der Faser. Die Faser wird mit der zugehörigen Faserklammer am Sensorkopf fixiert. Das Anregungs- und Detektionssystem ist auf einem verstellba-



**Abb. 4.3:** Fotografie (Abb. 4.3(a)) und schematische Darstellung (Abb. 4.3(b)) des Rasterkraftsensorkopfs. Dieser besteht aus folgenden Komponenten: (1) Träger und Verstärkerelektronik; (2) Schlitten zur Einstellung der Vorspannung der Faser; (3) Faserhalter; (4) Glasfaser mit Sondenspitze; (5) elektrische Isolation; (6) Piezokeramik Anregung der Faser und zur Detektion der Dämpfung; (7) Definierte Auflagefläche zwischen Faser und Piezo.

ren Schlitten am unteren Ende des Sensorkopfs angebracht (vgl. Abb. 4.3(b)). Es besteht aus einer etwa  $1 \times 1.5 \times 0.7 \text{ mm}$  messenden Piezokeramik<sup>3</sup> als aktives Element. Diese ist so orientiert, dass die  $D_{33}$  Richtung zur Sonde hin zeigt. Die Keramik ist zur Einstellung der Anpresskraft an die Rasterkraftsonde

<sup>3</sup>Piezokeramik: PI Ceramic GmbH - Typ PIC 155 - Materialdaten vgl. Anhang Anh. B.1.

auf einem Schlitten befestigt. Dieser ist elektrisch isoliert vom Grundkörper. Um eine definierte Auflagefläche zwischen Sonde und Piezo zu gewährleisten, ist auf die Keramik ein Stück Glasfaser-Kern ( $\varnothing 125 \mu\text{m}$ ) orthogonal zu Faser und Anregungsrichtung aufgeklebt. Dies ergibt einen nahezu idealen punktförmigen Kontakt.

### Anregungs- und Detektionsverfahren

Die Detektion der Kraft-Wechselwirkung zwischen Sondenspitze und Probe wird über den Nachweis der Dämpfung der resonant schwingenden Fasersonde realisiert. Die verwendete Piezokeramik dient gleichzeitig als Anregungs- und Nachweiselement. Elektronisch ist sie als Kondensator in eine kapazitive Widerstandsbrücke eingebaut. Der Schaltplan ist in Abb. 4.4 dargestellt. Die Anregung erfolgt sinusförmig durch einen externen Frequenzgenerator mit der Spannung  $U_{exc}$ .

Für die kapazitive Brücke mit Piezoelement ohne Kontakt gilt für die detektierte Differenzspannung  $\Delta U$  der in Gl. (4.1) dargestellte Zusammenhang unter der Annahme  $\underline{\mathcal{Z}} = \underline{Z}_1 = \underline{Z}_2$ . Weiter beschreiben  $\mathcal{R}$  und  $R_{var}$  die ohmschen parasitären Widerstände der verwendeten Kondensatoren und  $R_p$  der Gleichstrom-Widerstand der Piezokeramik.

$$\begin{aligned} \Delta U &= U_p - U_v \\ &= U_{exc} \cdot \left( \frac{\underline{Z}_p}{\underline{Z}_0 + \underline{Z}_p} - \frac{\underline{Z}_v}{\underline{Z}_1 + \underline{Z}_v} \right) \stackrel{\underline{\mathcal{Z}}}{=} U_{exc} \cdot \left( \frac{\underline{Z}_p}{\underline{\mathcal{Z}} + \underline{Z}_p} - \frac{\underline{Z}_v}{\underline{\mathcal{Z}} + \underline{Z}_v} \right) \\ &= U_{exc} \cdot \left( \frac{\frac{1}{\frac{1}{R_p} + i\omega C_p}}{\frac{1}{\frac{1}{\mathcal{R}} + i\omega \mathcal{C}} + \frac{1}{\frac{1}{R_p} + i\omega C_p}} - \frac{\frac{1}{1/R_v + i\omega C_v}}{\frac{1}{\frac{1}{\mathcal{R}} + i\omega \mathcal{C}} + \frac{1}{\frac{1}{R_v} + i\omega C_v}}} \right) \end{aligned} \quad (4.1)$$

$$\approx U_{exc} \cdot \left( \frac{\mathcal{C}}{\mathcal{C} + C_p} - \frac{\mathcal{C}}{\mathcal{C} + C_v} \right) \quad (4.2)$$

Die Vereinfachung von Gl. (4.1) nach Gl. (4.2) ist dann erlaubt, wenn diese Widerstände sehr groß sind. Die verwendeten SMD-Keramikkondensatoren und die Piezokeramik haben einen Gleichstrom-Widerstand  $R_p \geq 10^9 \Omega$ . Die Kapazität des Piezoelements liegt bei  $C_p = 35 \text{ pF}$ . Die Kapazitäten wurden zu  $\mathcal{C} = C_0 = C_1 = 20 \text{ pF}$  gewählt. Der variable Kondensator  $C_v$  wurde durch Parallelschaltung eines  $22 \text{ pF}$  Kondensators mit einem  $20 \text{ pF}$  Trimmkondensator realisiert.

### Piezo-Sensor

Die Charakteristik des am Sensor genutzten piezoelektrischen Effekts wird durch zwei gekoppelte Zustandsgleichungen beschrieben. Sie liefern den mechanischen Verformungstensor  $S$  und den dielektrische Verschiebungsvektor  $D$  in Abhängigkeit vom mechanischen Spannungstensor  $T$  und dem an-

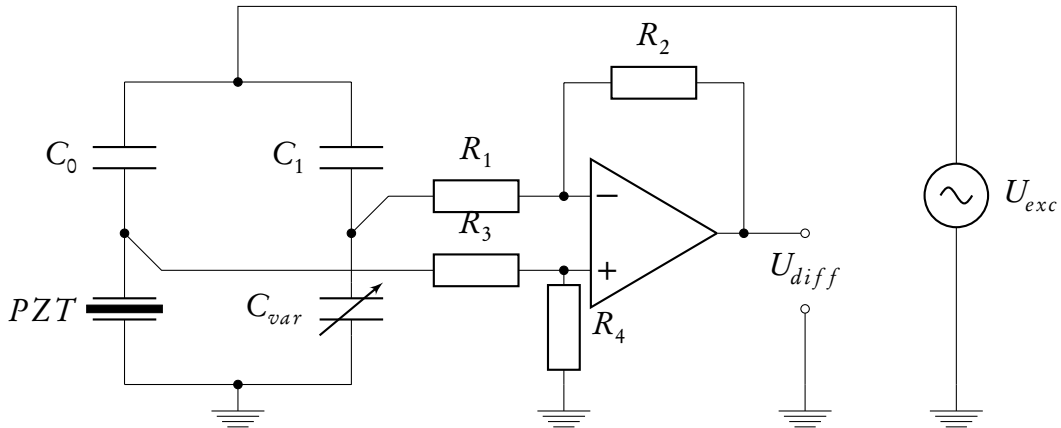


Abb. 4.4: Der elektrische Nachweis der Wechselwirkung zwischen Sonde und Probe erfolgt über eine kapazitive Wien-Brücke. Die Kondensatoren wurden so ausgewählt, dass  $C_0 = C_1 = \mathcal{C}$  und  $\min(C_{var}) \leq C_p \leq \max(C_v)$  gilt.

gelegten elektrischen Feldvektor  $\vec{E}$ . Es gilt nach Cady [230]:

$$\begin{pmatrix} D \\ S \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} d & \varepsilon^T \\ S^E & d \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} T \\ E \end{pmatrix} \quad (4.3)$$

$$\begin{pmatrix} \Delta l \\ Q \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S^E \frac{l}{A} & d \\ d & \varepsilon^T \frac{A}{l} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} F \\ U \end{pmatrix} \quad (4.4)$$

Die Matrix  $S^E$  beschreibt die Elastizität der Keramik bei konstanter elektrischer Feldstärke.  $\varepsilon^T$  ist die Permittivitätsmatrix bei konstanter mechanischer Spannung. Die Matrix  $d$  die piezoelektrische Ladungskonstante. Mit  $T = F/A$ ,  $S = \Delta l/l$ ,  $E = U/l$  und  $D = Q/A$  lässt sich Gl. (4.3) in Gl. (4.4) umformen. Hierbei ist  $A$  die Fläche der Piezokeramik,  $l$  die Dicke,  $Q$  die elektrische Ladung,  $F$  die auf den Piezo wirkende Kraft und  $U$  die angelegte Spannung.

Durch Kontakt mit der Glasfaserspitze wirkt eine Kraft auf die Piezokeramik. Diese Kraft verschiebt Ladungen im Piezo. Das entstehende elektrische Feld ergibt sich mit Gl. (4.4). Umgeschrieben als Spannung gilt:

$$U_F = E \cdot l \stackrel{E=g_{33} \cdot \sigma}{=} g_{33} \cdot \sigma l \stackrel{\sigma=F/A}{=} F \cdot g_{33} \cdot \frac{l}{A} \quad (4.5)$$

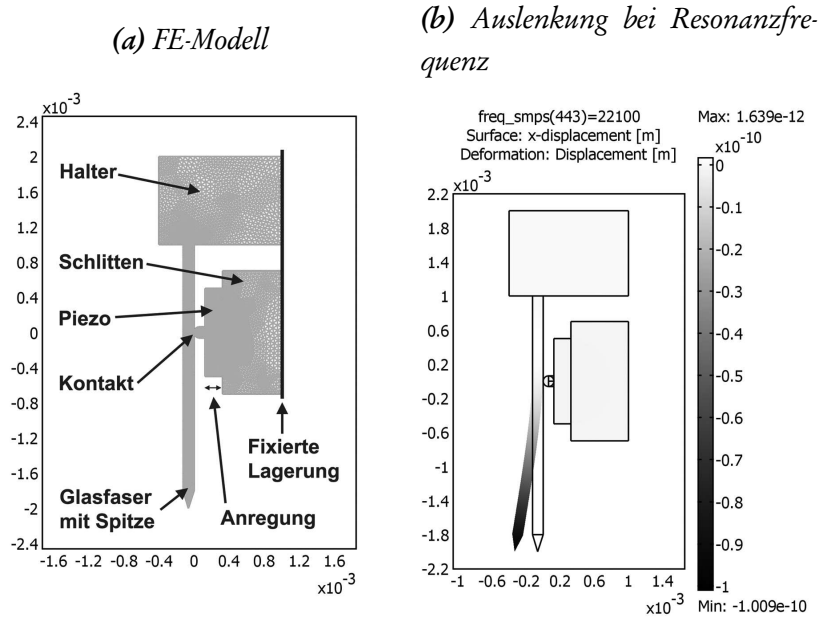
Diese Spannung  $U_F$  wird der Erregerspannung  $U_{exc}$  überlagert. Sind  $U_{exc}$  und  $U_F$  zueinander phasenverschoben, so ist die Differenzspannung  $\Delta U$  der Wien-Brücke proportional zu  $U_F$ :

$$U_F \sim \Delta U \quad (4.6)$$

Die Glasfaserspitze ist als Masse-Feder-System nach Newton beschreibbar:

$$F_{exc}(t) = m \cdot \frac{\partial^2}{\partial t^2} x + \underbrace{b \cdot \frac{\partial}{\partial t} x}_{\text{Dämpfungsanteil}} + c \cdot x + d \quad (4.7)$$

$$\omega_{res} = \sqrt{\frac{c}{m}} \quad (4.8)$$



**Abb. 4.5:** FE-Modell des Rasterkraftsensormesssystems. (a) zeigt den Aufbau des Modells. Die Geometrie des realen Sensorsystems liegt der Berechnung zugrunde. In (b) ist die maximale Auslenkung bei Anregung mit der Resonanzfrequenz  $f_r = 22.100\text{kHz}$  dargestellt.

Die Lage der Resonanz ist nach Gl. (4.7) lediglich von der Federkonstante  $c$  und der Masse  $m$  der Faserspitze abhängig. Die Phasenverschiebung ist proportional zur Dämpfung der mechanischen Schwingung. Die Wechselwirkung der Spitze mit der Probenoberfläche ist in erster Näherung abhängig von der relativ Geschwindigkeit. Dieses Verhalten lässt sich durch Newtonsche-Reibung beschreiben. Mit Gln. (4.6) und (4.7) gilt für die Wechselwirkungskraft:

$$F_{\text{Wechselwirkung}} = b \cdot \frac{\partial}{\partial t} x \sim \Delta U_F \quad (4.9)$$

### Numerische Berechnung der Auslenkung

Das Verhalten des Detektorsystems lässt sich mit Hilfe der Finiten-Elemente-Methode numerisch nachbilden. Das zu Grunde liegende Modell ist in Abb. 4.6 dargestellt. Berechnet wird die Frequenzantwort des Systems für Anregungsfrequenzen  $f_{exc} \in [0\text{Hz} \dots 30000\text{Hz}]$  in  $\Delta f_{exc} = 50\text{Hz}$  Schritten berechnet. Die Anregung erfolgt analog zum realen System als Dickenänderung des Sensorpiezos. Die Anregungsamplitude von  $A_e = 1.25\text{pm} = 1.25 \cdot 10^{-12}\text{m}$  entspricht der realen Erregerspannung  $U_{PZT} = 5\text{mV}_{pp}$ . Die maximale Auslenkung der Faserspitze liegt bei Anregung mit der Resonanzfrequenz  $f_r = 22.100\text{kHz}$  vor. Sie beträgt  $d_{max} = 1.6 \cdot 10^{-10}\text{m} = 0.16\text{nm} = 1.6$ . Die Maximalauslenkung der Spitze stellt gleichzeitig die aus Sicht des Sensorsystems minimal mögliche laterale Auflösung des Systems dar. Die Berechnungen wurden mit der in Abschnitt Abs. 8.3 beschriebenen FE-Software COMSOL MULTIPHYSICS<sup>4</sup> durchgeführt. Im Resonanzfall ändert sich die Phase der mechanischen

<sup>4</sup>COMSOL MULTIPHYSICS: FEM-Software der schwedischen Firma COMSOL AB in der Version 3.3a.

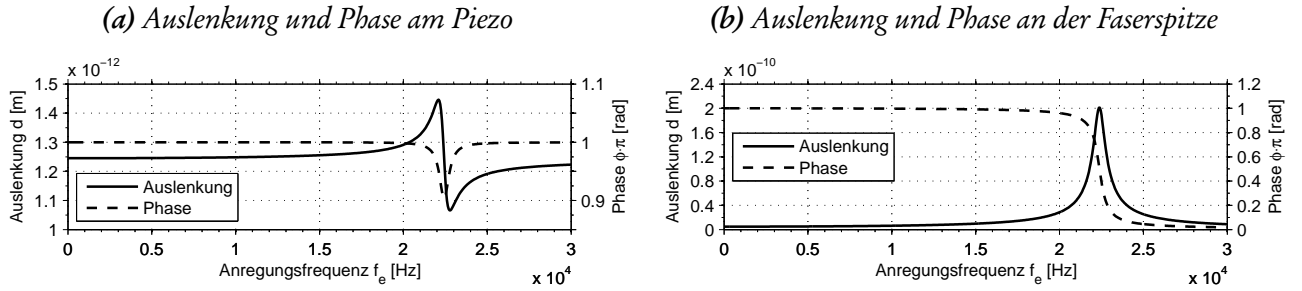


Abb. 4.6: Amplitude und Phase des Sensorsystems. (a) zeigt da berechnete Spektrum am Sensor. (b) stellt das Spektrum an der Sondenspitze dar. Die Daten basieren auf dem FE-Modell in Abbildung Abb. 4.5.

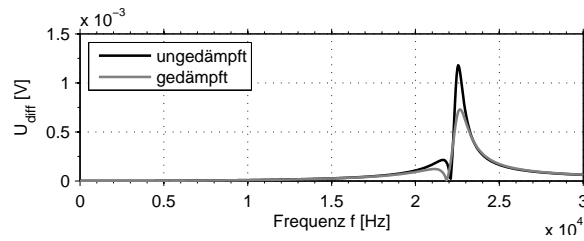


Abb. 4.7: Amplitude der Differenzspannung  $U_{diff}$  an der kapazitiven Wien-Brücke.

Schwingung (Abb. 4.6). Die vom Piezo erzeugte Spannung  $U_F$  ist daher ebenfalls in der Phase verschoben und überlagert die Anregungsspannung  $U_{PZT}$ . Die Wien-Brücke wird durch Anpassung von des Trimmkondensators  $C_v$  so abgeglichen, dass das Differenzsignal zwischen beiden Brückenzweigen null wird ( $C_p = C_v$ ). Frequenzabhängige Abweichungen der Spannung am Piezo und relative Phasenverschiebungen liefern ein Ausgangssignal an der Wien-Brücke (Abb. 4.7). Es gilt:

$$U_{wien}(t) = U_{var}(t) - U_{PZT}(t) \tag{4.10}$$

$$|U_{wien}| = |U_{var}| - |U_{PZT}| + |(U_{var} + U_{PZT}) \cdot \sin \frac{\varphi}{2}| \tag{4.11}$$

Die Ausgangsspannung der Wien-Brücke ist proportional zur Kraftwechselwirkung zwischen Rasterkraftsonde und der Probe (Gln. (4.6) und (4.9)). Ein typischer Frequenzgang des Detektorsignals ist in Abb. 4.7 dargestellt. Der Abgleich der Brücke auf 0V ist idealisiert.

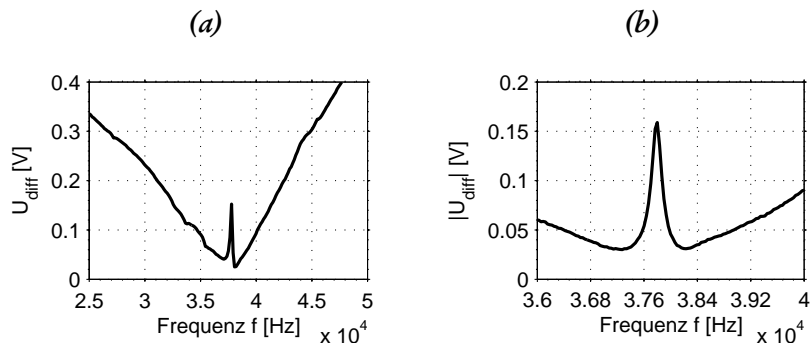


Abb. 4.8: Messung der Faserresonanz. Spektrum der Differenzspannung der Wien-Brücke. Im Detail (b) ist die Einschnürung des Signals um die Resonanzspitze zu erkennen.

### Messung der Detektorspannung

Die Amplitude der Differenzspannung an der Wien-Brücke liegt in der Größenordnung weniger Millivolt. Sie wird durch einen Operationsverstärker am Kopf um den Faktor  $G_{Head} = 1000$  verstärkt. Gleichgerichtet dient sie als Regeleingangsgröße für den PID-Regler (Abs. 4.1.3). Dieser hält die Amplitude und somit die Kraft-Wechselwirkung zwischen Sonde und Probe durch Änderung der Z-Position des Scan-Tisches konstant.

In der Realität haben Piezokeramik und Kondensator ein unterschiedliches Frequenzverhalten. Dies ist in frequenzabhängigen Messungen der Amplitude erkennbar (Abb. 4.8). Weiter lässt sich die Kapazität des Trimmkondensators  $C_v$  nicht sehr genau einstellen. Im Nachgang wird daher das verstärkte Wechselspannungssignal der Wien-Brücke mit dem phasenverschobenen Anregungssignal gemischt. Dieses Verfahren unterdrückt Offset- und Phasenfehler von  $U_{diff}$  im Frequenzbereich um die mechanische Resonanz der Spitze (vgl. Abs. 4.1.3).

### 4.1.3 Elektronik

Das Rastersondenmikroskop benötigt verschiedene Elektronik-Systeme zur Funktion. Schematisch besteht das Gesamtsystem aus folgenden Komponenten:

- Frequenzgenerator<sup>5</sup> mit Sinus-Ausgang
- Rastersondenkopf (vgl. Abs. 4.1.2)
- Phasenschieber & Addierer (Allpass)
- Effektivwert-Gleichrichter (True-RMS)
- Regelungssystem (PID-Regler)
- Ansteuerverstärker<sup>6</sup>
- Piezoaktorik<sup>7</sup>

Die Kopplung der einzelnen Komponenten zu einem Regelkreis ist in Abb. 4.9 dargestellt. Ziel der Regelung ist die konstante Kraft zwischen Sondenspitze und Probe. Dieser Konstante-Kraft-Modus ist in allen kommerziell erhältlichen Rastersondenmikroskopen implementiert. Im hier aufgebauten System entspricht die wirkende Kraft einer Dämpfung der resonant schwingenden Glasfaserspitze und somit einer Änderung der Spannungsamplitude am Kopf (vgl. Abs. 4.1.2). Diese wird als Regelsignal verwendet und konstant gehalten.

Die notwendige Elektronik zum Betrieb des Rastersondenmikroskops wurde in einzelnen Funktionsblöcken modular aufgebaut (Abb. 4.10). Diese Modularität ermöglicht den einfachen Abgleich des Systems. In den Folgenden Abschnitten werden die einzelnen Elektronik-Baugruppen in Funktion und Auslegung näher beschrieben.

<sup>5</sup>HEWLETT-PACKARD / AGILENT HP3325A

<sup>6</sup>PHYSIK INSTRUMENTE E-501.00 (E-516-I3 Dig.Controller, E-503 3Ch. PZT-Verstärker, E-509 Servo-Controller)

<sup>7</sup>PHYSIK INSTRUMENTE P-517.3CL

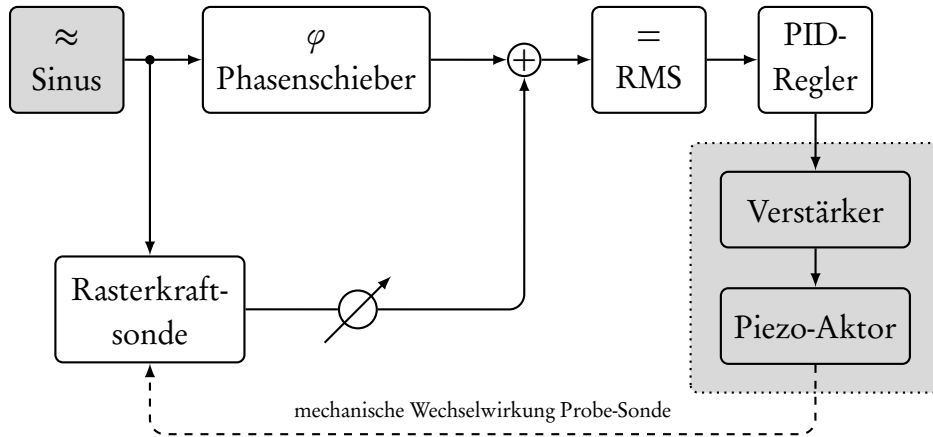


Abb. 4.9: Schematische Darstellung des Regelkreises. Die Rückkopplung erfolgt durch die mechanische Wechselwirkung zwischen Sonde und Probe. Die Komponenten des Regelkreises sind selbst konzipiert, entwickelt und aufgebaut. Lediglich die in hellgrau dargestellten Strukturblöcke sind kommerzielle Geräte: Sinus-Generator, Piezo-Verstärker und Piezo-Aktor.

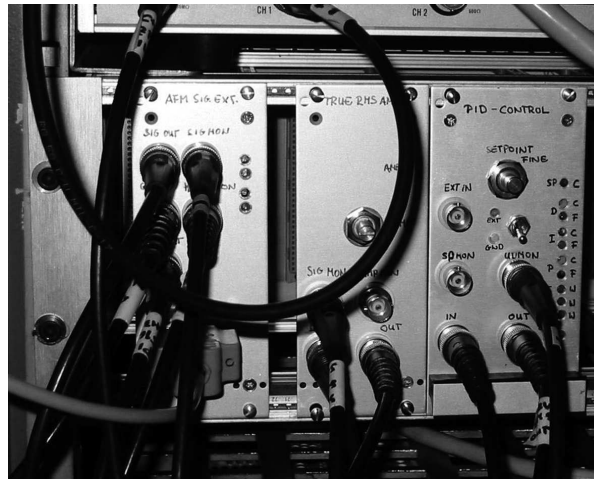


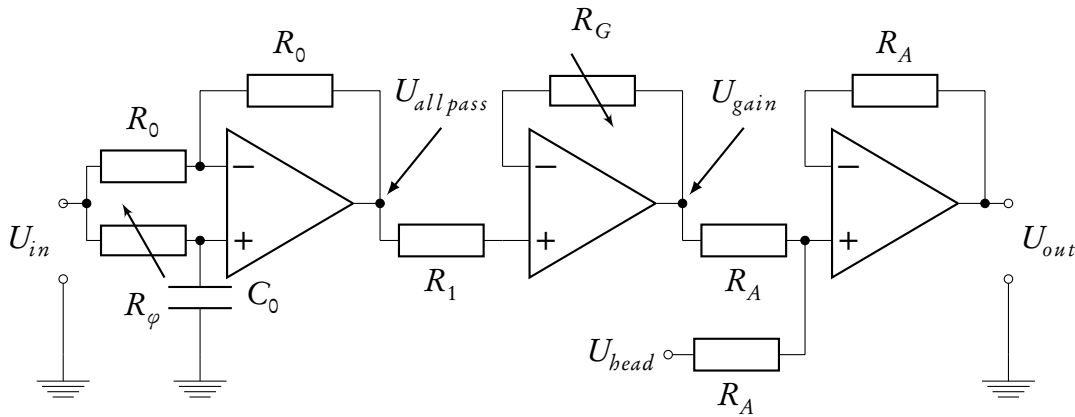
Abb. 4.10: Modulare Elektronik. Von links nach rechts sind die Phasenschiebereinheit, der Effektivwertgleichrichter und der PID-Regler abgebildet.

### Erzeugung des Regelsignals

Das Differenzspannungssignal des Rastersondenkopfs wird verstärkt und zum phasenverschobenen Signal der Anregung addiert. Die Phasenverschiebung wird durch einen analogen Allpass realisiert [231, 232]. Die Schaltung zeigt Abb. 4.11. Die Übertragungsfunktion des Allpass  $U_{in} \rightarrow U_{allpass}$  ist:

$$\mathcal{A}(i\omega) = \frac{1}{i\omega C} - R_\phi = \frac{(1 + (\omega R_\phi C)^2)^2 \cdot e^{-2i \cdot \arctan(\omega R_\phi C)}}{R_\phi + \frac{1}{i\omega C}} \quad (4.12)$$

$$|\mathcal{A}| = 1 \quad \phi = -2 \arctan(\omega R_\phi C) \quad (4.13)$$



**Abb. 4.11:** Zur Phasenverschiebung des Anregungssignals wird ein Allpass 1. Ordnung eingesetzt. Durch Änderung des Widerstands  $R_\varphi$  verschiebt die Schaltung die Phase des Ausgangssignals im Bereich zwischen  $0^\circ$  und  $-180^\circ$  relativ zum Eingangssignal. Über den Widerstand  $R_G$  ist die Verstärkung des Signals einzustellen. Die angegebenen Spannungen sind auf Masse bezogen.

Die Phasenverschiebung  $\phi$  lässt sich von  $\phi_1 = 0^\circ \rightarrow \phi_2 = -180^\circ$  einstellen. Die Einstellung gilt jeweils für eine feste Anregungsfrequenz. Die Amplitude wird im Betriebsbereich nicht verstärkt. Es gilt daher  $|\mathcal{A}| = 1$ . Für sehr niedrige und sehr hohe Frequenzen gilt dieser Zusammenhang nicht mehr [231]. Bei niedrigen Frequenzen geht der komplexe Widerstand von  $C$  gegen  $\infty$ . Der Allpass verhält sich analog eines nicht invertierenden Verstärkers. Die Phasenverschiebung  $\phi_{f \rightarrow 0}$  geht gegen  $0^\circ$ . Für sehr hohe Frequenzen entsteht ein Kurzschluss an  $C$ . Der Allpass entspricht einem invertierenden Verstärker. Die Phasenverschiebung beträgt daher  $\phi_2 = 180^\circ$ . Die Verstärkung ist  $|\mathcal{A}_{f \rightarrow \infty}| = -1$ . Das Ausgangssignal  $U_{allpass}$  wird invertiert und verstärkt. Analytisch gilt:

$$U_{gain}(\omega) = U_{allpass}(\omega) \cdot \frac{R_G}{R_1} \quad (4.14)$$

Zu diesem Signal  $U_{gain}(\omega)$  wird die Wechselspannung des Rastersonden-Kopfs  $U_{head}(\omega)$  addiert. Am Ausgang des Phasenschieber- und Additionsmoduls ergibt sich daher folgendes Signal:

$$\begin{aligned} U_{out}(\omega) &= U_{head}(\omega) + U_{gain}(\omega) \\ &= U_{in}(\omega) \cdot \frac{R_G}{R_1} \cdot \frac{\left(1 + (\omega R_\varphi C)^2\right) e^{-2i \arctan(\omega R_\varphi C)}}{1 + (\omega R_\varphi C)} + U_{head}(\omega) \end{aligned} \quad (4.15)$$

Die Baugruppe wurde so abgestimmt, dass Gl. (4.15) im Frequenzbereich von  $f \in [8 \text{ kHz} \dots 400 \text{ kHz}]$  gilt. Durch Addition des Detektorsignals und des um  $180^\circ$  phasenverschobenen Anregungssignals, lässt sich der Anteil der Anregung vollständig unterdrücken. Phasensensitiv wird das Ausgangssignal nur von Veränderungen des Detektorsignals bestimmt (vgl. Abs. 4.1.2).

Dieses Signal wird an den Effektivwertgleichrichter (TrueRMS<sup>8</sup>) weitergeleitet. Eine Analogprozessorschaltung<sup>9</sup> berechnet den Effektivwert des Eingangssignals. Der Konverter bietet eine Effektivwertbe-

<sup>8</sup>True-Root-Mean-Square = Effektivwert

<sup>9</sup>ANALOG DEVICES: AD636, low-level True RMS-to-DC Converter



rechnung über einen großen Frequenzbereich mit einstellbarer Mittelung [233]. Der Effektivwert des Eingangssignals ist:

$$U_{eff}(t_0) = \sqrt{\frac{1}{\Delta t} \cdot \int_{t_0 - \Delta t}^{t_0} U^2(t) \cdot dt} \quad (4.16)$$

Hierbei ist  $\Delta t$  die Mittelungszeit des Gleichrichters. Um den Amplitudenfehler kleiner 1% zu halten, muss  $\Delta t$  mindestens der Zeit von 8 Schwingungen des Signals mit der größten Periodendauer entsprechen. Für die Anwendung im Rastersondenmikroskop wurde die Mittelungszeit auf  $\Delta t = 400 \mu s$  festgelegt. Beim Design der Schaltung wurde auf möglichst geringes Rauschen und geringe Störanfälligkeit geachtet.

Die Ausgangsspannung des Effektivwertgleichrichters ist proportional zur Amplitude der Differenzspannung am Rasterkraftsensor und somit zur Kraftwechselwirkung zwischen Sonde und Probe. Diese Spannung wird als Ist-Wert in das Regelsystem eingespeist.

## Regelungssystem

Das hier vorliegende Regelsystem verhält sich für kleine Signalabweichungen linear proportional und zeitinvariant. Es reagiert aufgrund der Effektivwertbildung im Gleichrichter mit einer Zeitverzögerung zweiter Ordnung. Ein solches System wird in der Regelungstechnik als System mit PT2-Verhalten<sup>10</sup> bezeichnet. Es ergibt sich folgende Differentialgleichung:

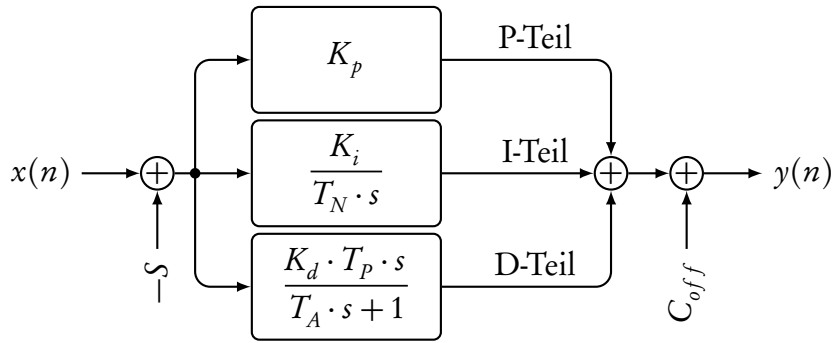
$$K \cdot x(t) = y(t) + T \cdot \frac{dy(t)}{dt} + T^2 \cdot \frac{d^2y(t)}{dt^2} \quad (4.17)$$

$$G(s) = \frac{\mathcal{Y}(s)}{\mathcal{U}(s)} = \frac{K}{1 + T \cdot s + T^2 \cdot s^2} \quad (4.18)$$

Gl. (4.17) beschreibt das Verhalten im kontinuierlichen Zeitbereich. Gl. (4.18) ist zeitinvariante Übertragungsfunktion  $G(s)$ . Diese ist definiert als Quotient der Laplace-transformierten Reglerausgangsgröße  $\mathcal{Y}(s)$  und der ebenfalls transformierten Eingangsgröße  $\mathcal{U}(s)$  [234] des Reglers.

Ein System mit PT2-Verhalten kann gut mit einem Proportional-Integral-Differential-Regler (PID) geregelt werden [231, 234]. Historisch ist der PID-Regler einer der ältesten Reglerarten. Er bietet darüberhinaus den Vorteil, das sich in vielen Anwendungsfällen bereits befriedigende bis gute Regelergebnisse erreichen lassen, indem durch Austesten die Parameter des Reglers ermittelt werden. PID-Regler können zum Einen vollständig analog als Elektronikbaugruppe aufgebaut, als auch als zeitdiskret und digital als Algorithmus im Computer verwendet werden. Beide Umsetzungsmöglichkeiten wurden im Laufe der vorliegenden Arbeit verwendet. Die konkreten Umsetzungen der PID-Regler für das Rastersondenmikroskop werden im Folgenden näher erläutert.

<sup>10</sup>linear-zeitinvariantes Proportionalglied mit Verzögerung zweiter Ordnung



**Abb. 4.12:** Proportional-Integral-Differential-Regler (PID-Regler) in paralleler Anordnung. In der Darstellung entspricht  $x(n)$  dem Ist-Wert des Regelsignals,  $-S$  ist der Soll-Wert,  $C_{off}$  die notwendige Offset-Addition zur Anhebung des Signals symmetrisch zu  $+5V$ .

### Analoger PID-Regler

Der PID-Regler für das Rastersondenmikroskop wurde zu Beginn der Arbeit als analoger Regler konzipiert und umgesetzt. Er besteht als Hauptkomponente aus einer PID-Schaltung in paralleler Anordnung (Abb. 4.13). Die Werte der Summierer-Widerstände wurden als gleich ausgewählt ( $R_{s_x} = R_s$ ). Im realisierten PID-Regler ist zusätzlich ein Subtrahierer zur Erzeugung des Fehlersignals  $U_{err}$  vorgeschaltet und eine Verstärkerstufe zur Offset-Addition und Aussteuerbegrenzung von  $U_{out}$  nachgeschaltet. Der Frequenzgang des aufgebauten PID-Reglers wird für sinusförmige Ein- und Ausgangssignale durch die kontinuierliche Übertragungsfunktion Gl. (4.18) beschrieben. Durch Transformation in den Zeitbereich und Einsetzen von  $R_{s1} = R_{s2} = R_{s3} = R_s$  in Gl. (4.17) beschreibt

$$\begin{aligned}
 y(\omega) &= -\frac{R_{K2}R_{P1}}{R_{K1}R_{P2}} \cdot x(\omega) + \frac{-R_{K2}}{i\omega \cdot R_{K1}R_I C_I} \cdot x(\omega) + i\omega \cdot \frac{-R_{K2}R_D C_D}{R_{K1}} \cdot x(\omega) \\
 &= -\frac{R_{K2} \cdot R_{P1}}{R_{K1} \cdot R_{P2}} \cdot \left( 1 + \frac{1}{i\omega \frac{R_{P1}R_I}{R_{P2}} \cdot C_D} + i\omega \frac{R_{P2} \cdot R_D}{R_{P1}} \cdot C_D \right) \cdot x(\omega) \\
 &= -K_p \cdot \left( 1 + \frac{1}{i\omega \cdot T_N} + i\omega \cdot T_V \right) \cdot x(\omega) \tag{4.19}
 \end{aligned}$$

das zeitliche Verhalten des analogen PID-Reglers.

Der parallele Aufbau der Reglerzweige bietet den Vorteil, dass die einzelnen Parameter des Reglers unabhängig voneinander einstellbar sind. Es gilt:

$$\begin{aligned}
 K_R &= \frac{R_{K2} \cdot R_{P1}}{R_{K1} \cdot R_{P2}} \quad \dots \text{Proportionalverstärkung} \\
 T_N &= \frac{R_{P1} \cdot R_I}{R_{P2}} \cdot C_I \quad \dots \text{Nachstellzeit} \\
 T_V &= \frac{R_{P2} \cdot R_D}{R_{P1}} \cdot C_D \quad \dots \text{Vorhaltezeit} \tag{4.20}
 \end{aligned}$$

Um eine hohe Auflösung am Rastersondenmikroskop erreichen zu können wurde beim Aufbau des Reglers darauf geachtet, dass die Analogsignale nur minimal Rauschen und gut von externen Störquellen abgeschirmt sind.

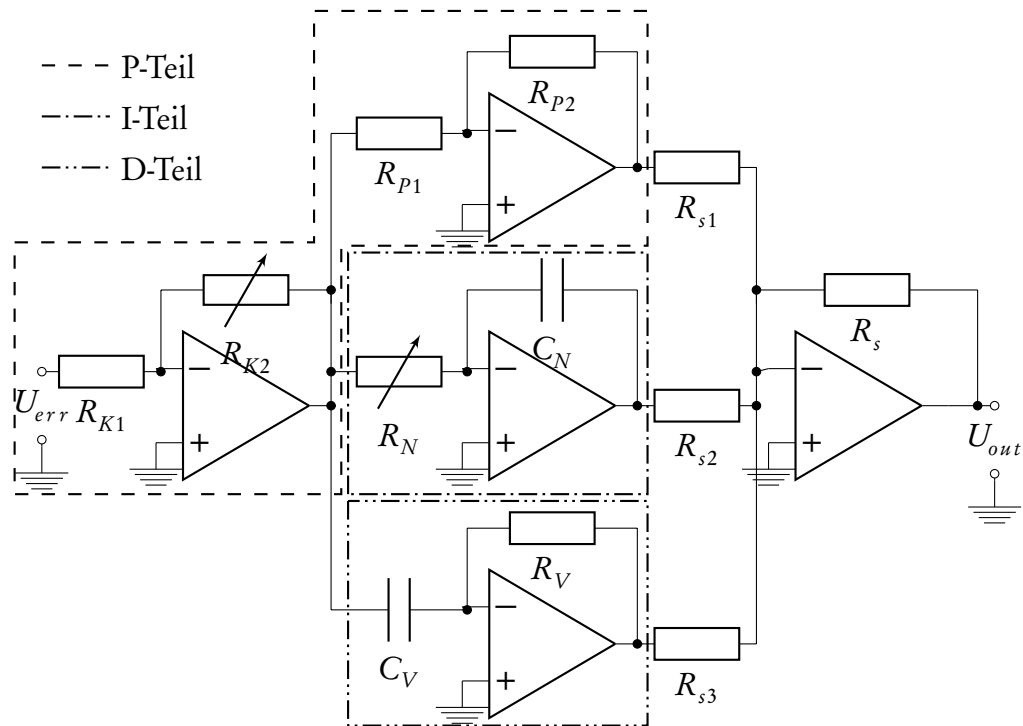


Abb. 4.13: Analoger PID-Regler in paralleler Anordnung. P-, I- und D-Zweig sind eingerahmt.

## Digitaler PID-Regler

Im weiteren Verlauf der Arbeit wurde der analoge PID-Regler durch einen digitalen Regler ersetzt. Hauptgrund hierfür war die Implementierung eines rechnergestützten Annäherungsverfahrens der Spitze an die Probe. Als Nebeneffekt wurde so eine zusätzlichen Möglichkeit geschaffen, SNOM-Sondenspitzen durch Stoßen an der Probe zu öffnen (siehe Abs. 4.2.3). Umgesetzt wurde der digitale PID-Regler in einem LABVIEW-Echzeitsystem<sup>11</sup> auf einem separaten PC. Als Hardwareplattform wurde ein Standard-PC<sup>12</sup> mit den notwendigen Schnittstellen versehen. Die analogen Schnittstellen wurden von einer analogen Datenerfassungskarte<sup>13</sup> und einer separaten analogen Datenausgabekarte<sup>14</sup> realisiert. Als Betriebssystem wurde der LABVIEW Real-Time Kernel installiert.

Die Anwendungssoftware wurde über eine Ethernetverbindung vom Host-System auf den Echtzeit-PC geladen und vom Host-System aus gesteuert. Die Anwendungssoftware enthält die Blöcke für Datenein- und ausgabe sowie den eigentlichen PID-Regler. Die für einen digitalen Regler notwendige konstante Zykluszeit wird vom Echtzeitsystem sichergestellt. Der Regler erreicht so eine Regelschleifenfrequenz von  $f_{Regelschleife} = 20\text{kHz}$ .

Die Übertragungsfunktion Gl. (4.18) eines PID-Reglers lässt sich vom kontinuierlichen  $s$ -Raum in den

<sup>11</sup>NATIONAL-INSTRUMENTS LABVIEW RT 7

<sup>12</sup>AMD ATHLON 1.3GHz, 512MB Ram, 30GB Festplatte

<sup>13</sup>NATIONAL-INSTRUMENTS NI-PCI6722, 16Bit, 200kS/s

<sup>14</sup>NATIONAL-INSTRUMENTS NI-PCI6731, 16Bit, 1Ms/s

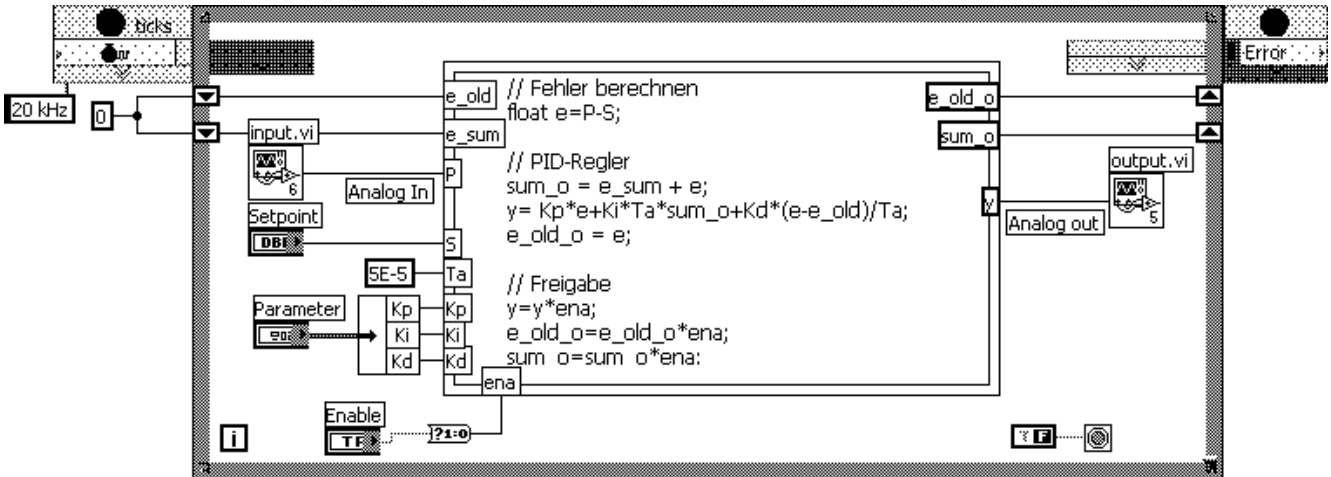


Abb. 4.14: Der digitale PID-Regler läuft als Echtzeitprogramm auf einem PC mit LABVIEW-RealTime als Betriebssystem. Dargestellt ist der diskrete PID-Algorithmus. Die Blöcke input.vi und output.vi beinhalten die zur Erfassung und zur Ausgabe analoger Spannungen notwendigen Funktionsblöcke. Der Enable-Eingang ermöglicht die Abschaltung des Ausgangs.

zeitdiskreten z-Raum überführen. Es ergibt sich der diskrete PID Regelalgorithmus [234]:

$$\begin{aligned}
 e(n) &= P(n) - S \\
 e_{sum}(n) &= e_{sum}(n-1) + e(n) \\
 y &= \underbrace{K_p \cdot e(n)}_{\text{P-Teil}} + \underbrace{K_i \cdot T_a \cdot e_{sum}(n)}_{\text{I-Teil}} + \underbrace{K_d \cdot \frac{e(n) - e(n-1)}{T_a}}_{\text{D-Teil}}
 \end{aligned} \quad (4.21)$$

Hierbei ist  $P(n)$  die Prozessvariable in der  $n$ -ten Iteration und  $S$  der Sollwert. Es ergibt sich  $e(n)$  als Fehlersignal.  $K_p = K_R, K_i = K_N, K_d = K_V$  sind die Parameter des Reglers analog zu Gl. (4.20).  $T_a$  ist die Zykluszeit des diskreten Regelsystems, hier  $T_a = \frac{1}{f_{Regelschleife}} = \frac{1}{20\text{kHz}} = 50\mu\text{s}$ . Der Algorithmus aus Gl. (4.21) wurde unter LABVIEW<sup>15</sup> umgesetzt und läuft auf einem Echtzeit-Zielsystem. Die grafische Repräsentation ist in Abb. 4.14 dargestellt.

Der Regler lässt sich vom Host-Computer aus beeinflussen und Fernsteuern. Dies ermöglicht die rechnergestützte Annäherung der Spitze an die Probe durch sequenzielles Annähern mit dem Piezo-System und der Grobverstellung über einen Schrittmotor (vgl. Abs. 4.1.5). Dies ist der Hauptunterschied und größte Vorteil im Vergleich zum Analogregler. Darüberhinaus bietet die Implementierung des Reglers in LABVIEW die Möglichkeit die Regelparameter systematisch zu optimieren. Das hierzu angewandte Verfahren wird im folgenden Abschnitt kurz beschrieben.

<sup>15</sup>NATIONAL INSTRUMENTS LABVIEW v6.0 bis v8.1.2

### Abgleich des PID-Reglers nach Ziegler-Nichols

Sowohl analoge als auch digitale PID-Regler werden entweder durch Austesten der einzelnen Reglerparameter auf die Regelstrecke abgeglichen oder durch systematische Verfahren optimiert. Ein gängiges Verfahren zur Parameteroptimierung eines PID-Reglers ist das Verfahren von Ziegler-Nichols [235]. Dieses Verfahren wird auch Abgleich über einen Schwingungsversuch oder Schwingungsversuchsverfahren genannt [234].

Im geschlossenen Regelkreis wird zunächst der I- und D-Anteil auf Null gesetzt. Anschließend wird der P-Anteil solange erhöht, bis das System schwingt. Diese Verstärkung wird auch kritische Verstärkung  $K_{krit}$  genannt. Die Schwingungsdauer  $T_{krit}$  wird gemessen. Die Reglerparameter ergeben sich für ein Strecke mit der Übertragungsfunktion  $G(s) = K_p + K_p/T_N \cdot s + K_p \cdot T_V \cdot s$  nach dem Verfahren von Ziegler-Nichols für einen PID-Regler:

$$\begin{aligned} K_p &= 0.6 \cdot K_{krit} && \dots \text{Proportionalverstärkung} \\ T_N &= 0.5 \cdot T_{krit} && \dots \text{Nachstellzeit} \\ T_V &= 0.12 \cdot T_{krit} && \dots \text{Vorhaltezeit} \end{aligned} \quad (4.22)$$

Über Gl. (4.19) lassen sich dann die zugehörigen Widerstandswerte bzw. -verhältnisse berechnen [231].

Das Verfahren nach Ziegler-Nichols ist sowohl auf kontinuierliche analoge PID-Regler als auch auf diskrete digitale PID-Regler anwendbar. In der digitalen Umsetzung ist der Einstellalgorithmus bereits im LABVIEW-PID-Block implementiert.

#### 4.1.4 Erzeugung der Rasterbewegung

Das Raster- bzw. Scan-System des Mikroskops besteht als Hauptkomponente aus einem dreiachsigen Piezo-Scan-Tisch<sup>16</sup> mit einem Verstellbereich von  $100 \times 100 \times 20 \mu\text{m}$ . Dieser wird in 2 Achsen (X- und Y-Achse) im geschlossenen Regelbetrieb angesteuert und führt die Rasterbewegung. Die Position wird über einen Regelkreis mit kapazitivem Wegsensor eingeregelt und überwacht. Diese Servo-Regelung wird vom analogen Ansteuermodul<sup>17</sup> im Scan-System ausgeführt. Die Rasterbewegung unterscheidet eine „schnelle“ Bewegung innerhalb einer Zeile und eine „langsame“ Bewegung von Zeile zu Zeile. Jeder Messpunkt innerhalb einer Zeile wird zweimal gemessen. Illustriert ist dies in Abb. 4.15. Es ergeben sich so zwei Bilder. Eines in der „Vorwärts“- und eines in der „Rückwärts“-Bewegung. Diese unterscheiden sich insbesondere bei AFM-Topographie-Aufnahmen. Die Anzahl der Messpunkte und der Messpunktabstand sind für beide Achsen individuell einstellbar. Der Raster-Bereich beträgt beim eingesetzten Piezo-Tisch  $\Delta X_{max} = \Delta Y_{max} = 100 \mu\text{m}$

Die Hochachse (Z-Achse) des Scanners wird über den Regelkreis des Rasterkraftmikroskops auf Position geregelt. Die kapazitiven Wegsensoren der Z-Achse dienen ausschließlich zur präzisen Positionsbestimmung des Scan-Tischs. Dieses Signal entspricht der invertierten Topographie der Probe im AFM-Betrieb. Die Z-Achse besitzt eine Auslenkung zwischen  $Z_{min} = 0 \mu\text{m}$  und  $Z_{max} = 20 \mu\text{m}$ .

<sup>16</sup>PHYSIK-INSTRUMENTE P-517.3CL Nano-Positioning-Stage

<sup>17</sup>PHYSIK-INSTRUMENTE E-509 Servo-Controller

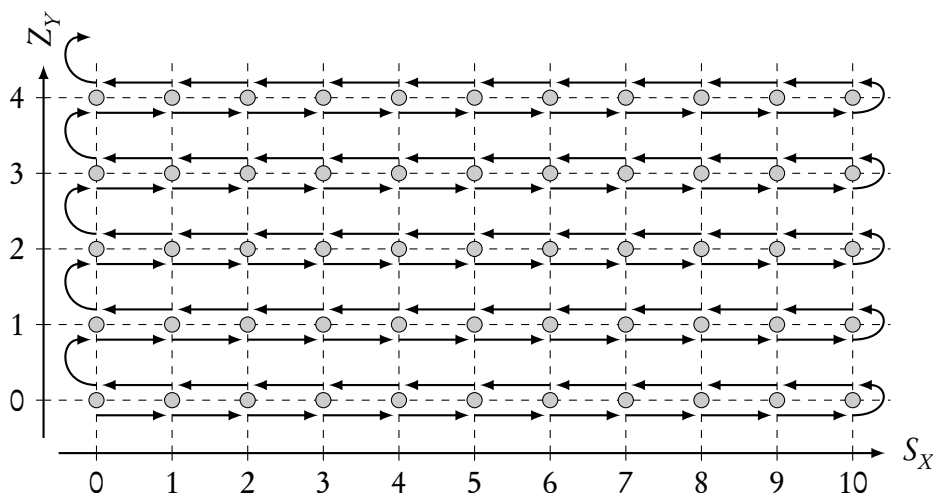


Abb. 4.15: Dargestellt ist exemplarisch die Bewegung des Scan-Tisches zur Rasterung der Probe. Die Punkte in jeder Zeile ( $Z_Y$ ) und in jeder Spalte ( $S_X$ ) sind jeweils äquidistant.

Der Rastersystem erhält die Positionsbefehle entweder über eine externe analoge Spannung zwischen oder über digitale Befehle an den integrierten Mikrokontroller. Im Auslieferungszustand des Raster-Kontrollers ist exklusiv der Digital- oder Analog-Betrieb möglich. Um einen Mischbetrieb zu ermöglichen (digitale XY-Position und analog gesteuerte Z-Position) wurde die Kontrollerhardware angepasst. In die Ansteuerleitung des Relais zur Umschaltung zwischen Digital- und Analogbetrieb der Z-Achse wurde ein zusätzlicher manuell zu bedienender Schalter eingebaut. Der Mischbetrieb wird so ermöglicht.

### Analoge Rastererzeugung

Die Analogspannung im Bereich  $0 \leq U_{x,y} \leq 10\text{V}$  wurde durch die Analogausgänge der Multifunktions-Messkarte<sup>18</sup> bereitgestellt. Vorteilhaft ist hier die verhältnismäßig einfache Verdrahtung und Programmierung. Nachteilig ist jedoch die relativ langsame Ansteuerung, da der Karte jeder Ausgabewert einzeln zugewiesen werden muss. Das Ausgeben eines Arbiträrsignals über direkten Speicherzugriff ist mit der vorhandenen Messkarte nicht möglich. Der Scan-Tisch führt eine Rasterung der Probe analog Abb. 4.15 aus.

### Digitale Rastererzeugung

Das verwendete Rastersystem bietet die Möglichkeit Positionswerte über eine digitale Schnittstelle an den im Raster-Kontroller integrierten digitalen Signalprozessor (DSP) zu senden. Dieser setzt die Befehle in Analogsignale um. Die Kommunikation ist über eine serielle RS232 Schnittstelle oder alternativ über eine GPIB-Schnittstelle<sup>19</sup> möglich. Über eine einfache Befehlssprache werden die Positionen vorgegeben. Die Messung eines einzelnen Rasterpunkts erfolgt entsprechend Abb. 4.16.

<sup>18</sup>NATIONAL-INSTRUMENTS PCI-E6027

<sup>19</sup>GPIB - Industriestandard zur Ansteuerung von Messgeräten [236, 237]

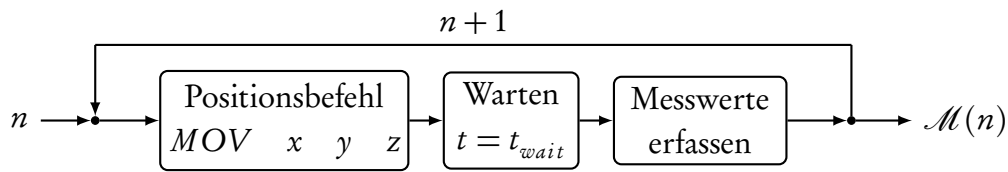


Abb. 4.16: Schema der digitalen Ansteuerung des Scan-Tisches über sequenzielle Vorgabe der Messpunkte

Nachteilig bei diesem synchronen Messverfahren ist die fehlende Rückmeldung ob der Befehl erfolgreich ausgeführt und die angeforderte Position erreicht wurde. Zur Sicherstellung ist es daher notwendig eine definierte Zeit  $t_{wait} \approx 100$  ms je Messpunkt zu warten. Den größten Anteil an dieser Wartezeit steuert die Verarbeitung des Befehls im Controller bei. Bei hundert Messpunkten pro Zeile wird durch dieses Verfahren bereits  $t_{Wartezeit} = 100 \cdot t_{wait} = 10$  s gewartet. Diese (unnötige) Verzögerung wurde im Laufe der Arbeit durch eine Ansteuerung mit Positionsrückkopplung deutlich reduziert

### Digitale Rastererzeugung - Generator-Betrieb

Zur Reduktion der Wartezeiten bietet der eingesetzte Raster-Kontroller die Möglichkeit ein vollständiges Raster direkt in den Signalprozessor zu programmieren (vgl. Anh. A.4). Jede Achse des Rastersystems ist von einem unabhängigen, vom Mess-PC aus programmierbaren Kurvengenerator ansteuerbar. Die Generatoren sind über eine zusätzliche digitale Schnittstelle kontrollierbar (Gate), bzw. geben Statussignale aus.

In Verbindung mit einer asynchronen, getriggerten Datenerfassung lässt sich so eine effektive Ansteuerung des Rastersystems umsetzen. Die Rastersequenz aus Abb. 4.16 wird vom Kontroller selbstständig ausgeführt. Über digitale Ein- und Ausgänge ist der Rasterprozess kontrollierbar, bzw. liefert der Generator Triggersignale für die eigentliche Datenerfassung. Die resultierende Bewegung entspricht Abb. 4.15. Ein detaillierte Beschreibung des Synchronisationsprozesses und ein Programmbeispiel mit den Codes zur Programmierung des Scan-System-Kontrollers ist in Anh. A.4 dokumentiert.

#### 4.1.5 Annäherung der Spitze

Die wenige Nanometer feine Raster sondenmikroskop-Spitze ist empfindlich und kann relativ leicht beschädigt werden. Das neben dem Montageprozess höchste Risiko zur Zerstörung der Spitze ist die Annäherung an die Probe. Es liegt daher Nahe ein systematisches sicheres Annäherungsverfahren zu verwenden. Im Fall der Abstandsregelung durch einen digitalen Regler (vgl. Abs. 4.1.3) erfolgt die Annäherung durch den im Folgenden beschriebenen und in Abb. 4.17 illustrierten Prozess.

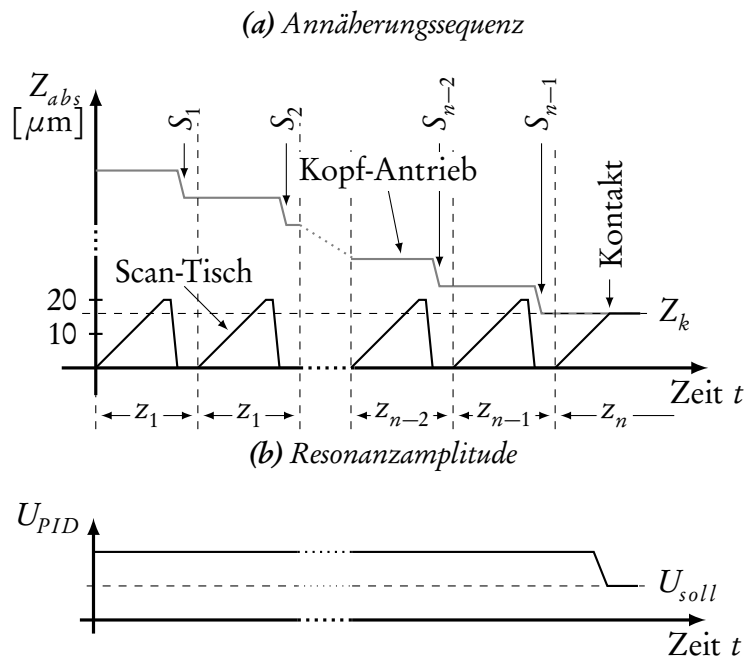
1. Der Sollwert des Regelsystems wird auf  $\approx 98\%$  der Amplitude der frei schwingenden Spitze eingestellt. Der Regler wird zurückgesetzt und im Anschluß freigegeben. Da die Resonanzamplitude  $U_{PID}$  der Sondenspitze ohne Kontakt größer als der eingestellte Sollwert  $U_{soll}$  ist (Abb. 4.17(b)), versucht der PID-Regler dies durch Erhöhung der z-Auslenkung des Rastertisches zu kompensieren (Abb. 4.17(a)). Der Auslenkung erfolgt bis maximal  $z = z_{max} = 20 \mu\text{m}$  erreicht ist oder ein Kontakt besteht.

2. Erreicht der Regler die Maximalaussteuerung, so existiert im Stellbereich des Rastertischs kein Kontakt zwischen Sonde und Probe. Der Regler wird dann zurückgesetzt und die Freigabe wird entzogen. Der im Kopf integrierte Schrittmotorantrieb verfährt den Messkopf mit der Sonden Spitze um  $\approx 8 \mu\text{m}$  relativ zur Probe. Die Reglerfreigabe wird erteilt und der Annäherungszyklus beginnt erneut.
3. Dieses Annäherungsverfahren wird wiederholt, bis der Kontakt zwischen Spitze und Oberfläche hergestellt ist. Der PID-Regler stellt sich so ein, dass  $U_{PID} = U_{soll}$  und  $z = z_{Kontakt}$  ist.

Dieses aufwändige, vollständig rechnergesteuerte Annäherungsverfahren ist notwendig, um die Faser Spitze nicht beim ersten Kontakt mit der Probe zu beschädigen, bzw. die Apertur zu öffnen.

#### 4.1.6 Optik

Der zum Betrieb des Rastersondenmikroskops notwendige optische Versuchsaufbau wird in den folgenden Abschnitten dargestellt. Beschrieben werden die verwendeten Laserlichtquellen und die notwendigen optischen Komponenten zum Betrieb des Mikroskops sowohl als SNOM als auch als Konfokalmikroskop. Zur Isolation von störendem Körperschall ist das gesamte System auf einem schwingungs isolierten Labortisch aufgebaut.



**Abb. 4.17:** Sequenz zur Annäherung der Spitze: Abb. 4.17(a) illustriert die Relativbewegung von Sonde und Probe bis ein Kontakt vorliegt. Mit  $z_i$  sind einzelne Annäherungszyklen, mit  $S_i$  sind Bewegung des Schrittmotors bezeichnet. Ein Zyklus besteht aus der Annäherung über den Rastertisch (Rampe) mit anschließendem Zurückziehen. Ohne Kontakt wird der Kopf  $\approx 8 \mu\text{m}$  über den Schrittmotor angenähert. In Abb. 4.17(b) ist das Eingangssignal des PID-Reglers  $U_{PID}$  dargestellt, das sich bei Kontakt auf den Sollwert  $U_{soll}$  einstellt.



#### 4.1.6.1 Lasersysteme

Die im Rahmen der Arbeit als Anregungslichtquellen des Rastersondenmikroskop verwendeten Lasersysteme werden in den nächsten Abschnitten beschrieben. Verwendet wurden Argon-Ionen-Laser im blau bis grünen Wellenlängenbereich ( $\lambda = 457 - 514.5 \text{ nm}$ ), Krypton-Ionen-Laser im Ultraviolett ( $\lambda_{multi} = 337.5 - 356.4 \text{ nm} - \lambda_s = 350.7 \text{ nm}$ ) und Titan-Saphir-Laser ( $\lambda = 700 - 810 \text{ nm}$ ). Letzterer wurde frequenzverdoppelt zur Anregung im nahen UV ( $\lambda = 385 \text{ nm}$ ) verwendet. Alternativ stand zur Anregung im grünen ein diodengepumpter Festkörper-Laser auf Nd:YAG-Basis ( $\lambda = 532 \text{ nm}$ ) zur Verfügung.

Abb. 4.18 zeigt den optischen Aufbau zur Kombination der Laserstrahlen aus verschiedenen Strahlquellen. Das emittierte Licht des Plasmas der Ionen-Laser wird durch Prismen ( $P_x$ ) von den Laserlinien getrennt (Linienfilter). Der Strahl jeder Laserquelle durchläuft zur Wahl der notwendigen Leistung Graufilter ( $F_1 - F_5$ ). Im jeweiligen Strahlengang ist ein vom Messrechner aus steuerbarer Verschluss ( $S_x$ ) eingebaut. Der Linienfilter und der Verschluss des Krypton-Lasers befinden sich im angrenzenden Labor. Das Laserlicht wird über eine UV-taugliche Single-Mode-Glasfaser bereitgestellt. Das gepulste Licht des Titan-Saphir-Lasers wird durch einen BBO-Kristall frequenzverdoppelt (SHG). Das Licht wird über eine Single-Mode-Glasfaser und einen Faserkoppler ( $FK_1 \& FK_2$ ) bereitgestellt.

Alle Strahlen werden durch Spiegel und Wollaston-Prismen ( $BC_x$ ) kollinear. Sie durchlaufen im Anschluss ein optisches Stabilisierungssystem<sup>20</sup> (EOM) und einen Kurzpass-Filter ( $F_6$ ). Das Anregungslicht wird über einen Faserkoppler in eine Single-Mode-Glasfaser gekoppelt ( $FK_3$ ). Ein Fasersteckverbinder (FS) bildet die Schnittstelle zum Rastersondenmikroskop.

#### Argon-Ionen-Laser

Argon-Ionen-Laser ( $\text{Ar}^{2+}$ -Laser) sind leistungsfähige Lasersysteme. Sie basieren auf der Plasmaentladung einer Argon-Gas gefüllten Röhre innerhalb des Laserresonators [238]. Das Argon-Plasma besitzt

<sup>20</sup>CONOPTICS LASS II

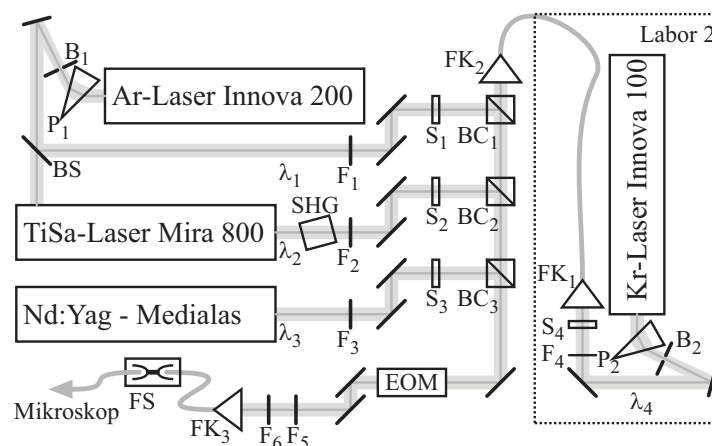


Abb. 4.18: Schematischer Aufbau des Anregungssystems. Das Licht der Laser wird durch Spiegel und Wollaston-Prismen kollinear in die Glasfaser als Schnittstelle zum Mikroskop eingekoppelt.

mehrere Spektrallinien [239]. Über ein Prisma wird die jeweilige Spektrallinie selektiert und verstärkt.

Wellenlänge $\lambda$ [nm]	514.5	501.7	496.5	488.0	475.5	472.6	465.8	457.9
Leistung $P$ [W]	10.4	1.8	3	8.2	2.3	0.8	1.8	0.8

*Tab. 4.1: Wellenlänge und Leistung der Laserlinien des verwendeten Argon-Ionen-Lasers. Zum Pumpen des Titan-Saphir-Lasers wird die stärkste Linie bei  $\lambda = 514.5$  nm verwendet.*

Das verwendete  $\text{Ar}^{2+}$ -Laser<sup>21</sup> dient in dieser Arbeit zur Erzeugung von Anregungslicht im grünen bis blauen Wellenlängenbereich (Tbl. 4.1). Weiter wird es zum Pumpen des Ti : Sa-Lasers (vgl. Abs. 4.1.6.1) mit hoher Leistung bei  $\lambda = 514.5$  nm verwendet. Die Anbindung an das Rastersondenmikroskop erfolgt wie in Abb. 4.18 dargestellt über Spiegel. Ein gleichzeitiger Betrieb des  $\text{Ar}^{2+}$ -Lasers als Pumplaser für den Titan-Saphir-Laser und Anregungslichtquelle des Rastersondenmikroskop bei  $\lambda = 514.5$  nm ist möglich. Ein kleiner Teil des Laserlichts ( $\approx 0.1\%$ ) wird über einen teildurchlässigen Spiegel aus dem Pumpstrahl mit einer Leistung von  $P \approx 10$  W ausgekoppelt. Für das Rastersondenmikroskop stehen so  $P \approx 10$  mW zur Anregung zur Verfügung.

### Krypton-Ionen-Laser

Krypton-Ionen-Laser (Kr-Laser) sind Gas-Laser, die das Edelgas Krypton als Lasermedium enthalten. Das Grundprinzip wird in [238] ausführlich beschrieben. Die Spektrallinien von Krypton liegen im Wellenlängenbereich von 337.5 – 799.3 nm [239].

Wellenlänge $\lambda$ [nm]	337.5	350.7	356.5
Leistung $P$ [W]	0.3	0.8	0.4

*Tab. 4.2: Wellenlänge und Leistung der Laserlinien des verwendeten Krypton-Ionen-Lasers in der Betriebsart „multiline UV“(UV-Spiegelsatz)*

Der in dieser Arbeit verwendete Kr-Laser<sup>22</sup> wird in der Betriebsart „multiline UV“ betrieben. Er stellt so drei Laserlinien im nahen UV zur Verfügung (Tbl. 4.2). Dies wird durch Einsatz des UV-Spiegelsatzes ermöglicht. Die Krypton-Linien im gelben und roten Wellenlängenbereich sind mit diesem Spiegelsatz nicht einstellbar. Über ein externes Prisma wird die Wellenlänge selektiert. Verwendet wird hauptsächlich die mit  $P = 800$  mW stärkste Linie in diesem Bereich ( $\lambda = 350.7$  nm). Der Kr-Laser ist im angrenzenden Labor aufgebaut und wird über eine UV-Singlemode-Glasfaser<sup>23</sup> an das Rastersondenmikroskop angekoppelt (vgl. Abb. 4.18).

<sup>21</sup>COHERENT INNOVA 200-25

<sup>22</sup>COHERENT INNOVA 100-2k

<sup>23</sup>PHOTONETICS SMRR633/125A

## Titan-Saphir-Laser

Der Titan-Saphir-Laser<sup>24</sup> (Ti : Sa-Laser) ist ein Festkörperlaser. Das Lasermedium ist ein Saphir-Kristall, bei dem ein Teil der Aluminium-Ionen durch Titan-Ionen ersetzt wurde ( $\text{Ti}^{3+} : \text{Al}_2\text{O}_3$ ) [240, 241]. Die optischen Eigenschaften werden in [242] beschrieben. Die Hauptabsorption des Kristalls liegt im Wellenlängenbereich zwischen 450nm und 580nm. Der Kristall fluoresziert im Bereich 670 – 1000nm. Das Fluoreszenzmaximum liegt bei 800nm. Der Laser erzeugt gepulstes Laserlicht mit Pulslängen im Bereich von Femtosekunden. Die Modenkopplung wird durch eine Kerr-Linse [243, 244] erreicht. Die resultierenden Laserpulse haben eine Pulsbreite von  $t_p \approx 150$ fs und eine Energie von  $E \approx 5$ nJ bei einer mittleren Wellenlänge  $\lambda = 750$ nm. Die Pulsfrequenz des Lasers beträgt  $f_p = 78$ MHz.

Der in dieser Arbeit verwendete Ti : Sa-Laser besitzt eine im Bereich von 700 – 810nm einstellbare mittlere Wellenlänge. Er wird durch einen Argon-Ionen-Laser mit grünem Licht  $\lambda_p = 514.5$ nm und einer Leistung von  $P \approx 10$ W gepumpt. Das gepulste Laserlicht des Ti : Sa-Lasers wird mit Hilfe eines nichtlinearen BBO-Kristalls<sup>25</sup> (SHG) frequenzverdoppelt. Die Beschreibung dieses nichtlinearen Prozesses findet sich ausführlich in der Literatur [245–249].

Der Laser wird in dieser Arbeit hauptsächlich bei einer mittleren Wellenlänge von  $\lambda = 770$ nm verwendet. Das frequenzverdoppelte Licht besitzt dann eine Wellenlänge von  $\lambda_{2\nu} = 385$ nm. Die Dauerstrich-Äquivalenzleistung beträgt in dieser Konfiguration  $P_{2\nu} \approx 8$ mW.

## Festkörper-Laser

Als weitere Lichtquelle steht ein diodengepumpter Festkörperlaser (DPSS-Laser) auf Nd : YAG-Basis zur Verfügung. Das Funktionsprinzip und die physikalischen Grundlagen zu diesen Lasersystemen sind in der Literatur ausführlich beschrieben [240, 250–252]. Ein DPSS-Laser ist ein Festkörper-Lasersystem, dessen Kavität durch eine Diode gepumpt wird. Als Lasermedium wird hier ein Nd : YAG-Kristall<sup>26</sup> eingesetzt. Die Grundwellenlänge des Lasersystems beträgt  $\lambda = 1064$ nm. Häufig wird das infrarote Laserlicht des Nd : YAG-Lasers durch einen KTP-Kristall<sup>27</sup> frequenzverdoppelt [245–249]. Man erhält so grünes Laserlicht mit  $\lambda = 532$ nm.

Beim in dieser Arbeit verwendeten Laser handelt es sich um einen frequenzverdoppelten DPSS-Laser<sup>28</sup> auf Nd : YAG-Basis. Das emittierte grüne Licht hat die feste Wellenlänge von  $\lambda = 532$ nm. Die maximale Leistung beträgt  $P_{max} = 48$ mW. Der Laser arbeitet im Dauerstrich-Modus (CW-DPSS-Laser).

### 4.1.6.2 Mikroskopie

In den folgenden zwei Abschnitten wird die Konfiguration des Rastersondenmikroskop für die zwei in dieser Arbeit angewandten optischen Rastersondenmikroskopiemethoden beschrieben. Im Anschluss

<sup>24</sup>COHERENT MIRA Basic

<sup>25</sup>BBO - Beta-Bariumborat  $\beta - \text{BaB}_2\text{O}_7$ : ist ein doppelbrechender Kristall mit hoher optischer Nichtlinearität.

<sup>26</sup>Nd : YAG: Neodym dotierter Yttrium-Aluminium-Granat-Kristall

<sup>27</sup>KTP - Kaliumtitanylphosphat  $\text{KTiOPO}_4$ : ist ein synthetischer Kristall mit stark nichtlinearen optischen Eigenschaften.

<sup>28</sup>MEDIALAS DPGL-30-A

wird das für beide Betriebsarten verwendete hochempfindliche optische Nachweissystem erläutert.

### Konfokalmikroskopie

Um das Rastersondenmikroskop als Konfokalmikroskop zu betreiben, wird der in Abb. 4.19(a) skizzierte optische Aufbau verwendet. Das Lasersystem (Abs. 4.1.6.1) bereitgestellte Anregungslicht wird durch einen Glasfasersteckverbinder als Schnittstelle bereitgestellt. Die Single-Mode-Glasfaser dient hierbei gleichzeitig als Raumfilter. Sie stellt die für konfokale Abbildungen notwendige Punktlichtquelle dar. Das am Faserkoppler parallel austretende Licht wird über einen teildurchlässigen Spiegel ( $M_2$ ) und das Objektiv auf die Probe abgebildet.

Der Nachweis erfolgt kollinear vom Objektiv über die Tubus-Linse  $L_1$  und den Spiegel  $M_1$  auf das Pinhole. Dieser zweite Raumfilter schränkt den Nachweis auf die Abbildung des beleuchteten Punktes ein. Über die Linsen  $L_2$ ,  $L_3$  und den Filter wird das Pinhole auf den Detektor (APD) abgebildet. Abhängig vom Klappspiegel  $M_2$  erfolgt die Abbildung über  $L_5$  auf das Spektrometer. Als Nachweissystem kommt entweder eine hochempfindliche Lawinenfotodiode (APD)<sup>29</sup> oder eine rauscharme, gekühlte CCD-Kamera am Spektrometer zum Einsatz. Diese werden in Abb. 4.20 näher beschrieben.

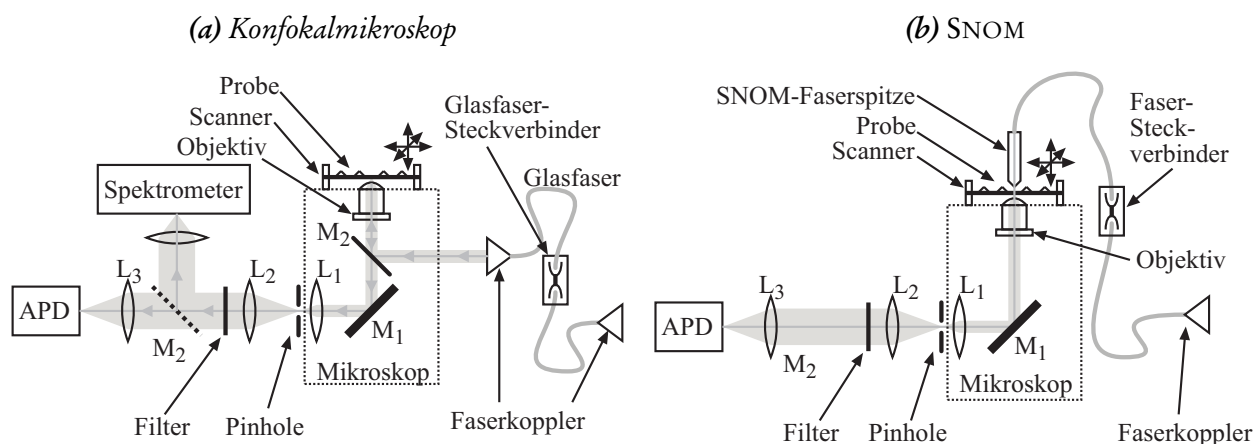


Abb. 4.19: Optische Konfiguration des Rastersondenmikroskops als Konfokalmikroskop und als SNOM.

### 4.1.6.3 SNOM-Mikroskopie

Der prinzipielle optische Aufbau des Rastersondenmikroskops zur SNOM-Mikroskopie wird im Folgenden näher dargestellt. Die Abb. 4.19(b) zeigt die notwendigen Komponenten zur Anregung der Probe und zur Detektion der emittierten, bzw. transmittierten Photonen. Das vom Lasersystem (Abb. 4.18) zur Verfügung gestellte Anregungslicht wird über einen Fasersteckverbinder in die SNOM-Faser (vgl. Abs. 4.2) mit geätzter Faserspitze und Apertur eingekoppelt. An der Apertur der SNOM-Spitze tritt das Anregungslicht im optischen Nahfeld aus und wechselwirkt mit der Probe.

Der Nachweis im SNOM-Modus erfolgt analog zum Nachweis im Konfokalmodus (vgl. Abs. 4.1.6.2). Das von der Probe lokal emittierte Licht wird über einen Raumfilter auf den Detektor abgebildet. Die

<sup>29</sup>APD: avalanche photodiode - Lawinenfotodiode

Apertur der Faserspitze bildet die Punktlichtquelle. Diese wird auf das Pinhole und weiter auf den Detektor abgebildet. Dieses Verfahren reduziert das Hintergrundlicht im SNOM-Betrieb, beispielsweise werden störende Lichtaustritte an der Faser (Side-Holes) ausserhalb des Detektionsvolumens vom Detektor nicht nachgewiesen. Der Nachweis ist zur Justage auf das Bild der SNOM-Apertur in 3 Achsen einstellbar gelagert. Detektiert wird das schwache SNOM-Signal mit einer hochempfindlichen Lawinenfotodiode (APD). Das Nachweissystem ist im nächsten Abschnitt erläutert.

#### 4.1.6.4 Detektoreinheit für Absorptions- und Fluoreszenznachweis

Das hochempfindliche optische Nachweissystem ist in Abb. 4.20 schematisch dargestellt. Die Detektion des Absorptions- bzw. Fluoreszenzsignals erfolgt in der Regel durch eine Lawinenfotodiode<sup>30</sup>. Der Halbleiterdetektor besitzt eine niedrige Dunkelzählrate von  $\leq 250$  cts/s und eine hohe Detektionswahrscheinlichkeit von  $\geq 50\%$  im Wellenlängenbereich zwischen 540 nm und 830 nm. Alternativ wird zur Messung von Spektren ein Spektrometer<sup>31</sup> mit CCD-Detektor<sup>32</sup> verwendet. Der Detektor des Spektrometers ist zur Reduktion des Rauschens mit flüssigem Stickstoff gekühlt.

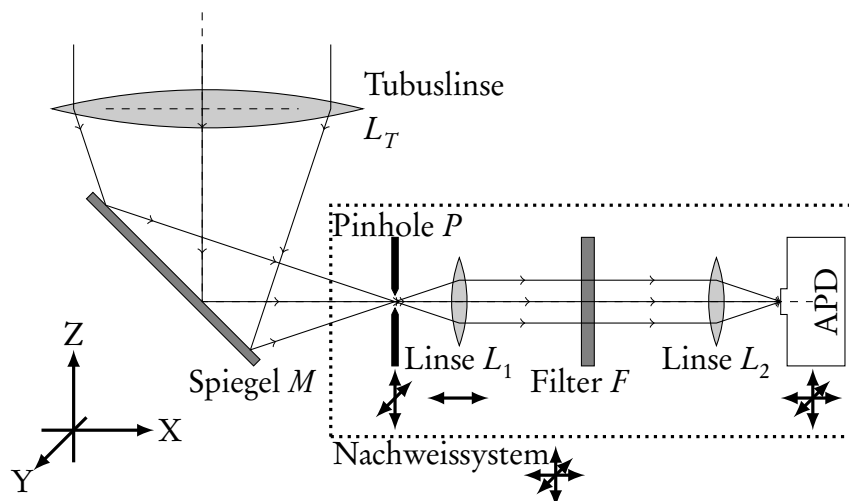


Abb. 4.20: Aufbau des Nachweisstrahlengangs im Detail

Das Mikroskopobjektiv bildet das angeregte Probenvolumen nach  $\infty$  ab. Dieser parallele Lichtbündel wird durch die im Mikroskopgehäuse integrierte Tubuslinse  $L_T$  ( $f_T = 200$  mm) und den im Mikroskop eingebauten Spiegel  $M$  auf die Detektor-Lochblende  $P$  (Nachweispinhole) abgebildet. Dieses befindet sich in der zur Objektebene konjugierten Ebene. Das durch das Pinhole tretende Licht wird durch die Linse  $L_1$  ( $f_{L_1} = 2$  mm) parallelisiert. Zur Trennung von Anregungs- und Fluoreszenzlicht folgen im Strahlengang ein Filter  $F$ . Verwendet werden Kanten- oder Notch-Filter (vgl. Abs. 4.1.6.5). Die Linse  $L_2$  ( $f_{L_2} = 40$  mm) bündelt das Fluoreszenzlicht auf die Lawinenfotodiode (APD).

Das Pinhole  $P$  ist in der XY-Ebene verstellbar (Bereich  $\pm 1$  mm). So wird erreicht, dass unterschiedliche Lochblenden auf die optische Achse justiert werden können. Die Linse  $L_1$  ist in Z-Richtung entlang der

<sup>30</sup>PERKIN-ELMER SPCM-13-AQR

<sup>31</sup>ACTON RESEARCH Imagin Spectrograph 300

<sup>32</sup>PRINCETON RESEARCH

optischen Achse einstellbar (Bereich  $\pm 2.5$  mm). Der Fokus der Linse wird auf das Nachweis-Pinhole  $P$  gelegt. Die Punktlichtquelle  $P$  wird so in einen parallelen Strahl abgebildet. Die Lawinenfotodiode ist in allen 3 Raumrichtungen verstellbar gelagert (Bereich  $\pm 2.5$  mm). Diese wird so justiert, dass der Brennpunkt der Linse  $L_2$  auf dem aktiven Bereich der Fotodiode liegt. Diese Einstellmöglichkeiten dienen zur internen Justage des optischen Nachweissystems.

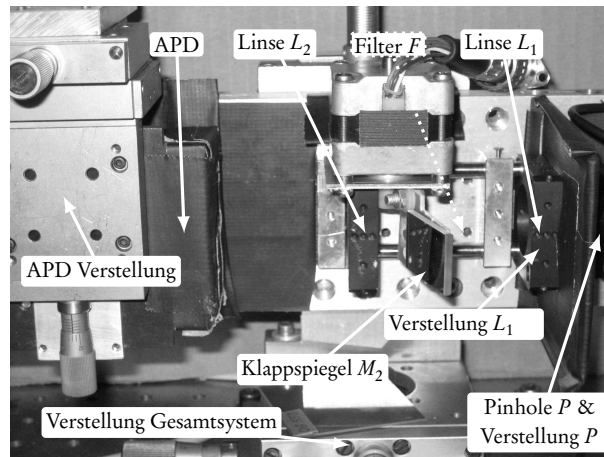


Abb. 4.21: Detektoreinheit für Fluoreszenz- und Absorptionssnachweis. Der Filter  $F$  ist nicht dargestellt.

Abb. 4.21 zeigt den umgesetzten Aufbau. Der Filter  $F$  ist nicht eingebaut. Er wird auf die waagrecht Schienen eingerastet. Zusätzlich ist für spektral aufgelöste Messungen ein motorisch betriebener Klappspiegel  $M_2$  eingesetzt (vgl. Abb. 4.19(a)). Die gesamte Nachweiseinheit ist auf einem 3-Achs-Kreuztisch montiert (Bereich  $\pm 15$  mm) und relativ zum Mikroskop und dessen optischen Strahlengang einstellbar. Diese Verstellmöglichkeit ermöglicht die einfache Justage auf die im jeweiligen Experiment vorliegende Strahlage. Diese Justagemöglichkeit ist günstig für den SNOM-Betrieb, da hier die axial zentrierte Lage der optischen Apertur nicht exakt sichergestellt ist.

#### 4.1.6.5 Optische Filter

In der optischen Rastersondenmikroskop muss zur Detektion des von der Probe emittierten Fluoreszenzlichts, das Anregungslicht im Nachweis unterdrückt werden. Hierzu kommen je nach Anregungswellenlänge ein Bandstop- bzw. Langpassfilter zum Einsatz.

Bei der Verwendung der Hauptlinie des  $\text{Ar}^{2+}$ -Lasers ( $\lambda = 514.5$  nm) wird ein Bandstop-Filter<sup>33</sup> eingesetzt. Der Filter ist als holografischer Filter [253–255] aufgebaut. Die Unterdrückung erfolgt durch Beugung der einfallenden Laserstrahlung an der holografischen Struktur im Filter. Der Sperrbereich des Filters ist zentriert auf die Resonanzwellenlänge des  $\text{Ar}^{2+}$ -Laser und hat eine Halbwertsbreite von  $\Delta\lambda = 12$  nm und hat eine optische Dichte von 8 OD. Das Licht des Anregungslasers wird somit auf den Faktor  $10^{-8}$  reduziert. Die Transmission des Filters beträgt  $\approx 95\%$  im Bereich zwischen 500 nm und 900 nm.

<sup>33</sup>KAISER OPTICAL SYSTEMS - Super Notch Plus 514

Bei der Verwendung anderer Lasersysteme zur Anregung kommt aufgrund der Kosten eines einzelnen Bandstopfilters und der Anzahl der verwendeten Lichtwellenlängen zur Anregung ein Langpassfilter<sup>34</sup> als Kompromiss zum Einsatz. Dieser Filter ist als dielektrisches Interferenzfilter [256–258] aufgebaut. Hierzu sind auf der Filteroberfläche abwechselnd  $\lambda/2$ - und  $\lambda/4$ -Schichten aus dielektrischem Material aufgedampft. Die Unterdrückung der einfallenden Laserstrahlung erfolgt durch destruktive Interferenz. Der Filter besitzt im Wellenlängenbereich von 300 nm bis 538 nm eine optische Dichte von 6 OD. Dies entspricht einer Reduktion des Anregungslichts um den Faktor  $10^{-6}$ . Für längerwelliges Licht ist der Filter nahezu transparent ( $\approx 90\%$  Transmission bis 900 nm).

Durch die hohe Unterdrückung des Anregungslichts ( $\leq 10^{-6}$ ) und die gute Transmission des Fluoreszenzlichts ( $\geq 90\%$ ) eignen sich die verwendeten Filter gut für die Konfokalmikroskopie und die optische Nahfeldmikroskopie.

## 4.2 SNOM-Sonden

Die erreichbare Auflösung eines Rastersondenmikroskops hängt direkt von der Größe und Qualität der verwendeten Sonde ab. Bei AFM-Messungen ist die Topographieauflösung vom Spitzenradius der Sonde abhängig. Die Auflösung eines SNOMs wird durch die Abmessungen der optischen Öffnung der Sonde (Apertur) bestimmt. Seit der Entwicklung des SNOM durch Pohl et.al. [177–179] wurde verschiedene Verfahren zur Herstellung der Sonden mit einer definierten Apertur publiziert.

Die verwendeten SONDENSPITZEN wurden selbst hergestellt, da die kommerziell verfügbaren Spitzen nicht die in dieser Arbeit notwendigen Anforderungen erfüllten. Insbesondere existierten keine Fasersonden mit Single-Mode-Transmission im nahen Ultraviolett  $\lambda \geq 350\text{nm}$  auf dem Markt.

Der Herstellungsprozess gliedert sich in 3 Prozessschritte:

1. Herstellung der Glasfaserspitze
2. Beschichtung der Glasfaserspitze
3. Erstellung der Apertur

Diese werden in den folgenden Kapiteln im Detail beschrieben.

### 4.2.1 Herstellung der Glasfaserspitzen

Als Grundstruktur für SNOM-Fasersonden dient eine angespitzte Glasfaser. Diese bildet zum Einen die Rasterkraftmikroskopie-Sonde und leitet zum Anderen das Licht zur Apertur des optische Nahfeldmikroskops. Eine Übersicht über mögliche SONDENSPITZEN für die optische Nahfeldmikroskopie und deren Herstellung findet sich in [82, 259]. Das Anspitzen der Glasfaser erfolgt entweder durch Ziehen unter Wärmeeinwirkung mit einer Pipetten-Zug-Apparatur [208, 260–262], oder durch nasschemisches Ätzen [16, 184, 206, 207]. Die chemischen Ätzverfahren wurden in dieser Arbeit verwendet und werden im Folgenden näher beschrieben.

---

<sup>34</sup>OMEGA OPTICS - AELP540

## Deckschicht-Ätzverfahren

Kurz nach der Entwicklung des optischen Rastersondenmikroskops 1983 patentierte Turner 1984 das Deckschicht-Ätzverfahren zur Herstellung von SNOM-Spitzen [16]. Das Verfahren ist in Abb. 4.22(a) illustriert.

Zum Ätzen der Glasfaser wird konzentrierte Flußsäure (HF) verwendet. Diese ist mit einer Schicht aus Silikonöl oder einem organischen Lösungsmittel abgedeckt. Hierdurch wird die hydrophile Flußsäure vor der Wasseraufnahme aus der Luft geschützt. Durch die Deckschicht wird eine entmantelte Glasfaser in die Säure eingetaucht. Zwischen dem Glaskern und der Glasfaser bildet sich ein Meniskus aus (Abb. 4.22(a)-a). Die Flußsäure löst den Glasfaserkern nach und nach auf. Mit fortschreitender Ätzdauer wird der Konusdurchmesser und der Radius des Meniskus immer geringer (Abb. 4.22(a)-b). Im Grenzfall, das heißt bei Spitzendurchmesser 0, wird der Meniskusradius ebenfalls 0. Dieser löst sich dann vom Glas ab und bildet eine ebene Grenzschicht zur Flußsäure aus. Das Verfahren beendet sich daher selbst (Abb. 4.22(a)-c). Die Spitzen haben einen von der organischen Deckschicht abhängigen Öffnungswinkel. Dieser wird durch die Oberflächenspannung zwischen der Glasfaser und der Deckschicht bestimmt. Wong et.al. [263] stellt hierzu ein analytisches Modell vor. Mit dem in dieser Arbeit verwendeten n-Dekan ergibt sich ein Spitzenöffnungswinkel von  $\gamma \approx 27^\circ$ .

Nachteilig am Turner-Verfahren ist die Kontamination der Glasfaseroberfläche mit Silikonöl bzw. dem organischen Lösungsmittel [207]. Um eine gute Abdeckung mit Aluminium beim Bedampfen zu erreichen (Abs. 4.2.2) ist eine Reinigung der Spitzen mit geeignetem Lösungsmittel notwendig. Hierbei besteht jedoch die Gefahr der Beschädigung der filigranen Spitzen. Weiter reagiert der Ätzprozess sehr empfindlich auf Stöße und Vibrationen [208, 264]. Die Spitzenoberfläche wird wellig und inhomogen (Abb. 4.23(a)). Ist der Ätzprozess nahe der Terminierung, so kann sich der Prozess durch Stöße bereits vorzeitig selbst beenden. Die Glasfaserspitzen sind dann stumpf. Darüberhinaus ist die Qualität der gewonnenen Spitzen, trotz der Selbstterminierung, signifikant von der Verweildauer im Ätzbad abhängig [16, 265].

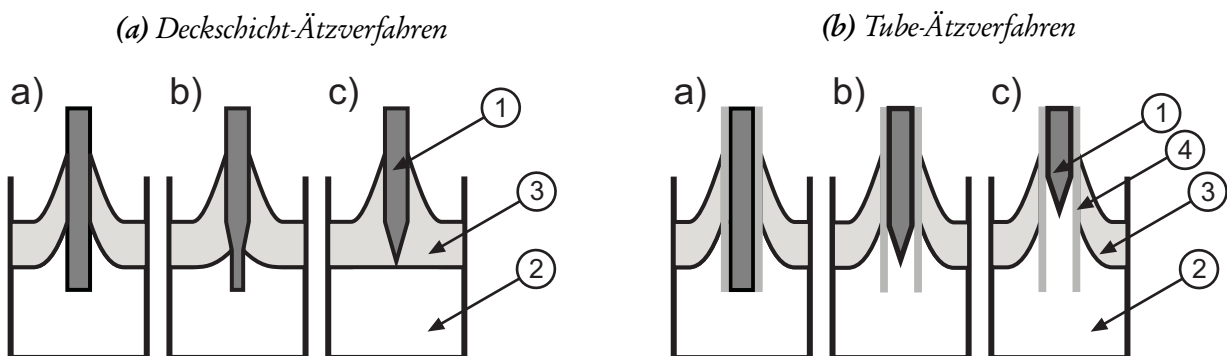


Abb. 4.22: Illustration der verwendeten nasschemischen Ätzverfahren zur Herstellung von Glasfaserspitzen. Abb. 4.22(a) zeigt das Deckschicht-Ätzverfahren nach Turner. In Abb. 4.22(b) ist das Tube-Ätzverfahren dargestellt. ① Glasfaserkern, ② konzentrierte HF, ③ organische Deckschicht, ④ Polymermantel.



### Tube-Ätzverfahren

Lambelet et al. [206] und Stöckle et al. [207] schlagen unabhängig voneinander 1998/1999 eine Alternative zur Deckschicht-Ätzung bei der Herstellung optischer Fasersonden für die Nahfeldmikroskopie vor. Zentrales Element dieses Verfahrens ist, dass die zu ätzende Glasfaser nicht von ihrem Mantel befreit wird. Die Spitze wird innerhalb dieses Mantels geätzt. Der Polymermantel bleibt nach dem ersten Ätzvorgang erhalten. Dieser röhrenförmige Rest ist gleichzeitig der Namensgeber dieses Verfahrens (Rohr = engl. tube). Er muss in einem zweiten Prozessschritt entfernt werden. Stöckle et al. [207] beschreibt den eigentlichen Ätzvorgang. Das Tube-Ätzverfahren entwickelt sich in den folgenden Jahren zum Standard bei durch nass-chemisches Ätzen hergestellten Faserspitzen [266–268]. Illustriert wird das Verfahren in Abb. 4.22(b). Die Flusssäure ist zum Schutz vor ungewünschter Wasseraufnahme der Flusssäure mit einem organischen Lösungsmittel (z.B. n-Dekan) abgedeckt. Die Glasfaser Spitze kommt nicht mit diesem in Kontakt, da sie vom Polymermantel der Glasfaser geschützt ist. Der gesamte Ätzprozess findet innerhalb des Mantels statt. Der Schutzmantel aus Polymer ist für HF durchlässig aber beständig. Die Flusssäure wird zum Ätzen auf  $T_a = 50^\circ\text{C}$  erwärmt. Durch Mikrokonvektion bildet sich die Faserspitze aus [207]. Der Ätzprozess terminiert sich selbstständig analog zum Turner-Verfahren, durch Erreichen der Grenze der Kapillarwirkung. Durch den permanenten Schutz der entstehenden Faserspitze durch den Polymermantel ist das Verfahren nahezu unempfindlich gegenüber äußeren Einflüssen wie Stoß und Vibration. Eine Beeinflussung der Spitzenqualität in Abhängigkeit von der Dauer des Ätzvorgangs kann nicht nachgewiesen werden [207].

Nachteilig am Tube-Ätzverfahren ist der zweistufige Ätzprozess. Im ersten Schritt wird die Glasfaser Spitze mit Flusssäure geätzt. In einem zweiten Schritt muss der Glasfasermantel im Bereich der Spitze entfernt werden. Dieser zweite Prozessschritt birgt die Gefahr der Beschädigung der Faserspitzen. In der vorliegenden Arbeit wurde der zweite Ätzschritt mit  $70^\circ\text{C}$  heißer konzentrierter Schwefelsäure durchgeführt. Die Verwendung der hochkonzentrierten  $50^\circ\text{C}$  heißen Flusssäure und der heißen konzentrierten Schwefelsäure ist gefährlich und erfordert angepasste Schutzmaßnahmen.

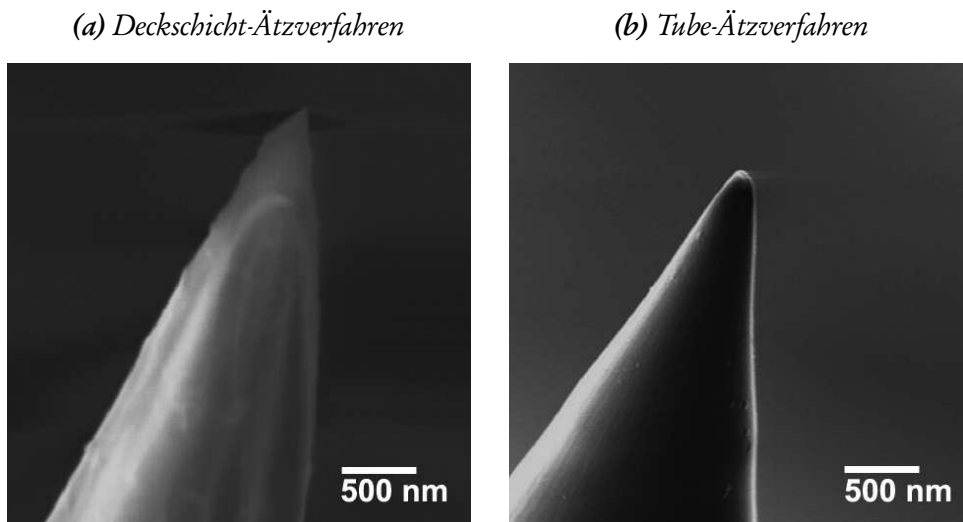
Der Vergleich der beider verwendeten nasschemischer Verfahren anhand der Qualität der hergestellten Spitzen wird anhand Abb. 4.23 deutlich. Die glattere homogene Oberfläche der Tube-geätzten Spitze rechtfertigt den durch das Verfahren notwendigen Mehraufwand. Für Fasern, deren Mantel für Flusssäure durchlässig ist, ist das Tube-Ätzverfahren dem Deckschicht-Ätzen vorzuziehen.

Nahezu alle in der vorliegenden Arbeit verwendeten Rastersondenmikroskop-Spitzen wurden ausschließlich nach dem Tube-Ätzverfahren hergestellt. Ausnahme sind die zu Beginn der Arbeit erstellten Spitzen auf Basis der Alcatel-Glasfaser. Die verwendeten Glasfaser spitzen wurden aus Single-Mode-Fasern der Firmen PHOTONETICS<sup>35</sup> und NUFERN<sup>36</sup> hergestellt. Die Spezifikationen finden sich in den Datenblättern der Hersteller [269, 270].

---

<sup>35</sup>PHOTONETICS SMRR633/125A

<sup>36</sup>NUFERN S405-XP



**Abb. 4.23:** REM-Aufnahmen zweier geätzter Faserspitzen. Die Spitze in Bild (a) wurde durch das konventionelle Deckschichtverfahren [16] hergestellt, (b) nach dem Tube-Verfahren von Stöckle [207]. Man erkennt in (a) die raue Oberfläche der Glasfaser im Gegensatz zur glatten homogenen Oberfläche in (b).

## 4.2.2 Beschichtung der Glasfaserspitzen

Die selbst geätzten Glasfaserspitzen müssen zur Verwendung in einem Apertur-SNOM mit einer lichtundurchlässigen Schicht überzogen werden. Dies erfolgt in der Regel durch Bedampfen der Faserspitze mit einer dünnen Metallschicht [179, 184, 184, 208]. Diese Deckschicht muss mehrere Anforderungen erfüllen:

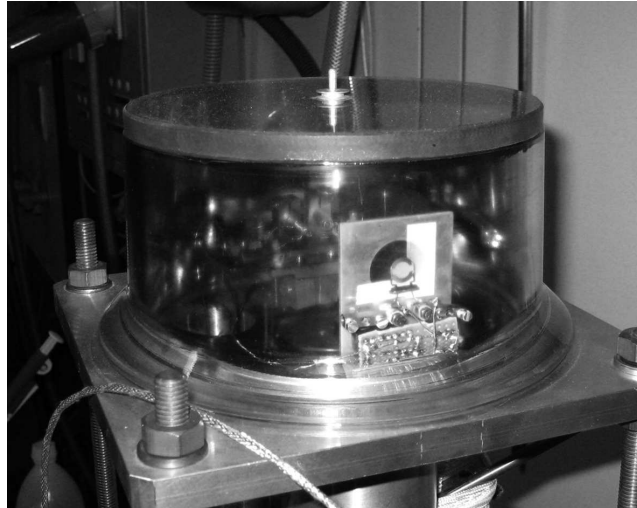
- homogen, deckend und lichtundurchlässig.
- möglichst kleine Apertur.
- möglichst dünn um die Spitze als Raster-Kraft-Sensor einsetzen zu können.

Insbesondere ist bei der Auswahl der Deckschicht die von der Wellenlänge des verwendeten Lichts abhängige Eindringtiefe (vgl. Abs. 8.1.3.6) der elektromagnetischen Welle in das Metall zu berücksichtigen.

Die in der vorliegenden Arbeit verwendeten SNOM-Spitzen wurden mit Aluminium als Deckschicht überzogen. Die Apparatur zum Bedampfen (Abb. 4.24) wurde in früheren Arbeiten [11, 17, 18] erstellt und mehrfach überarbeitet. Sie besteht aus einer Aufdampfkammer aus Glas. Diese wird evakuiert, sodass unter Hochvakuumbedingungen ( $p = 10^{-6}$  mbar) Metall aufgedampft werden kann. Während des Aufdampfprozesses rotiert der Glasfaserhalter. Alle 6 Faserspitzen werden so gleichmäßig von allen Seiten bedampft. Die Schichtdicke wird über eine Schwingquarzwage [271] überwacht. Die Steuerung des Aufdampfprozesses erfolgt über einen PC.

In dieser Aufdampfkammer können die Glasfaserspitzen auf zwei unterschiedliche Arten mit Metall beschichtet werden. Dabei entstehen folgende unterschiedliche Ergebnisse:

1. *schräg-bedampfte Spitzen:* Der Aufdampfofen wird  $d = -10$  mm unterhalb der Faserspitzen angebracht und im Winkel von  $\alpha = 10^\circ$  nach oben gerichtet (Abb. 4.25a). Diese Anordnung führt



*Abb. 4.24: Die geätzten Glasfaserspitzen werden im Hochvakuum mit Aluminium bedampft. Während des Aufdampfprozesses rotieren die Fasern vor dem Aufdampfofen. Die Schichtdicke wird mit einer Schwingquarz-Waage kontrolliert*

zu einer Abschattung der äußersten Faserspitze. Rotieren die Fasern während des Aufdampfvorgangs so bildet sich durch die Abschattung eine kleine Apertur an der Faserspitze (Abb. 4.25a unten). Das Verfahren wurde von Valaskovic et al. 1995 vorgeschlagen [208] und ist bezogen auf die hier verwendete Apparatur in [17–19] verwendet.

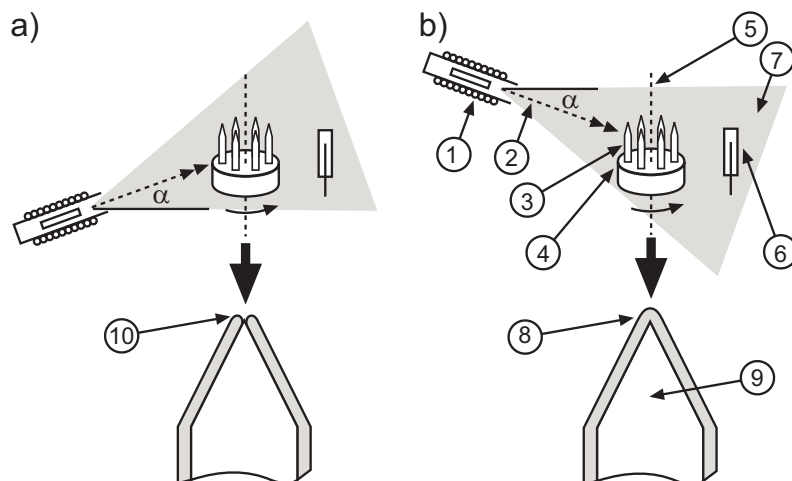
2. *voll-bedampfte Spitzen:* Der Aufdampfofen wird  $d = 20$  mm oberhalb der Faserspitzen angebracht und um  $\alpha = 17^\circ$  nach unten geneigt (Abb. 4.25b). Rotieren die Spitzen während des Aufdampfprozesses so ergibt sich eine vollständig geschlossene Metallschicht auf der gesamten Faser (Abb. 4.25b unten). Bei dieser Vorgehensweise entsteht keine Apertur. Diese muss in einem zweiten Prozessschritt hergestellt werden (vgl. Abs. 4.2.3).

Bei der Montage des Metall-Verdampfers muss darauf geachtet werden, dass sich die Fasern idealerweise im homogenen Zentrum Metalldampf-Strahls befinden. Gleichzeitig müssen Ofen, Faserspitzen und die Schwingquarz-Waage auf einer Achse liegen, da sonst die Messung der Schichtdicke fehlerhaft ist.

Die Schichtdicken der voll-bedampften Spitzen wurden zwischen 20 nm und 250 nm variiert. Für kleine Aperturen haben sich Schichtdicken von  $\approx 100$  nm als günstig erwiesen. Diese Dicke stellt eine vollständig deckende Schicht sicher und ist ein Kompromiss zur erreichbaren AFM-Auflösung.

### 4.2.3 Öffnen der Spitzen

Vollständig beschichtete Rastersondenspitzen besitzen keine Apertur für die Transmission von Licht. Sie müssen daher für die Verwendung als Apertur-SNOM-Sonde geöffnet werden. Für das Herstellen der Apertur werden in der Literatur verschiedene Möglichkeiten beschrieben: Aufschneiden mit einem fokussierten Ionenstrahl [209], Ätzen [272] und Öffnung der Apertur durch Stauchen (engl. aperture punching) [179, 211, 212]. Letzteres Verfahren existiert bereits seit der Erfindung des SNOM [179, 273] und wird auch in der vorliegenden Arbeit verwendet.



**Abb. 4.25:** Dargestellt sind die 2 möglichen Varianten zum Bedampfen der Glasfaserpitzen. (a) schräg-Bedampfen von unten. (b) voll-Bedampfen von oben. ① Ofen, ② Kippwinkel, ③ geätzte Glasfaserpitze, ④ Faserhalter für 6 Spitzen; ⑤ Rotationsachse, ⑥ Schwingquarzwage, ⑦ Metallampf-Strahl, ⑧ deckende Metallschicht, ⑨ Glasfaser, ⑩ Apertur durch Abschattung

Im Folgenden wird die konkrete Umsetzung des Apertur-Öffnungsprozess durch Stauchen näher erläutert und die Qualität und Auflösung der so hergestellten SNOM-Spitzen aufgezeigt.

### Prozess der Apertur-Erzeugung durch Stauchen

Die noch geschlossene Glasfasersonde wird in das Rastersondenmikroskop eingebaut. Die Elektronik wird auf die Resonanzfrequenz abgeglichen. Das Rastersondenmikroskop ist jetzt als AFM verwendbar. Zur Herstellung der Apertur wird in die Glasfaserpitze Licht eingekoppelt. Dieses dient zum Nachweis, ob die Spitze geöffnet worden ist. Im optischen Nachweis (vgl. Abs. 4.1.6.4) wird das Pinhole und der Anregungsfilter entfernt um möglichst hohe Nachweisempfindlichkeit für das aus der Spitze austretende Licht zu erreichen.

Die Spitze wird analog zu Abs. 4.1.5 in Kontakt mit der Probe gebracht. Die Abstandsregelung erfolgt durch den digitalen Regler Abs. 4.1.3. Hierbei ist zu beachten, dass die Spitze nicht in einem Bereich der Probe angenähert wird, der später vermessen wird. Der Kontakt zwischen Spitze und Probe verändert bzw. beschädigt lokal die Probenoberfläche.

Am digitalen PID-Regler wird rechnergesteuert der Sollwert in kleinen Schritten langsam erhöht. Die Kraft zwischen Probe und Sonde wird dadurch erhöht. Die Beschichtung aus Metall auf der Sondenoberfläche wird deformiert und in z-Richtung zurückgeschoben. Die AFM-Spitze verbreitert sich abhängig von der Dicke der Deckschicht auf bis zu  $d \leq 600$  nm. Die Abplattung der Spitze ist parallel zur Probenoberfläche. Der Annäherungsvorgang wird fortgesetzt bis Licht aus der Sondenspitze austritt. Beim überschreiten der im Vorfeld definierten Schwelle wird der Prozess dann automatisch gestoppt und der Tisch nach unten von der Spitze wegbewegt. Das Öffnungsverfahren ist in Abb. 4.26 schematisch dargestellt.

Zum Start einer SNOM-Messung muss das Pinhole und der Anregungsfilter in den optischen Nachweis

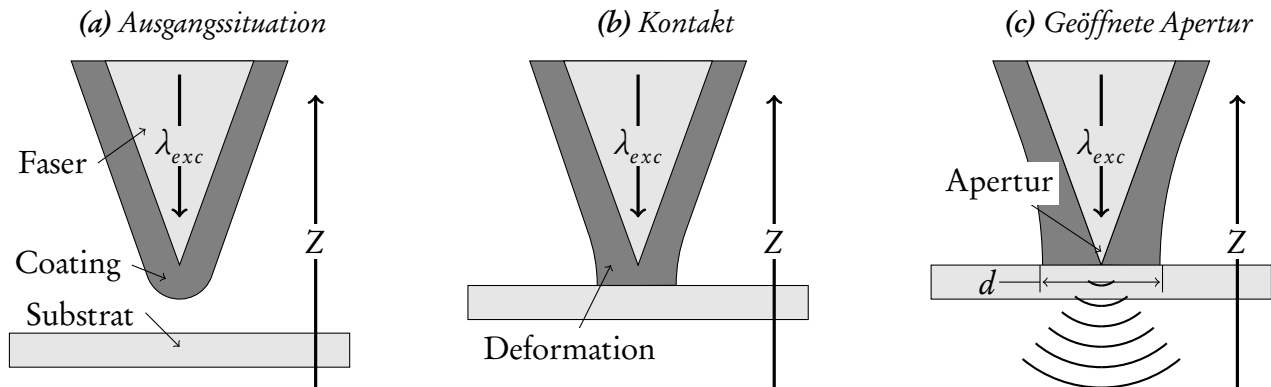


Abb. 4.26: Schematische Darstellung der Apertur-Herstellung durch Stauchen.

eingesetzt und justiert werden. Nach Auswahl der Probenposition und der Annäherung der Spitze kann das nahfeldoptische Bild der Probe aufgenommen werden.

### Eigenschaften der gestauchten Spitzen

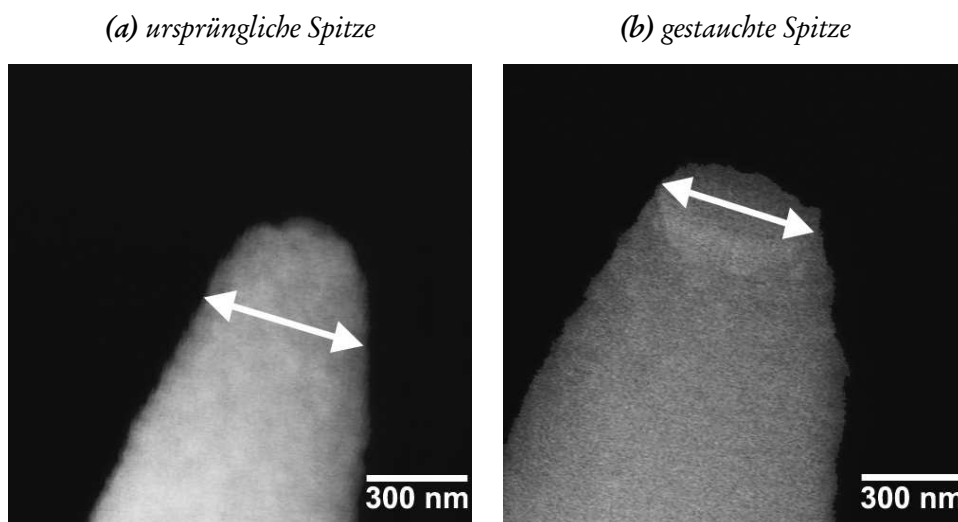


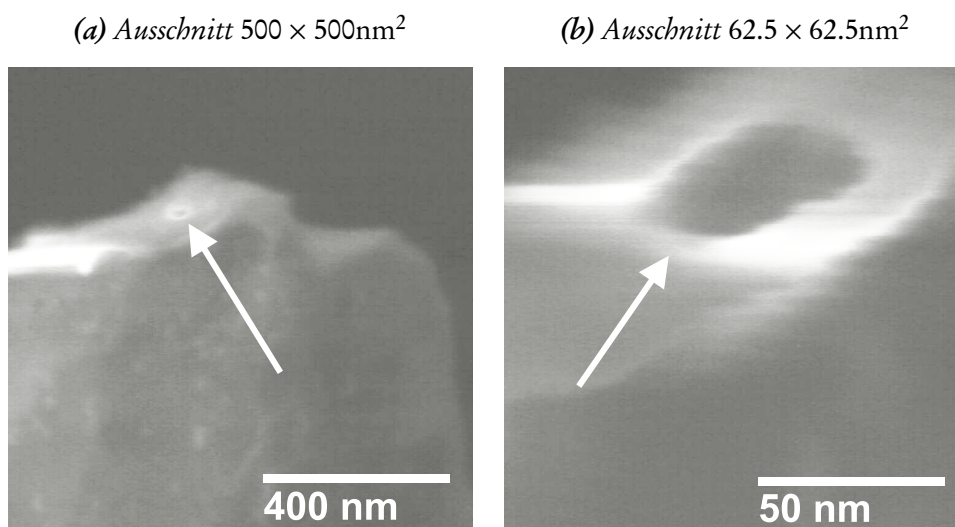
Abb. 4.27: Öffnen der Apertur durch Stauchen. REM-Aufnahme einer mit Aluminium vollständig bedampften Spitze vor und nach dem Stauchvorgang. Die Schichtdicke betrug  $d_s \approx 110$  nm. Die Pfeile markieren die Ebene der Apertur. Die Spitze wurde um ungefähr 250 nm gestaucht.

Das im vorhergehenden Abschnitt beschriebene Verfahren zur Öffnung einer Apertur bietet einen entscheidenden Vorteil gegenüber anderen Apertur-Öffnungsverfahren: Es kann in-situ, also ohne weitere Manipulation an der Spitze, durchgeführt werden. Die Winkellage der Apertur bleibt so für die Messung an der Probe, an der die Apertur geöffnet wurde erhalten.

Nachteilig ist die lokale Beschädigung der Probe durch das Anpressen der mit Metall beschichteten Glasfaserspitze. Insbesondere weiche organischen Schichten werden durch den Kontakt lokal im Druckbereich verändert. Die Öffnung der Apertur muss daher in einem uninteressanten Bereich der Probe durchgeführt werden. Als weiterer Nachteil wirkt sich die Verbreiterung der Spitze durch zu-

rückgeschobenes Metall und damit die Verschlechterung der Topographieauflösung der Sondenspitze aus (Abb. 4.27).

Mit dem Öffnungsverfahren wurden minimale Aperturen bis zu  $d_c \approx 35 \times 10^{-3} \mu\text{m}$  erreicht (Abb. 4.28). Die Transmission von Licht mit  $\lambda = 514 \text{ nm}$  liegt hierbei in der Größenordnung von  $P_{\text{faser}}/P_{\text{aus}} \approx 1 \times 10^{-5} \dots 1 \times 10^{-3}$ . In Abb. 4.28 ist die deutliche Verschlechterung der Topographieauflösung der durch das Stauchen geöffneten Spitze erkennbar. Die optische Auflösung ist hier mindestens um eine Größenordnung besser als die Topographieauflösung. Darüberhinaus stimmen optische Apertur und Rasterkraft-Spitze nicht räumlich überein. Es ergibt sich daher ein Versatz zwischen dem optischen Bild und der Information über die Proben topographie.



**Abb. 4.28:** REMaufnahme einer durch das Stauchverfahren geöffneten Faserspitze. Der freigelegte Glasfaserkern der Sondenspitze besitzt einen Durchmesser von  $d_{\text{core}} \approx 50 \text{ nm}$ .

Die optische Auflösung einer geöffneten SNOM-Spitze kann durch Vermessung von Objekten bekannter Größe bestimmt werden. Dieses Experiment und die Ergebnisse werden in Abs. 7.1.4 im Detail beschrieben und ausgewertet. Es ergibt sich für die in Abb. 4.28 dargestellte durch Stauchen geöffnete Spitze eine optische Apertur von  $d_{a,FWHM} \approx 55 \times 10^{-3} \mu\text{m}$ .

### 4.3 Spektroskopie-Verfahren

Die optischen Eigenschaften der in dieser Arbeit verwendeten photochromen Molekülsystem wurden durch Anwendung verschiedener optischer Spektroskopieverfahren untersucht. Insbesondere wurden Details zum Fluoreszenzverhalten der Materialien bestimmt. Die verwendeten spektroskopischen Methoden und die zugehörigen Experimentaufbauten werden in den folgenden Abschnitten beschrieben und erklärt.

### 4.3.1 Absorptions-Spektroskopie

Eine charakteristische Größe der verwendeten Substanzen ist die Absorption von Licht. Hierzu wurden Absorptionsspektren aufgenommen. Diese wurden in einem kommerziellen Zwei-Strahl-Spektrometer<sup>37</sup> aufgezeichnet. Der untersuchbare Wellenlängenbereich des Systems beträgt  $\lambda_{min} = 200$  nm bis  $\lambda_{max} = 900$  nm. Das Gerät ermöglicht die Untersuchung der Absorption von Proben in flüssiger Lösung und in dünnen Schichten bei Raumtemperatur. Die Absorption wird relativ zu einem Referenzstrahl bestimmt. Durch Einbau einer Referenzküvette bzw. eines Referenz-Probenträgers lässt sich so die Absorption der gelösten bzw. aufgetragenen Substanz direkt bestimmen. Da die Absorption relativ gemessen wird, wird der Absorptionsanteil der Küvette, des Lösungsmittels bzw. des Probenträgers während des Messvorgangs direkt vom Absorptionssignal der Substanz getrennt [14, 19, 28, 274].

### 4.3.2 CW-Fluoreszenz-Spektroskopie

Zur Untersuchung der Fluoreszenzeigenschaften der verwendeten Fulgid-Moleküle wurden zwei zusätzliche Verfahren der Emissions-Spektroskopie angewendet. Sie unterscheiden sich hauptsächlich durch die Art des verwendeten Detektors und die notwendige Messdauer.

#### CW-Emissions-Spektroskopie

Um Fluoreszenzspektren mit Dauerstrich-Anregung aufzeichnen zu können wurde am Monochromator des TCSPC-Aufbaus (Abs. 4.3.3) ein CW-Photomultiplier angebaut (vgl. [1]). Verwendet wurde ein Photomultiplier<sup>38</sup>, der im sichtbaren Wellenlängenbereich zwischen 400 nm und 800 nm eine nahezu konstante Quantenausbeute besitzt. Daher ist eine Korrektur der aufgezeichneten Spektren mit der Empfindlichkeitskurve des Photomultipliers nicht notwendig. Der Detektor wird zur Reduktion des Dunkelrauschens mit Peltier-Elementen auf  $-15$  °C gekühlt. Das System nutzt die sehr gute Wellenselektivität des TCSPC-Monochromators, die sehr hohe Empfindlichkeit und den guten Signal-Rausch-Abstand des Detektors. Dies ist insbesondere für die Detektion sehr schwacher Fluoreszenzsignale von Vorteil. Die Integration in den TCSPC-Aufbau ermöglicht weiter die Untersuchung der Fluoreszenzmission in Abhängigkeit der Temperatur (vgl. Abs. 4.3.3).

Nachteilig ist die relativ lange Messzeit bei der Aufnahme von Fluoreszenzspektren, da der Monochromator sequenziell auf die einzelnen Wellenlängen eingestellt werden muss. Die Dauer eines Spektrums ist linear abhängig von der Anzahl der Messpunkte.

---

<sup>37</sup>PERKIN ELMER - Lambda 16 UV/VIS

<sup>38</sup>RCA Typ C31034-02

## CW-Emissions-Spektroskopie mit CCD-Detektor

Zur Bestimmung von Fluoreszenzspektren im Rastersondenmikroskop wurde ein Spektrometer<sup>39</sup> mit CCD-Detektor<sup>40</sup> verwendet. Dieser ermöglicht die simultane Aufnahme des gesamten Spektrums. Die notwendige Messzeit je Spektrum wird so deutlich verringert, da im Gegensatz zur Einzelwellenlängendetektion mit einem Photomultiplier wie in Abs. 4.3.2 keine mechanische Verstellung am Spektrometer vorgenommen werden muss. Dies ist günstig, da auch die gesamte Beleuchtungsdauer der Probe kürzer wird und somit der Einfluss auf lichtempfindliche Materialien verringert wird. Die hohe Empfindlichkeit des CCD-Sensors wird durch Reduktion des Sensorrauschens erreicht. Hierzu wird der Detektor mit flüssigem Stickstoff auf  $\approx 100^\circ\text{C}$  gekühlt.

### 4.3.3 Zeitaufgelöste Fluoreszenz-Spektroskopie (TCSPC)

Um Informationen über das Zeitverhalten der Fluoreszenzemission zu gewinnen wurde Spektroskopie in einer Apparatur mit zeitaufgelöster Einzelphotonen-Zählung (TCSPC)<sup>41</sup> durchgeführt. Diese ermöglicht Picosekunden-Zeitauflösung mit hoher Empfindlichkeit. Weiter ist die Bestimmung der Fluoreszenz in Abhängigkeit von der Proben temperatur im Bereich von  $T \in [4.7\text{K} \dots 400\text{K}]$  möglich. Das TCSPC-Verfahren und der Aufbau des Experiments wird in den folgenden Abschnitten näher erläutert.

#### Funktionsprinzip

Bei der zeitaufgelösten Einzelphotonen-Zählung wird die Zeitdifferenz zwischen der Anregung des Lasers und dem von der Probe emittierten Photon gemessen. Diese Zeitdifferenzen werden über viele Photonen gemittelt und als Statistik der Anzahl über der Verzögerungszeit dargestellt. Es ergibt sich eine sogenannte Fluoreszenzzerfallskurve oder auch Fluoreszenz-Transient. Mit diesen Transienten können Aussagen über die Fluoreszenzlebensdauer und die Relaxationskanäle im Material getroffen werden.

Die Photonen werden an einer definierten Wellenlänge detektiert. Über die Variation der Nachweiswellenlänge kann ein zeitaufgelöstes Fluoreszenzspektrum bestimmt werden. In der Auswertung werden oft einzelne Zeitbereiche zusammengefasst (Binning). Dies ermöglicht die Trennung von optischen Eigenschaften der Probe, die zwar spektral überlappen, jedoch zeitlich unterscheiden.

#### Anregung

Zur Anregung wird ein aktiv Moden-gelockter Nd:YAG-Laser<sup>42</sup> verwendet. Dieser liefert infrarote Laserpulse der Wellenlänge  $\lambda = 1064\text{nm}$  mit einer Pulslänge von  $t_0 = 100\text{ps}$  bei einer Wieder-

<sup>39</sup>ACTON RESEARCH Imagin Spectrograph 300i

<sup>40</sup>PRINCETON RESEARCH

<sup>41</sup>TCSPC- engl. time-correlated single photon-counting

<sup>42</sup>QUANTRONIX Model 416



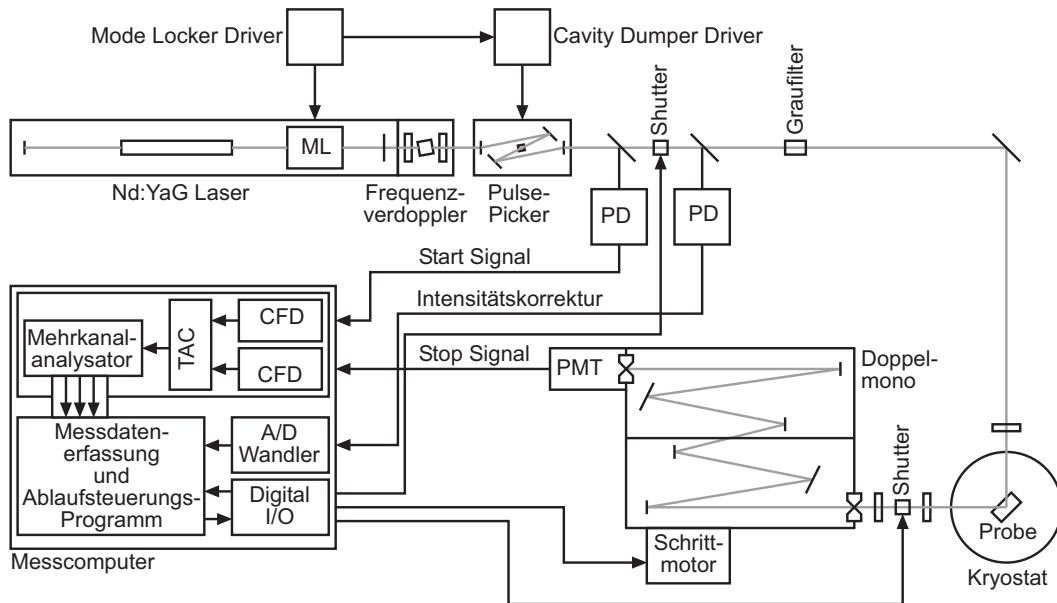


Abb. 4.29: Skizze der zeitkorrelierten Einzelphotonen-Zählungs-Apparatur. Durch die Verwendung eines He-Durchflusskryostaten können mit der Anlage Proben temperaturabhängig untersucht werden.

holfrequenz von  $f_0 = 38$  MHz. Das Laserlicht wird in einem nichtlinearen KTP-Kristall<sup>43</sup> frequenzverdoppelt [245–249]. Die Dauerstrich-Äquivalenzleistung beträgt nach der Frequenzverdoppelung  $P_0 = 1.2$  W.

Die Wiederholfrequenz der Laserpulse wird durch einen Pulse-Picker<sup>44</sup> um den Faktor 10 auf  $f_1 = 3.8$  MHz herabgesetzt. Dieser ist außerhalb des Laserresonators in den Strahlengang eingebaut und wird synchron zum Modelocker im Resonator angesteuert. Die durchschnittlich zur Anregung zur Verfügung stehende Leistung beträgt nach dem Puls-Picker  $P_1 = 8$  mW. Dies entspricht einer mittleren Pulsenergie von  $E_1 = 2.6$  nJ. Die Pulsbreite beträgt ungefähr  $t_1 = 70$  ps.

Die Anregungsleistung wird über verschiedene Graufilter eingestellt. Da diese mit der Zeit um ca. 10% schwankt wird sie über eine Photodiode gemessen und vom PC zur Spektrenkorrektur ausgewertet. Im Strahlengang befindet sich weiter eine computergesteuerte Blende (Shutter) zum Ein- und Ausschalten der Anregung. So kann die Beleuchtungsdauer der Probe auf die minimal nötige Zeit reduziert werden.

### Probenaufnahme

Die Probe wird am Kühlfinger eines Helium-Durchflusskryostats<sup>45</sup> eingebaut. Über die Durchflussmenge des flüssigen Heliums und die im Kryostat integrierte Heizung kann die Probentemperatur so im Bereich von  $T_{min} = 4.7$  K bis  $T_{max} = 400$  K eingestellt werden. Durch einen elektronischen Temperaturregler<sup>46</sup> wird diese eingestellt und konstant ausgeglet.

<sup>43</sup>KTP - Kaliumtitanylphosphat  $\text{KTiOPO}_4$ ; ist ein synthetischer Kristall mit stark nichtlinearen optischen Eigenschaften.

<sup>44</sup>COHERENT Cavity Dumper Typ 7220

<sup>45</sup>OXFORD INSTRUMENTS Typ CF1204

<sup>46</sup>OXFORD INSTRUMENTS Typ 3120 Temperature Controller

## Nachweis

Die Anregung der Probe und der Nachweis des emittierten Fluoreszenzlichts erfolgen im rechten Winkel zueinander. Das Anregungslicht wird mit einer Linse ( $f = 200$  mm) auf die Probe fokussiert. Das von der Probe emittierte Fluoreszenzlicht wird mit zwei Linsen ( $f = 200$  mm) auf den Nachweisspalt abgebildet (vgl. Abb. 4.29). Zwischen Probe und Monochromator ist eine weitere computergesteuerte Blende zum Schutz des Photomultipliers eingebaut.

Die von der Probe emittierten Photonen werden durch einen Doppelmonochromator mit entgegengesetzter Dispersion<sup>47</sup> spektral selektiert. Der Spektralbereich deckt den Energiebereich von  $\nu_l = 11335$   $\text{cm}^{-1}$  bis  $\nu_h = 41580$   $\text{cm}^{-1}$  ab. Dies entspricht dem Wellenlängenbereich von  $\lambda = 910 \dots 310$  nm. Die Auflösung beträgt bei einem Spalt mit  $d = 600$   $\mu\text{m}$  ca.  $\Delta\nu = 15$   $\text{cm}^{-1}$ . Der Monochromator wird vom Mess-PC über einen Schrittmotor ferngesteuert. Als Detektor dient ein Photomultiplier (SPC-PMT) mit Mikrokanalplatte<sup>48</sup>. Der Aufbau und die Funktion dieses Detektorsystems wird in [275] ausführlich beschrieben. Der Multiplier ist empfindlich im Spektralbereich von  $\lambda = 160 \dots 910$  nm. Die Quantenausbeute variiert gemäß Datenblatt zwischen 1% und 10%. Die spektrale Empfindlichkeit ist im Messprogramm hinterlegt und die gemessenen Spektren werden automatisch korrigiert. Zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses und zur drastischen Reduktion der Dunkelzählrate wird die Photomultiplieröhre durch Peltier-Elemente konstant auf eine Temperatur von  $T_{PMT} = -30^\circ\text{C}$  gekühlt. Die Dunkelzählrate liegt hierdurch unter einem Photon pro Sekunde. Die vom Multiplier ausgehenden Pulse werden mit einer SPC-Messkarte<sup>49</sup> im Computer erfasst. Sie verfügt über zwei per Software konfigurierbare Diskriminatoren (CFD)<sup>50</sup>. So wird die Amplitudenunabhängigkeit des Start- und Stop-Signals sichergestellt. Der Start-Puls startet den linearen Spannungsanstieg im Zeit-Amplituden-Konverter (TAC). Mit dem Stop-Puls wird der erreichte Spannungswert in den 4096 Kanäle breiten Mehrkanalanalysator übertragen. Der Zähler des entsprechenden Kanals wird erhöht. Die Spannungsrampe im TAC wird zurückgesetzt. Dieser Prozess wiederholt sich für jedes detektierte Photon. Die im Mehrkanalanalysator gespeicherten Ereignisse ergeben ein Histogramm, das dem Fluoreszenzzerfall entspricht. Weitere Details finden sich in [275–277].

Die maximale Zeitauflösung des Systems wird zum Einen durch die Elektronik des Nachweises bestimmt, zum Anderen durch die zeitliche Breite (Pulslänge) des Anregungspulses. Diese kann direkt über die Halbwertsbreite der System-Anwortfunktion (SRF) bestimmt werden. Hierzu wird das Histogramm des gestreuten Anregungslichts aufgezeichnet. Da die gemessenen Fluoreszenzzerfälle eine Faltung der Systemantwortfunktion mit dem realen Fluoreszenzzerfall der Probe sind [278], ist bei bekannter SRF eine Entfaltung beider Funktionen möglich [279]. Dies ist insbesondere bei schnellen Zerfällen notwendig. Die maximale Zeitauflösung des Systems beträgt  $\approx 25$  ps.

Die Auswertung der Fluoreszenzzerfälle inklusive der Faltung mit der SRF erfolgt mit einer speziellen Software zur Analyse von Fluoreszenzzerfällen<sup>51</sup> [280].

<sup>47</sup>DILOR Double Monochromator  $f = 0.5$  m

<sup>48</sup>HAMAMATSU R3809U-01

<sup>49</sup>BECKER & HICKL SPC-330-12

<sup>50</sup>CFD - engl. constant-fraction diskriminator - Amplituden unabhängige Auswertung des Anstiegsverhaltens eines Pulses

<sup>51</sup>PICOQUANT - FLUOFIT

# Kapitel 5

## Optische Eigenschaften und Morphologie dünner Diindenoperylen-Schichten

Die Untersuchung dünner Diindenoperylen-Schichten war zu Beginn Teil der hier berichteten Forschungsarbeit. Das Molekülsystem und die Ergebnisse werden daher im Folgenden motiviert und dargestellt.

Die Entwicklung organischer Halbleiter-Bauelemente ist in den letzten Jahrzehnten weit fortgeschritten [281–287]. So sind heute beispielsweise organische Transistoren (OFET), Leuchtdioden (OLED) und Solarzellen [288] basierend auf organischen Dünnschichten kommerziell erhältlich. Parallel zur Entwicklung der Komponenten wurden große Fortschritte im Verständnis der zu Grunde liegenden Physik erzielt [289]. Im Vergleich mit konventionellen Halbleitern sind jedoch die elektronischen Eigenschaften der organischen Dünnschichten stark von der mikroskopischen Morphologie des Films abhängig [290–293], beispielsweise von Korngrenzen und lokalen Defektstellen. Die Verwendung von Einkristallen organischer Halbleitermaterialien liegt daher aus rein physikalischer Sicht nahe [294, 295]. Jedoch eignen sich diese nicht für eine kostengünstige kommerzielle Nutzung.

Ein Vertreter der als organischer Halbleiter geeigneten Materialien ist Diindenoperylen (DIP). Das Molekül wurde als Medium in optischen Speichersystem vorgeschlagen [296]. Hauptsächlich wird jedoch die Verwendung als organischer Halbleitern diskutiert [297–301].

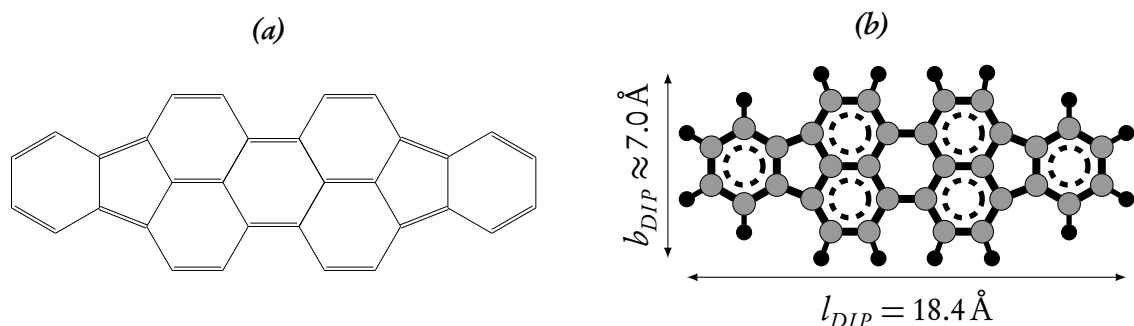


Abb. 5.1: Strukturformel eines Diindenoperylen-Moleküls.

## 5.1 Materialeigenschaften

Diindenoperylen (**DIP**) ist ein Derivat von Perylen. Die formal vollständige Bezeichnung ist daher Di-inden(1,2,3-cd,1',2',3'-Im)Perylen mit der Summenformel  $C_{32}H_{16}$ . Das Perylen-Molekül ist daher symmetrisch um zwei Indeno-Gruppen erweitert. Die Struktur ist in Abb. 5.1 dargestellt. Analog zu Perylen besitzt auch **DIP** im zentralen Perylen-Rumpf eine nicht vollständig konjugierten Ring (vgl. Abb. 5.1(a)). Der Perylen-Rumpf definiert die charakteristischen optischen Eigenschaften des jeweiligen Derivats, das heißt verschiedene Derivate zeigen optisch ähnliches Verhalten [302,303]. **DIP** ist als rot fluoreszierender Farbstoff bekannt [123].

Das planare Molekül hat Molekülmasse von  $m_{DIP} = 400.5$  u, eine Länge von  $l_{DIP} = 18.4$  Å und eine Breite von  $b_{DIP} \approx 7$  Å [304,305]. In der Moleküldarstellung in Abb. 5.1(b) sind die Kohlenstoffatome als grauer Kreis und die Wasserstoff-Atome als schwarzer Kreis dargestellt. Die delokalisierten Elektronen der Benzol-Ringe sind durch gestrichelte Kreise gekennzeichnet.

**DIP** in dünnen Schichten und **DIP** in Lösung zeigen ein spektral deutlich unterschiedliches Verhalten [306]. Ursache hierfür die lokal hohe Konzentration der **DIP**-Moleküle in der Schicht und die so mögliche Kopplung der **DIP**-Moleküle aneinander. Die  $\pi$ -Orbitale dicht benachbarter Moleküle überlappen sich. Hierdurch wird der lokale Ladungstransport von Molekül zu Molekül ermöglicht [307].

## 5.2 Morphologie dünner Schichten

Die Herstellung dünner Schichten von **DIP** erfolgt durch Aufdampfen auf ein Substrat im Ultrahochvakuum hergestellt [305]. Auf Halbleiter und Quarz-Substrat entstehen so hochgeordnete Schichten [277,293,308]. Die Moleküle stehen aufrecht auf dem Substrat und bilden so dicht gepackte Ebenen (vgl. Abb. 5.4). Hierbei ist der Ebenenabstand  $d = 1.65 \times 10^{-3} \mu\text{m}$  und der Kippwinkel  $\alpha \in 15 \dots 20^\circ$  [304,305]. Ähnliches Ordnungsverhalten wurde bei verschiedenen Perylenderivaten wie beispielsweise **PTCDA** [303,309,310] nachgewiesen.

Informationen über die Oberfläche der dünnen **DIP**-Filme wurden mit dem Rahmen dieser Arbeit aufgebauten Rasterkraftmikroskop ermittelt. Die hier dargestellten Untersuchungen erfolgen an einer  $d = 16 \times 10^{-3} \mu\text{m}$  dicken **DIP**-Schicht. Diese wurde durch Aufdampfen von **DIP** im Ultrahochvakuum auf amorphes Quarzglas hergestellt. Synchron zur Topographie wird die Probe optisch im Konfokalmikroskop vermessen. Hierzu wird die Probe lokal mit Licht der Wellenlänge  $\lambda_e = 514.3$  nm  $\leftrightarrow$   $\nu_e = 19400$   $\text{cm}^{-1}$  und einer Leistung von  $P_e = 5 \mu\text{W}$  angeregt. Abb. 5.2 zeigt die ermittelte Proben-topographie und die lokale Fluoreszenzemission. Das Topographie-Bild (a) der Probe zeigt ist auf Quarzglas eine starke Strukturierung der Oberfläche. Dies entspricht den Ergebnissen von A. Dürr et al. [308,311] für **DIP**-Filme auf Substraten mit dicker Oxidschicht. Der Film zeigt Terrassenstrukturen parallel zur Substratoberfläche. Die Strukturen sind zwischen  $0.1 \dots 2.0 \mu\text{m}$  groß und unregelmäßig geformt. (b) zeigt aufgenommene konfokale Fluoreszenzbild. Die Auflösung des Systems beträgt aufgrund der Beugungsbegrenzung  $\Delta s = 0.4 \mu\text{m}$ . Die Korrelation des Fluoreszenzbilds zur Topographie in (a) ist erkennbar. Höhere topographische Strukturen zeigen aufgrund größerer angeregter Material-

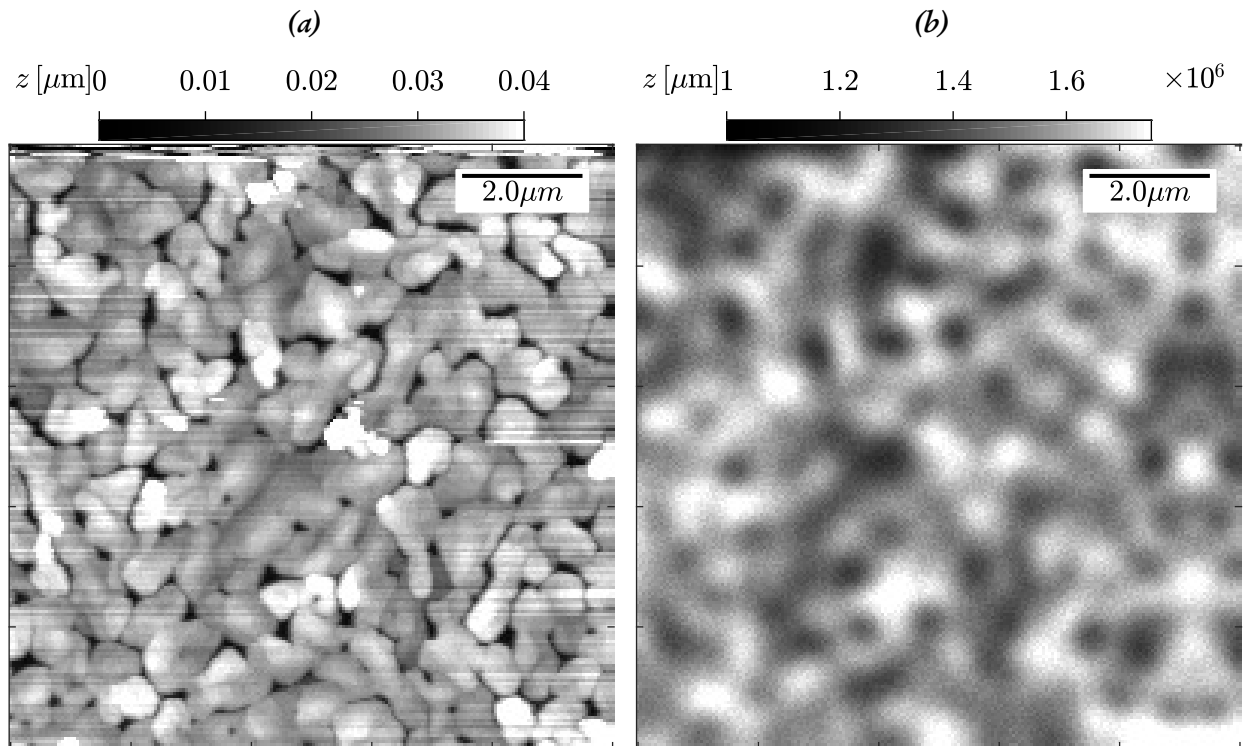


Abb. 5.2: Topographie und konfokales Fluoreszenzbild einer DIP-Dünnschicht auf Quarz.

menge intensivere Fluoreszenzemission.

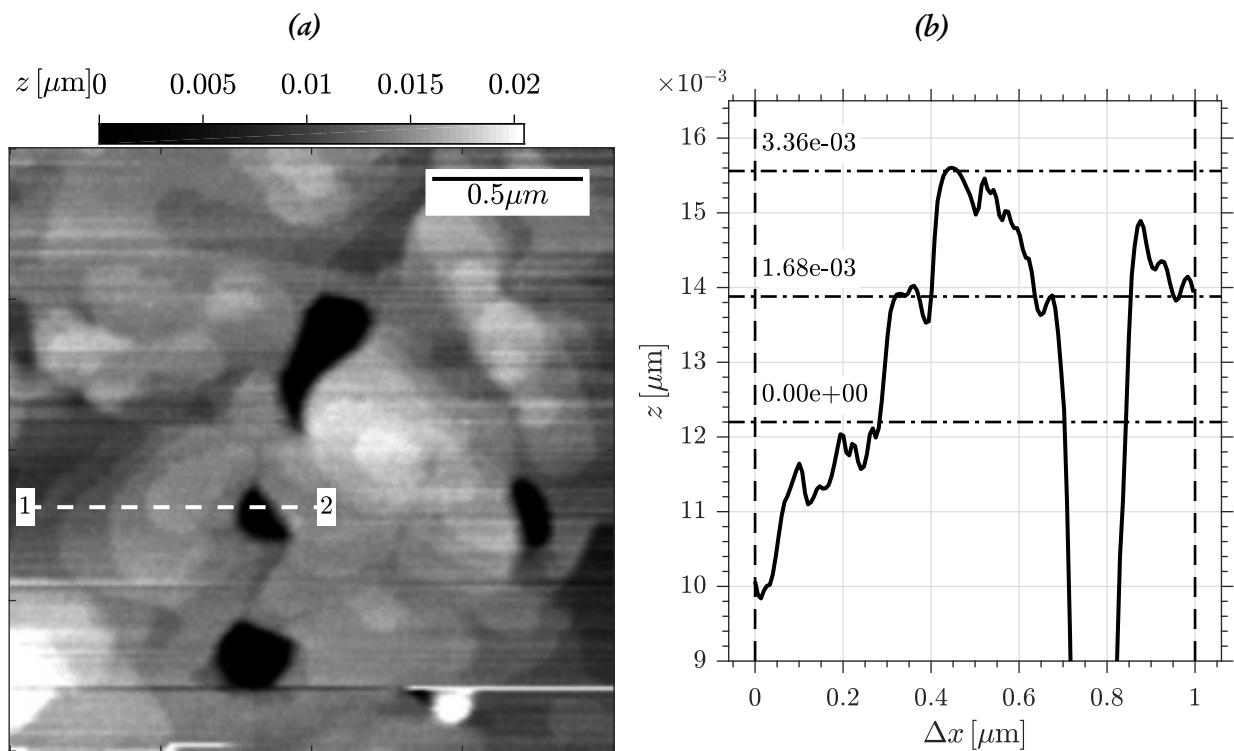


Abb. 5.3: Topographie und Höhenprofil einer DIP-Dünnschicht auf Quarz.

Höherauflösende Rasterkraftmikroskop-Messungen der Probenoberfläche sind in Abb. 5.3 dargestellt.

In (a) sind die beim Aufdampfprozess im Ultrahochvakuum gebildeten Terrassen von **DIP** deutlich erkennbar. Im Linienschnitt der Topographiemessung (b) sind zwei Terrassenstufen gekennzeichnet. Die Höhe einer Terrassenstufe entspricht einer Moleküllage. Aus Röntgenanalysen ist der Ebenenabstand der Moleküle  $d = 1.65 \times 10^{-3} \mu\text{m}$  bekannt [304, 305] (vgl. Abb. 5.4). Der im AFM gemessene Ebenenabstand beträgt  $\Delta b = 1.68 \pm 0.08 \times 10^{-3} \mu\text{m}$  und liegt damit im Mittel  $0.03 \times 10^{-3} \mu\text{m}$  höher als die Referenz aus der Literatur.

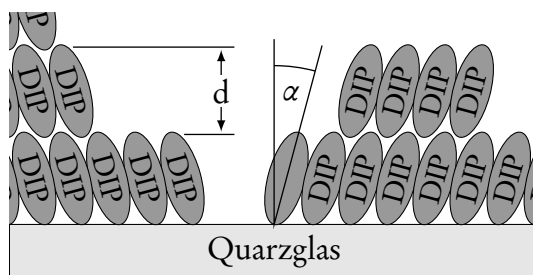


Abb. 5.4: Modell-Darstellung der **DIP**-Schichten auf Quarzglas [305].

Die Modelldarstellung in Abb. 5.4 zeigt die Anordnung der **DIP**-Moleküle innerhalb der Schicht und den Aufbau der Terrassen. Die Moleküle sind innerhalb einer Struktur dicht gepackt, nebeneinander angeordnet. Die Moleküle stehen entlang ihrer lange Achse aufrecht und leicht gekippt auf der Substratoberfläche. Der Kippwinkel liegt nach [305] im Bereich von  $\alpha \in 15 \dots 20^\circ$ . M. Domhan berichtet von  $\alpha = 17.3 \pm 2.2^\circ$  durch Röntgenuntersuchungen im Rahmen seiner Diplomarbeit [277].

## 5.3 Spektroskopie

Die spektroskopischen Untersuchungen der **DIP**-Schichten wurde die Methode der zeitkorrelierten Einzelphotonen-Zählung (TCSPC, Abs. 4.3.3) verwendet. In Aufbau können zeitaufgelöste Fluoreszenz-Spektren temperaturabhängig im Bereich von  $T = 5 \dots 300\text{K}$  ermittelt werden. Die Anregung erfolgt mit einem gepulsten frequenzverdoppelten Nd:YAG-Lasersystem ( $\lambda_e = 532\text{nm}$  beziehungsweise  $\nu_e = 18800\text{cm}^{-1}$ ). Die Zeitauflösung des Systems beträgt  $t_r \leq 0.03\text{ns}$ .

### 5.3.1 Temperaturabhängige CW-Fluoreszenz

Die temperaturabhängigen Spektren der Fluoreszenzemission im stationären Zustand (cw) sind in Abb. 5.5 dargestellt. Deutlich erkennbar ist das komplexes Spektralverhalten, insbesondere im Bereich zwischen  $\nu = 15000 \dots 17500\text{cm}^{-1}$ . Das Tieftemperaturspektrum bei  $T = 5\text{K}$  zeigt deutlich vibronische Strukturen. Diese verbreitern sich und verschwimmen hin zu höheren Temperaturen. Insbesondere ab  $T = 100\text{K}$  hin zu Raumtemperatur verändert sich das Emissionsspektrum drastisch. Das bei Tieftemperatur dominierende Signal zwischen  $\nu = 16300 \dots 17000\text{cm}^{-1}$  verschwindet und die Fluoreszenzanteile im niederenergetischen Bereich nehmen relativ zu.

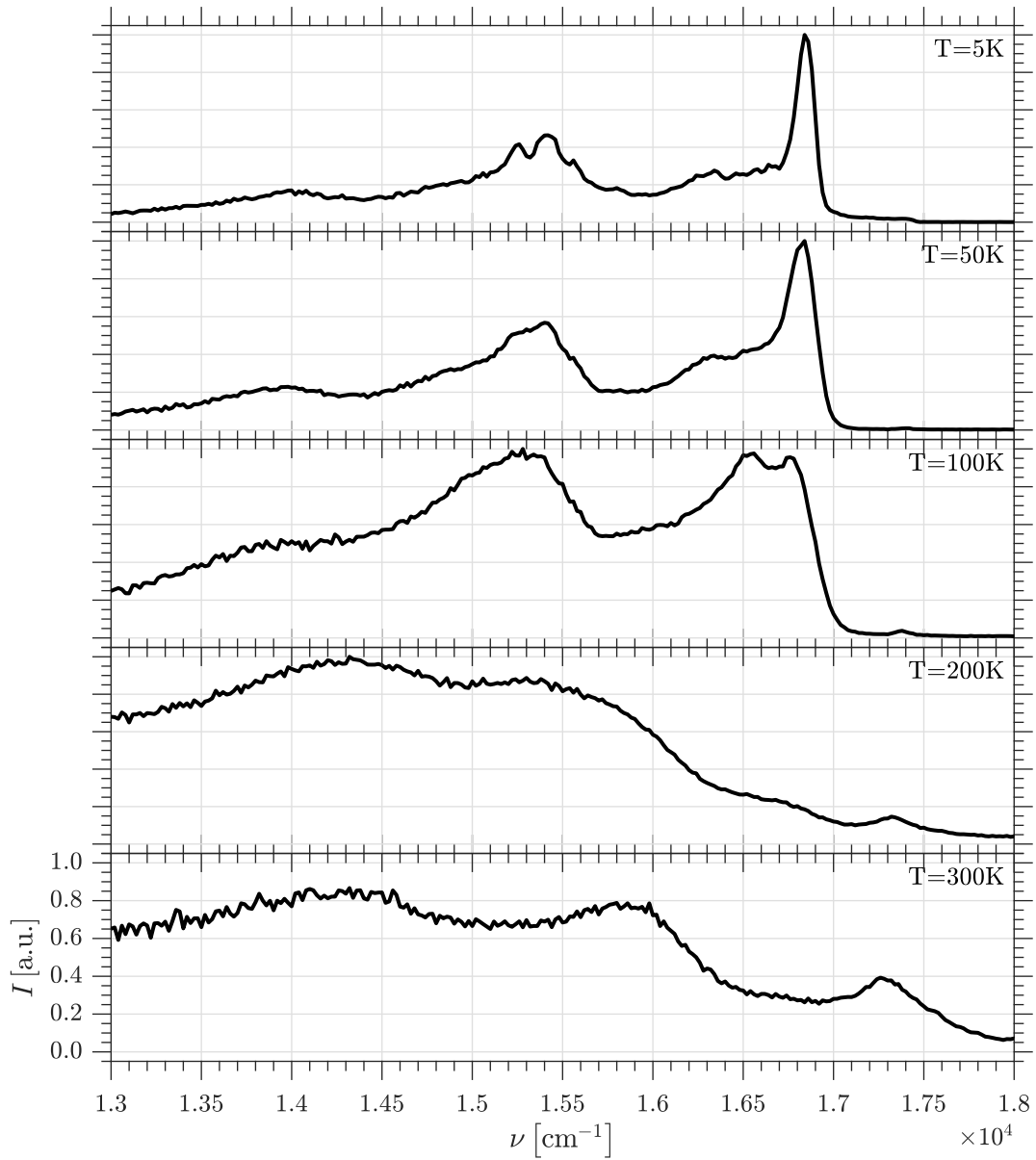


Abb. 5.5: CW-Fluoreszenzspektrum von DIP.

### 5.3.2 Temperaturabhängige zeitaufgelöste Fluoreszenz

Durch Verwendung der zeitaufgelösten Einzelphotonenzählung (TCSPC) in Verbindung mit variabler Proben­temperatur ist es möglich die Fluoreszenzemission von **DIP** zeitabhängig und temperaturabhängig zu ermitteln. Dies erfolgt in den drei ausgewählten Zeitfenstern „fast“  $t_E \in 0 \dots 0.04$  ns, „medium“  $t_E \in 0.04 \dots 4.0$  ns und „slow“  $t_E \in 4.0 \dots 10.0$  ns. Signalkomponenten der Fluoreszenzemission mit unterschiedlichem Zeit- und Temperaturverhalten werden so getrennt nachgewiesen und ausgewertet.

Die Ergebnisse dieser Fluoreszenzmessungen an dünnen **DIP**-Schichten sind in Abbn. 5.6 und 5.7 dargestellt. Es sind deutlich drei Signale zu identifizieren. Diese werden den Energieniveaus  $S_1$ ,  $S_2$  und  $S_3$  mit den Fluoreszenzkomponenten  $K_1$ ,  $K_2$  und  $K_3$  zugeordnet. Im Langzeit-Bereich „slow“ in Abb. 5.6(a) zeigt sich eine Dublett-Aufspaltung der Signalstruktur in die Komponenten  $K_2$  bei  $\nu_{K_2} = 16800 \text{ cm}^{-1}$  und  $K_3$  bei  $\nu_{K_3} = 16550 \text{ cm}^{-1}$ . Die relativen Fluoreszenzamplituden dieser beiden Signale vertauschen sich im Temperaturbereich zwischen  $T = 80$  K und 100 K. Im 90 K-Spektrum sind die Signalanteile der Fluoreszenz  $K_1, K_2$  ausgehend von den Niveaus  $S_2$  und  $S_3$  gleich groß.

Durch Vergleich der Spektren bei  $T = 100$  K in verschiedenen Zeitfenstern (Abb. 5.6(b)) zeigt sich, dass die höherenergetische  $K_2$ -Komponente nicht mehr im „slow“ sondern im „medium“-Zeitfenster nachweisbar ist. Die Fluoreszenzlebensdauer von  $S_2$  nimmt somit ab. Tatsächlich existieren zwei vollständige Spektrallinien ausgehend von  $S_2$  und  $S_3$ . Diese zeigen vergleichbare spektrale Struktur und sind energetisch relativ zueinander um  $250 \text{ cm}^{-1}$  verschoben.

Abb. 5.6(c) zeigt die Spektren der langlebigen Fluoreszenzemission von **DIP** im Temperaturbereich  $T \in 100 \dots 300$  K. Hin zu höheren Temperaturen verschwindet die  $K_3$ -Komponente des Niveaus  $S_3$  im „slow“-Spektrum. Die Fluoreszenzemission verändert sich kontinuierlich hin zu einem breiten, ins Rote verschobenen Spektrum ohne deutliche Struktur.

Im Kurzzeitbereich („fast“, Abb. 5.7) ist bereits bei Flüssig-Helium-Temperatur ( $T = 5$  K) eine weitere Komponente  $K_1$  erkennbar. Diese wird dem Energieniveau  $S_1$  zugeordnet. Der 0-0-Übergang liegt bei einer Energie von  $\nu = 17420 \text{ cm}^{-1}$ . Das Signal  $K_1$  hebt sich im gesamten untersuchten Temperaturbereich deutlich von den anderen Beiträgen im Spektrum ab. Insbesondere unterscheidet sich  $K_1$  zeitlich und abhängig von der Temperatur von den Fluoreszenzkomponenten  $K_2$  und  $K_3$ . Hieraus folgt, dass sich die Energieniveaus  $S_1$  und  $S_2, S_3$  nicht nur in ihrer Lage als auch in den Mechanismen zur Be- und Entvölkerung deutlich unterscheiden.

### 5.3.3 Komponentenanalyse

Im Folgenden werden die drei identifizierten Fluoreszenzkomponenten  $K_1$ ,  $K_2$  und  $K_3$  im Spektrum näher untersucht.

Die Spektralkomponente  $K_1$  als Fluoreszenzemission aus dem Energieniveau  $S_1$  in den Grundzustand ist als einziges Signal im gesamten untersuchten Temperaturbereich zwischen  $T = 5$  K und 300 K beobachtbar. Die Linienbreite und energetische Lage ist temperaturabhängig. Dies ist in Abb. 5.8 dargestellt. Bei Tieftemperatur (5 K) weist die Fluoreszenzemission aus  $S_1$  eine geringe Linienbreite von  $25 \text{ cm}^{-1}$



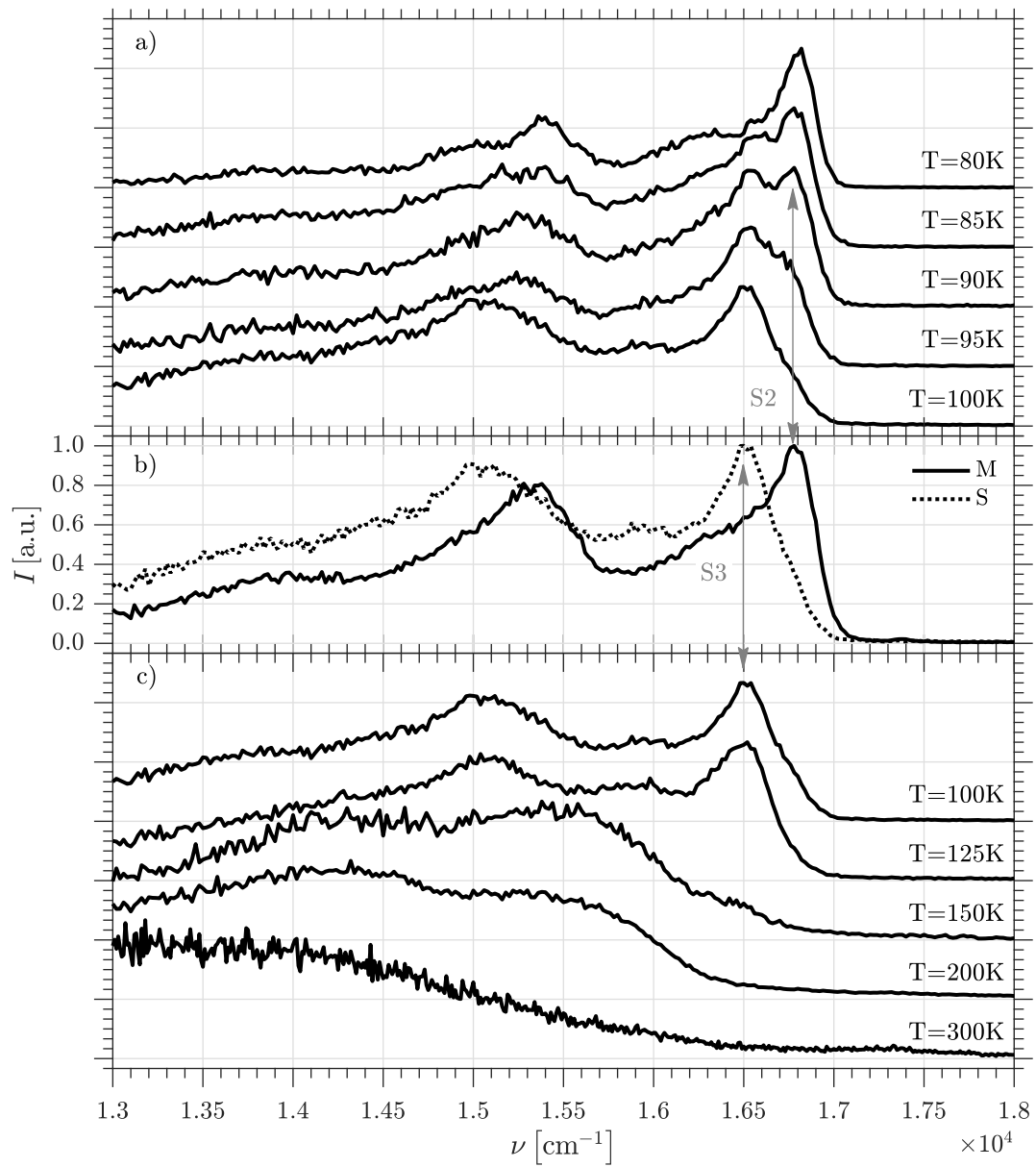


Abb. 5.6: Zeitaufgelöstes Fluoreszenzspektrum von DIP im „slow“-Zeitbereich.

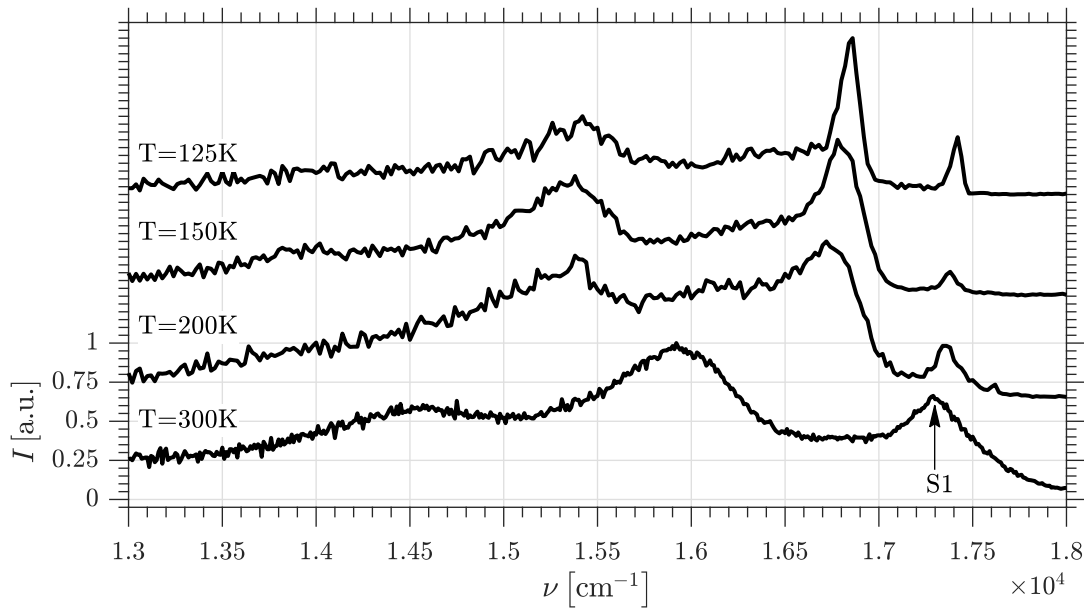


Abb. 5.7: Zeitaufgelöstes Fluoreszenzspektrum im „fast“-Zeitbereich.

auf (a). Diese verbreitert sich hin zu Raumtemperatur monoton um nahezu den Faktor 10. Die Verbreiterung ist proportional zu  $T^2$ . Die quadratische Temperaturabhängigkeit ist kennzeichnend für schwache Elektron-Phonon-Kopplung [312].

Im gleichen Temperaturbereich nimmt die Fluoreszenzlebensdauer  $\tau_{S_1}$  von  $\leq 0.03$  ns, das heißt von der Grenze der Zeitauflösung des Messsystems, auf 0.1 ns zu. Die spektrale Lage (b) von  $K_1$  verschiebt sich für  $T \in 5 \dots 300$  K proportional zur Temperatur  $T$  um insgesamt  $120 \text{ cm}^{-1}$  ins Rote, das heißt die Energie des dominierenden Übergangs von  $S_1$  in den Grundzustand sinkt. Aufgrund der dargestellten Charakteristik wird  $S_1$  als exzitonisches Energieniveau identifiziert.

Das Energieniveau  $S_2$  ist relativ zu  $S_1$  niederenergetisch verschoben. Die Differenz beträgt bei  $T = 5$  K ungefähr  $630 \text{ cm}^{-1}$ . Die absolute Lage von  $S_2$  ist nicht temperaturabhängig. Die Fluoreszenz  $K_2$  von  $S_2$  zeigt bei Tieftemperatur eine lange Lebensdauer mit einer Zerfallszeit von  $\tau_{S_2} = 8.8$  ns. Diese ist vergleichbar mit der Fluoreszenzlebensdauer von **DIP** in Trichlorbenzol-Lösung ( $\approx 10$  ns). Bei Temperaturen oberhalb von  $T = 80$  K reduziert sich sowohl die Intensität, als auch die Lebensdauer der Fluoreszenz deutlich. Über  $T = 150$  K verschwindet die  $K_2$ -Komponente vollständig.

Umgekehrt tritt das Signal  $K_3$  aus dem Niveau  $S_3$  erst oberhalb von  $T = 80$  K auf. Das Signal liegt temperaturunabhängig bei  $\nu = 16530 \text{ cm}^{-1}$ . Die gemessene Fluoreszenzlebensdauer bei 85 K beträgt  $\tau_{S_3} = 6.4$  ns. Oberhalb von  $T = 100$  K nimmt das Signal vergleichbar mit  $S_2$  ab.

### 5.3.4 Energieniveauschema

Auf Basis der dargestellten Ergebnisse lässt sich ein Energieniveauschema für dünne **DIP**-Schichten auf Quarzglas entwickeln. Dies ist in Abb. 5.9 dargestellt. Die Anregung erfolgt durch Absorption eines höherenergetischen Photons ( $h\nu$ ) der Energie  $\nu_e = 18800 \text{ cm}^{-1}$ . Die Energie relaxiert über strahlungslose Prozessen in das exzitonische Energieniveau  $S_1$ . In diesem Zustand kann der Energietransfer auf

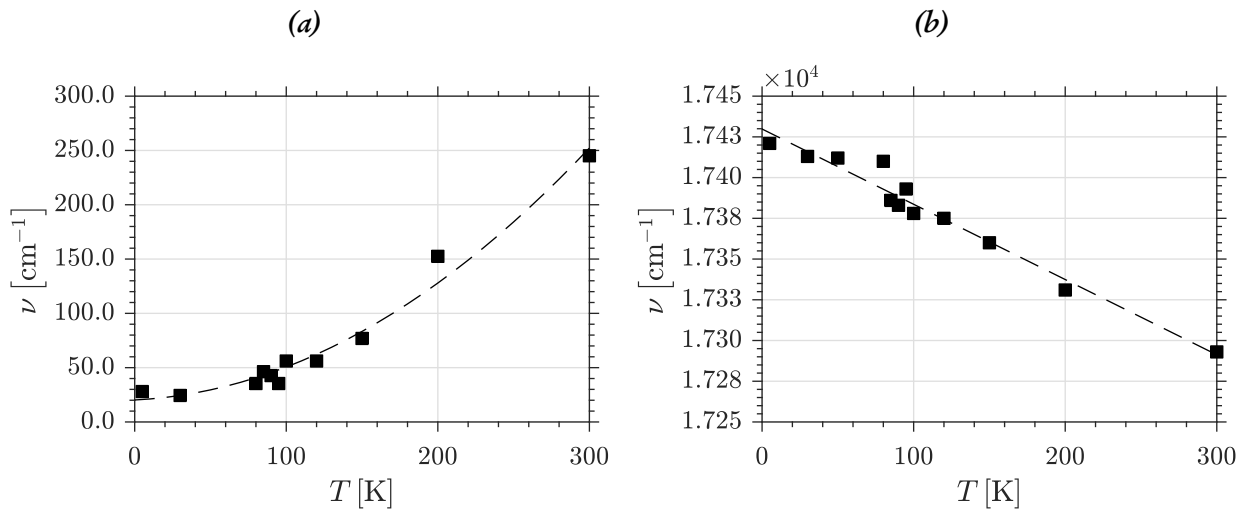


Abb. 5.8: Lage (b) und Linienbreite (a) der  $K_1$ -Komponente aus  $S_1$  von DIP.

benachbarte Moleküle durch Kopplung der  $\pi$ -Orbitale erfolgen. Die Relaxation direkt von  $S_1$  in vibronischen Niveaus des Grundzustand erfolgt temperaturunabhängig durch Fluoreszenzemission der Komponente  $K_1$ .

Die weiteren temperaturabhängigen Relaxationspfade sind im Energieniveauschema getrennt dargestellt und werden im Folgenden beschrieben. Für Temperaturen  $T \leq 80$  K existiert die Relaxation über den Zustand  $S_1$ . Ein Teil der Anregungsenergie geht strahlungslos in den Fallenzusand  $S_2$  über. Von dort aus relaxiert das System in den Grundzustand unter Emission der Fluoreszenzkomponente  $K_2$ .

Im Temperaturbereich zwischen  $80 \text{ K} \leq T \leq 95 \text{ K}$  wird ein weiterer Fallenzustand  $S_3$  in Konkurrenz zu  $S_2$  bevölkert. Die emittierte Fluoreszenzintensität von  $K_2$  nimmt mit steigender Temperatur zugunsten  $K_3$  ab.

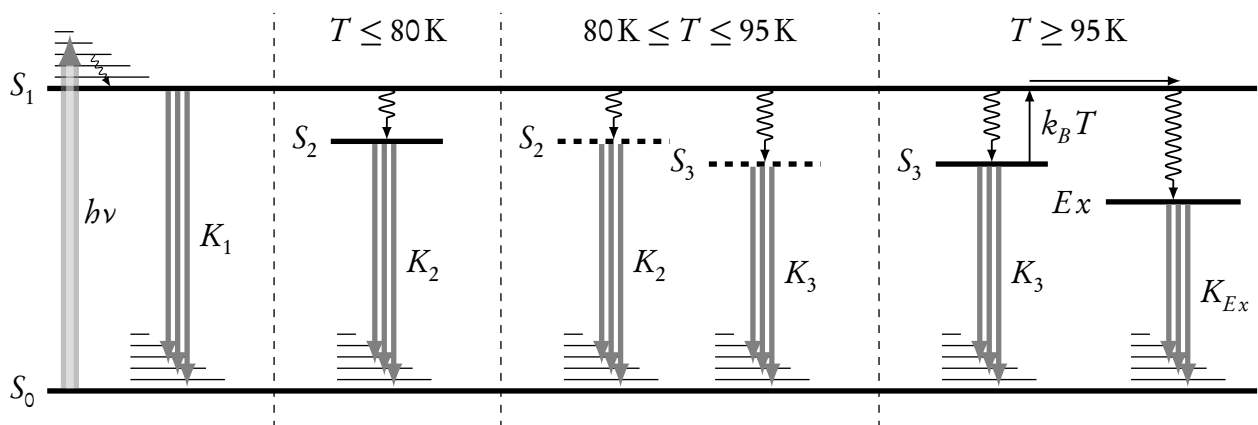


Abb. 5.9: Energieniveauschema von dünnen DIP-Schichten auf amorphem Quarzglas.

Oberhalb von  $T \geq 95$  K ist wird ausschließlich der Zustand  $S_3$  bevölkert. In Konkurrenz zur Emission von Strahlung aus  $S_3$  nimmt hier mit steigender Temperatur die Bevölkung des Excimeren-Niveaus<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Excimer – engl. excited dimer; Konzentrationsabhängige niederenergetisch verschobene, breite und kaum strukturierte Emissionsbande aromatischer Kohlenwasserstoffe. Ausgangspunkt der Emission sind angeregten Zustände, die Zusam-

$E_x$  direkt aus  $S_1$  beziehungsweise über die thermische Entvölkerung von  $S_3$  an Bedeutung zu.

Bei Temperaturen  $150\text{ K} \leq T \leq 300\text{ K}$  sind im Fluoreszenzspektrum nur noch die Komponenten  $S_1$  und  $K_{E_x}$  vorhanden.

## 5.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Morphologie und Fluoreszenz von im Ultrahochvakuum hergestellten dünnen **DIP**-Schichten auf Quarzglas untersucht und ausgewertet. Makroskopisch bedeckt der Film das Substrat homogen. Im Nano-Maßstab zeigt sich eine stark strukturierte Oberfläche mit charakteristischen Terrassen-artigen Ebenenaufbau. Spektroskopisch wurden drei charakteristische Signale identifiziert und ausgewertet. Diese wurden einem exzitonischen Energieniveau und zwei gleichartigen Fallenzuständen zugeordnet. Diese Fallenzustände werden lediglich in einem begrenzten Temperaturbereich  $\leq 150\text{ K}$  bevölkert. Es liegen keine Hinweise auf eine strukturelle Änderung wie beispielsweise einem Phasen-Übergang in diesem Temperaturbereich vor.

Umgekehrt sind thermisch aktivierte dynamische Konformationsänderungen typisch für dicht gepackte organische Schichtstrukturen [292, 314, 315]. Eine Koexistenz zweier Phasen ähnlich dem Verhalten von dünnen **PTCDA**-Schichten [303] kann aufgrund von parallel durchgeführten Röntgenuntersuchungen der **DIP**-Schichten ausgeschlossen werden [277].

Die in diesem Kapitel dargestellten Untersuchungen der Fluoreszenzeigenschaften und Morphologie dünner **DIP**-Schichten wurden im Rahmen der Tagung 325. Tagung der Wilhelm und Else Heraeus-Stiftung „Organic Molecular Solids: Excited Electronic States and Optical Properties“ im Mai 2004 präsentiert und veröffentlicht [123].

---

mentreffen eines angeregten Moleküls mit einem Molekül im Grundzustand auf treten [313].

# Kapitel 6

## Photochrome Materialien

Im folgenden Kapitel werden die in der Arbeit verwendeten Substanzen dargestellt und beschrieben. Basierend auf der Verknüpfung funktionalisierter Moleküle der organischen Chemie [316–318] mit den Untersuchungsmethoden der Photonik [319, 320] entwickelte sich seit Beginn der 1980er Jahre das Arbeitsgebiet der molekularen Elektronik [45, 321–328]. Ziel der Grundlagenforschung in diesem Gebiet sind die Synthese und Charakterisierung einzelner Molekülsysteme, denen Funktionalitäten analog zur Mikroelektronik auf Halbleiterbasis übertragen werden können (z.B. Logikschalter) [275, 309, 318, 329].

An der Universität Stuttgart wurde seit 1986 intensiv in einem Sonderforschungsbereich<sup>1</sup> an der Konzeption, Synthetisierung und Charakterisierung solcher Systeme gearbeitet [21, 276, 303, 309, 310, 330, 331]. Ein Teilbereich war die Untersuchung photochromer Molekülsysteme [1, 22, 28, 29, 61, 63, 75, 332–334]. In diesem Kontext steht die vorliegende Arbeit.

### 6.1 Photochromie

#### 6.1.1 Definition

Photochromie kann als reversible Strukturänderung eines Moleküls zwischen mindestens zwei Zuständen definiert werden, so dass zum Einen die Änderung zumindest in eine Richtung durch Einstrahlung von Licht induziert wird, zum anderen die Änderung vom einen in den anderen Zustand im Absorptionsspektrum des Moleküls deutlich erkennbar ist [335]. Die Unterscheidung im Absorptionsspektrum ist als Farbänderung der Substanz erkennbar. Bereits im Jahre 1876 wurde dieser Verfärbungseffekt durch ter Meer [336] bei mit einem Zinkpigment bestrichenen Zaunpfählen entdeckt, die im Sonnenlicht reversibel ihre Farbe änderten. Geprägt wurde der Begriff Photochromie durch Y. Hirshberg [41, 337–340] in den 1950er Jahren.

Oft findet die Veränderung so statt, dass durch Lichteinstrahlung in die Absorptionsbande im sichtbaren Wellenlängenbereich diese verschwindet und eine neue Absorptionsbande im nahen UV entsteht.

---

<sup>1</sup>SFB 329 - „Physikalische und Chemische Grundlagen der Molekularelektronik“- Deutsche Forschungsgemeinschaft

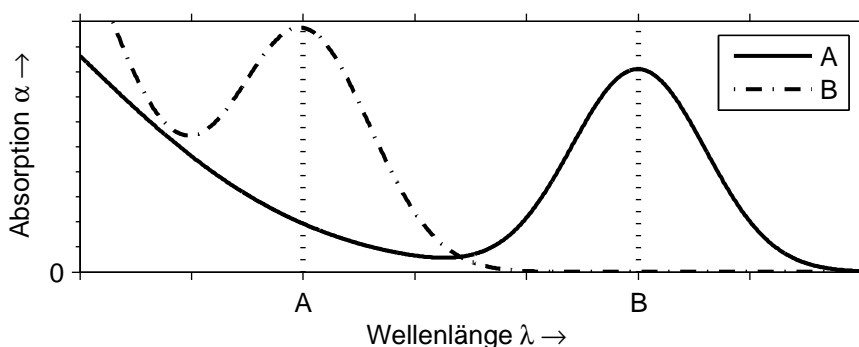


Abb. 6.1: Schematisches Absorptionsspektrum einer photochromen Substanz.

Wie in Abb. 6.1 schematisch dargestellt wird durch Einstrahlung von Licht der Wellenlänge  $\lambda_A$  in die Absorptionsbande des Isomers *A* dieses in das Isomer *B* mit einer Absorptionsbande bei  $\lambda_B$  umgewandelt. Bei Einstrahlung von Licht mit  $\lambda_B$  in *B* erfolgt bei bistabilen Systemen der Übergang nach *A* respektive. Dies ist als Bleich- oder Entfärbungsvorgang erkennbar. Die Rückreaktion wird entweder thermisch, oder häufig durch Einstrahlung in die Absorptionsbande im Ultraviolett aktiviert. Es tritt dann eine Verfärbung des Moleküls ein, das heißt im sichtbaren Wellenlängenbereich entsteht eine Absorptionsbande.

Die Molekülstrukturen mit unterschiedlicher Absorption werden als Isomer bezeichnet. Abb. 6.1 zeigt schematisch die Absorptionsspektren zweier Isomere einer photochromen Substanz. Das Spektrum *A* in Abb. 6.1 entspricht der „farblosen“ Molekülstruktur mit Absorption im Ultravioletten. *B* stellt das Absorptionsspektrum des „farbigen“ Molekülisomers dar.

## 6.1.2 Klassifikation

Seit ihrer Entdeckung wurde Photochromie als Eigenschaft zahlreicher organischer Substanzen nachgewiesen [8, 48, 66, 318, 335, 341–345]. Photochrome Materialien lassen sich anhand der zugrundeliegenden strukturverändernden Photoreaktionen klassifizieren:

- *Elektronentransfersysteme*: Bei der Bestrahlung findet intramolekularer Elektronentransfer statt (z.B. Methylenblau [346,347]). Die Photochromie von Stickstoff-Fehlstellen-Zentren in Diamant beruht ebenfalls auf Ladungstransfer [348].
- *Tautomerisierung*: Durch Absorption von Licht ändern sich die Positionen von Mehrfachbindungen im Molekül (z.B. Porphyrin [349]).
- *Cis-trans-Isomerisierung*: Die Änderung der molekularen Struktur beruht auf einer Rotation um eine Doppel- bzw. Dreifachbindung (z.B. Stilbene [350–352] und Bacteriorhodopsin [353,354]).
- *Elektrozyklische Reaktionen*: Bei Ringschluß-/Ringöffnungsreaktionen findet eine starke Veränderung der Struktur und somit auch des  $\pi$ -Elektronensystems des organischen Moleküls statt. Vertreter dieser Klasse photochromer Moleküle sind zum Beispiel Diarylethene [43,355,356] und die

in dieser Arbeit verwendeten Fulgide Fulgide [57, 316, 357]. Ebenfalls zeigen die industriell häufig verwendeten Photochrome der Klassen Spiropyrane [358, 359] und Spirooxazine [360, 361] elektrozyklische Photoreaktionen.

Eine umfangreiche Übersicht über photochrome Substanzen findet sich in der Monographie „Photochromism: Memories and Switches“ von Irie [48], im Beitrag von Heller zur „Encyclopedia of Materials“ [362] und im zwei-bändigen Werk „Organic Photochromic and Thermochromic Compounds“ von Crano und Guglielmetti [344, 345].

## 6.2 Photochrome Fulgide

Als Fulgid bezeichnet man die Substanzklasse von Derivaten des 2,3-Bis(methylen)bernsteinsäureanhydrids, die mindestens einen aromatischen Ring an den Kohlenstoffatomen der Methylengruppen enthalten. Stobbe synthetisierte und analysierte 1906 die ersten Fulgidmoleküle [363, 364]. Er prägte die Bezeichnung der Moleküle als „Fulgid“ aufgrund ihres „selten schönen Glanzes“ beziehungsweise ihrer „tiefen Farbe“<sup>2</sup> [365]. Abb. 6.2 zeigt den grundlegenden schematischen Aufbau eines Fulgidmoleküls. Da die photochromen und spektralen Eigenschaften der Fulgide werden durch die substituierten aro-

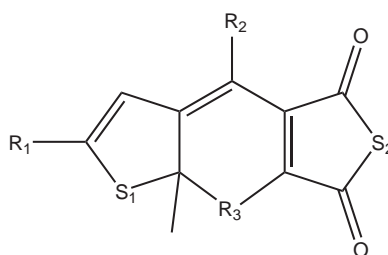


Abb. 6.2: Vereinfachte Struktur eines Fulgidmoleküls.

matischen oder heteroaromatischen Ringe definiert werden, erfolgt auch die Namensgebung anhand dieser Substituenten. Beispielsweise wird bei einem substituiertem Phenyl-Ring an einem Thiophen-Fulgid das Phenyl-Thiophen-Fulgid (**Ph-T-F**). Die systematischen Namen und Kurzbezeichnungen ergeben sich aus den Ringsubstituenten nach Tbl. 6.1 und dem Schema:

$$(R_1 - S_1 - R_2 R_3 - S_2)_{\text{Isomer}} - R_4 \quad (6.1)$$

Für das oben erwähnte Beispiel Phenyl-Thiophen-Fulgid sind dies:

$$R_1 = \underline{\text{Phenyl}} \quad S_1 = \underline{\text{Thiophen}} \quad R_2 = -/\text{Wasserstoff} \quad R_3 = -/\text{Wasserstoff} \quad S_2 = \underline{\text{Fulgid}}$$

Ist an einer Substitutionsstelle ein Wasserstoffatom gebunden, so wird diese Stelle im systematischen Namen nicht aufgeführt –  $R_2$  und  $R_3$  bei **Ph-T-F**. Ergänzt wird die Bezeichnung durch Nennung der isomeren Form (Abb. 6.3). Hierbei bezeichnet C das Isomer mit geschlossenem Aromatring – *E* und *Z* die Isomere mit exozyklischer Doppelbindung im Aromatring.

Die photophysikalischen Eigenschaften der Fulgide, insbesondere der verwendeten, werden in den folgenden Abschnitten beschrieben.

<sup>2</sup>lat. fulgere: glänzen, leuchten

Position	Substituent	Strukturformel	Name
R <sub>1</sub>	Me-	CH <sub>3</sub>	—
	Ph-	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Phenyl-
	9A-	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	Antracen-
R <sub>2</sub>	Me-	CH <sub>3</sub>	—
	i-	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Isopropyliden
R <sub>3</sub>	i-	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	—
	Ad-	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub>	Adamantyliden-
	DCP-	C(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	Dicyclopropyl-
R <sub>4</sub>	—	—	—
	C <sub>16</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>15</sub> —CH <sub>3</sub>	C <sub>16</sub>
S <sub>1</sub>	F	O	Furyl-
	T	S	Thineyl- / Thiophen-
	I	NH	Indolyl-
	P	N—CH <sub>3</sub>	Pyrryl-
S <sub>2</sub>	F	O	Fulgid
	Fm	N—H	Fulgimid

Tab. 6.1: Substituenten am Fulgidmolekül. Die Bezeichnungen R<sub>1</sub>–R<sub>4</sub>, S<sub>1</sub> und S<sub>2</sub> entsprechen Abb. 6.2.

### 6.2.1 Photoreaktion

Die Photochromie der Fulgide beruht auf der Umwandlung einer  $\pi$ -Bindung des aromatischen Substituenten in eine  $\sigma$ -Bindung. Dies ist in Abb. 6.3 (b)  $\rightarrow$  (a) illustriert. Hierbei findet die Ringschluss-Reaktion statt. Dieser Vorgang wird auch als Valenzisomerisierung bezeichnet [366] und ist reversibel [357].

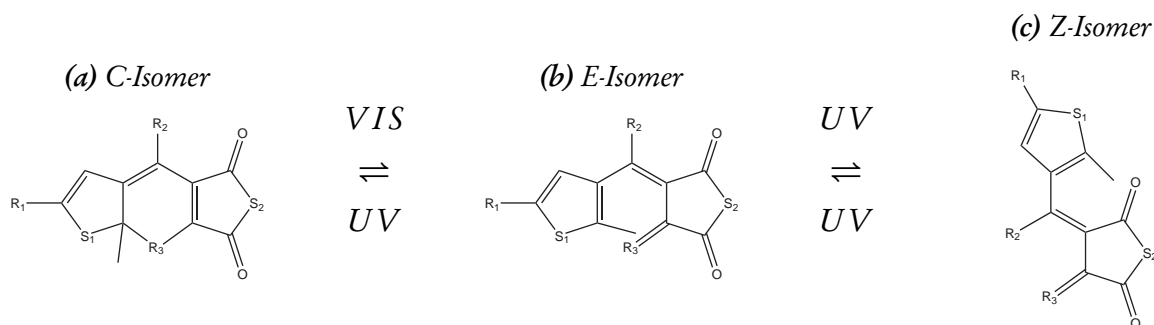


Abb. 6.3: Vereinfachte Struktur der drei Isomeren Formen eines allgemeinen Fulgidmoleküls.

Beim Ringschluss reagieren zwei Anteile desselben  $\pi$ -Elektronensystems miteinander. Die hierfür gel-



tenden Woodward-Hoffmann-Regeln werden sowohl für Ringöffnungs- und Ringschlussreaktion erfüllt [367]. In Abb. 6.3 sind die drei isomeren Formen eines allgemeinen Fulgid-Moleküls dargestellt. Diese können induziert durch Einstrahlung von Licht in die jeweilige Absorptionsbande, ineinander übergehen. Die Einstrahlung von sichtbarem Licht in die Absorptionsbande des farbigen C-Isomers (Abb. 6.3(a)) verursacht ein Ausbleichen der Substanz. Es findet eine Ringöffnungsreaktion statt, die das C-Isomer in das E-Isomer (Abb. 6.3(b)) überführt. Hierbei geht die nahezu planare Struktur des C-Isomers verloren. Der heteroaromatische Ring wird stark gegenüber dem Anhydridring verkippt [368]. Diese Reaktion ist sterisch anspruchsvoll.

Bei Einstrahlung von ultraviolettem Licht in die Absorptionsbande des E-Isomers treten zwei unterschiedliche Prozesse in Konkurrenz auf:

1.  $E \rightarrow C$ : Ringschlussreaktion – es entsteht das zyklische C-Isomer (Abb. 6.3(a)).
2.  $E \rightarrow Z$ : Isomerisierung um die exozyklische Doppelbindung des Aromatrings (Abb. 6.3(c)).

Es entsteht ein photostationäres Gleichgewicht zwischen der Ringschlussreaktion zum C-Isomer und der Fulgidmoleküle im Z-Isomer. Das Verhältnis hängt stark von der Wahl der Substituenten am Fulgidmolekül ab [22, 23, 63]. Durch Ersetzen der Alkylgruppe an der exozyklischen Doppelbindung durch eine sterisch anspruchsvollere Verbindung lässt sich dieses Verhältnis zu Gunsten der Ringschlussreaktion verschieben [332, 369]. Mögliche Verbindungen hierfür sind beispielsweise Isopropyl und Dicyclopropyl.

Heller [57] beschreibt wie durch gezielte Änderungen der Molekülstruktur Reaktionsquantenausbeuten der Ringschluss- und Ringöffnungsreaktion beeinflusst werden können. Die Effizienz der Zyklisierungsreaktion  $\Phi_{EC}$  kann durch Substitution von Isopropyl bis auf 62 % gesteigert werden, bei gleichzeitiger Unterdrückung der E-Z-isomerisierung [370]. Die höchsten Reaktionsquantenausbeuten für die Ringschlussreaktion liegen bei 79 % [371].

Als Folge eines gezielten strukturellen Optimierungsprozess erfüllen Fulgide die in Abs. 2.2.1 beschriebenen Eigenschaften. Gezielte Anbindung von Methylgruppen an den Fulgidrumpf [56, 57] unterbindet die thermisch aktivierte Ringöffnungsreaktion (thermisches Bleichen) bei Raumtemperatur. Diese tritt erst bei Temperaturen oberhalb von  $T_{therm} = 100^\circ C$  ein. Furyl-, Thienyl- bzw. Indolyfulgide besitzen eine hohe photochemische Stabilität und Reversibilität der Ringöffnungs- und Ringschlussreaktionen [58, 59].

Die Optimierung der Ringöffnungsreaktion kann durch strukturelle Destabilisierung des C-Isomers erreicht werden. Hierzu kann beispielsweise eine Adamantyliden-Gruppe an  $R_3$  substituiert werden. Hierdurch kann die Quantenausbeute  $\Phi_{CE}$  von 5.5 % für **F-F** auf für 30 % bei **F-Ad-F** gesteigert werden [332, 372].

Eine gleichzeitige Optimierung von Ringöffnungs- und Ringschlussreaktion ist jedoch nicht vollständig möglich. Die höchsten Reaktionsquantenausbeuten für beide Reaktionsrichtungen berichtet Yokoyama mit  $\Phi_{EC} = 51\%$  und  $\Phi_{CE} = 26\%$  [373] für **F-Ad-iF**. Die Verbesserung der Reaktionsquantenausbeuten hat jedoch gravierende Auswirkungen auf die thermische und photochemische Stabilität der Verbindungen. [22, 58, 59, 332].

## 6.2.2 Absorption

Das planare C-Isomer besitzt ein durchgehend konjugiertes  $\pi$ -Elektronensystem, daraus folgt eine breite, bei Raumtemperatur unstrukturierte Absorptionsbande im sichtbaren Wellenlängenbereich (vgl. Abb. 6.4). Diese verleiht dem Fulgid-C-Isomer seine kräftige Farbe. Das Maximum der Absorption liegt je nach Art des heteroaromatischen Rings zwischen 500 nm und 820 nm [369, 370, 374, 375].

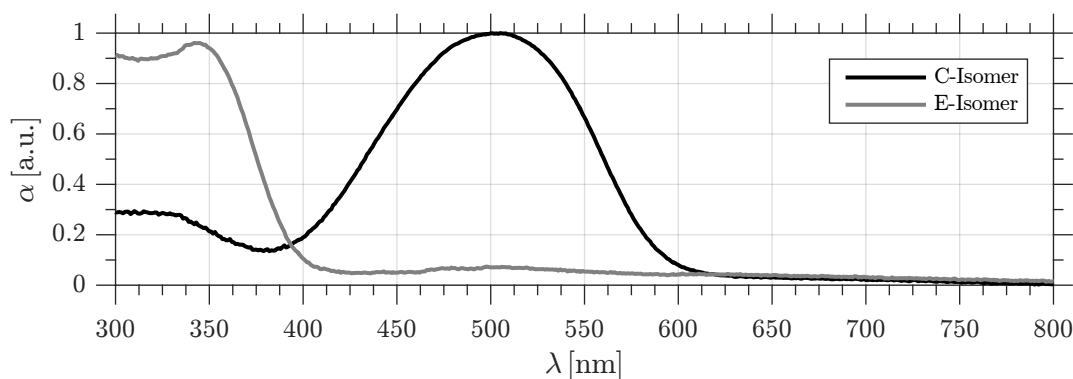


Abb. 6.4: Absorptionsspektrum von eines Fulgids im C-Isomer und im E/Z-Isomer im Wellenlängenbereich zwischen 300 nm und 800 nm.

Das E- und Z-Isomer besitzen keine Absorption im sichtbaren Spektralbereich und erscheinen daher transparent beziehungsweise leicht gelblich. Die Absorptionsbanden sind höherenergetisch im Ultraviolett um 350 nm (Abb. 6.4). Spektral unterscheiden sich E- und Z-Isomer kaum [25].

Die optische Detektion der isomeren Konfiguration erfolgt durch Nachweis der Absorption der im geschlossenen C-Isomer spektral isoliert existierenden Bande. Diese liegt im sichtbaren Spektralbereich. Die Absorption von Photonen in dieser Bande initiiert jedoch ebenfalls die Ringöffnungsreaktion ( $C \rightarrow E$ ). Weiter nimmt die Reaktionsquantenausbeute der  $C \rightarrow E$  Isomerisierungsreaktion zur langwelligeren Seite der Absorptionsbande ab [46, 372]. Jedoch ist in diesem Bereich die Absorption und damit der Kontrast deutlich geringer (vgl. Abb. 6.11).

Ein beeinflussungsfreier Nachweis der Molekülform ist nach Seibold [54] im mittleren Infrarot (bei  $\nu = 900 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ ) möglich. Der lokale Lesevorgang im mittlern Infrarot ist jedoch für einzelne Dots aufgrund der möglichen optischen Auflösung nicht praktikabel.

## 6.2.3 Abhängigkeit von der Umgebung

Obwohl die Spektren der Fulgide sind nahezu unabhängig von der Umgebung sind wird die Photoreaktion deutlich beeinflusst [22–24]. Während sich das Verhalten der  $C \rightarrow E$  und  $E \rightarrow C$ -Isomerisierung in flüssiger Lösung und Polymermatrix nur gering unterscheiden [1, 24, 28, 373, 376, 377] wird die Reaktionsquantenausbeute für die  $E \rightarrow Z$  Umwandlung in der Matrix stark reduziert [378]. Die Hemmung ist durch die sterisch aufwändige Isomerisierungsreaktion erklärbar. Diese nimmt sehr viel Volumen in Anspruch (vgl. Abbn. 6.3(b) und 6.3(c)).

## Lösung

Die Schaltbarkeit von Fulgiden in unterschiedlicher Umgebung wurde in zahlreichen Arbeiten unserer Arbeitsgruppe gezeigt [1,22,25]. Die Fulgide waren hierzu in verschiedenen Lösungsmitteln beziehungsweise in Polymermatrix gelöst.

Für höhere Molekülkonzentrationen ( $c_F \leq 0.1 \text{ mol/l}$ ) treten intermolekulare Transferprozesse mit den Isomerisierungsreaktionen in Konkurrenz [376]. Dieser Einfluss ist insbesondere für reine Fulgidstrukturen zu berücksichtigen.

In flüssiger Phase und in Polymermatrix wurde nachgewiesen, dass die Ringöffnungs- [30] und die Ringschlussreaktion [26,60] innerhalb weniger Picosekunden ablaufen. Die Reaktionsquantenausbeuten der Schaltreaktion der in dieser Arbeit verwendeten Fulgide liegen im Bereich von 5% bis zu 30% [25].

## Kristall

Im Kristall ist die Bewegung der Fulgidmoleküle und damit die Isomerisierungsreaktion sterisch eingeschränkt [378]. An Einkristallen wurde nur ein oberflächliches Färben und Entfärben gezeigt [63,379]. Im Volumen bleibt der Kristall unbeeinflusst. Der Nachweis der Isomerisierungsreaktion in amorpher und kristalliner Phase wurde von T. Klinger [13] erbracht. Obwohl Isomerisierungsreaktion von Fulgiden in Nanokristallen gezeigt wurde [67] ist das Schalten im Volumen von Fulgideinkristallen bis heute nicht zweifelsfrei geklärt.

Für Nanokristalle sind die Isomerisierungsreaktionen jedoch vollständig möglich. Das Volumenschalten wurde durch Röntgendiffraktometrie nachgewiesen [67].

## amorpher Dot

In amorphen Fulgidstrukturen ist Isomerisierungsreaktion trotz der hohen Molekülkonzentration und dichten Packung in beide Richtungen möglich [13,14]. Mager und Rath berichten vom gezielten Umschalten einzelner Dots [19,52].

### 6.2.4 Fluoreszenz

Notwendig für die Auswertung der Fluoreszenz als Indikator des Schaltzustand des Moleküls ist deren Korrelation mit dem Isomerenzustand. Idealerweise fluoresziert das Molekül in einem Isomer nicht. Dies wird entweder durch fehlende Absorption des Isomers oder interne Energietransferprozesse erreichen abhängig vom Isomer das Fluorophor oder durch interne Konversion den Grundzustand.

Gewöhnliche Fulgide fluoreszieren in der E-Isomeren Form kaum, im C-Isomer nur bei tiefen Temperaturen [357,376,380]. Bei Raumtemperatur gilt nach Heller „gemeine Fulgide fluoreszieren nicht“ [64,369]. Hauptaugenmerk bei der Optimierung der Fulgidmoleküle war vor allem eine hohe Quan-

tenausbeute der Photoreaktion, sowie deren Reversibilität und photochemische Stabilität. Weniger wurden die Molekülsysteme auf die Emission von Fluoreszenzlicht angepasst.

Man unterscheidet weiter, ob das E- oder das C-Isomer des Fulgidmoleküls fluorsziert. Im Folgenden werden auf Fluoreszenzemission optimierte photochrome Fulgid-Moleküle dargestellt.

### Optimiertes Fulgid mit C-Fluoreszenz

Hinsichtlich möglicher Anwendungen im Speicherbereich beschäftigen sich weltweit mehrere Arbeitsgruppen mit der Synthese von Fluoreszenz-optimierten Fulgiden. Ziel der Arbeiten ist es eine höhere Fluoreszenzquantenausbeute im C-Isomer zu erreichen, ohne die in Abs. 2.2.1 geforderten Isomerisierungs- und Stabilitätseigenschaften nachhaltig zu verschlechtern.

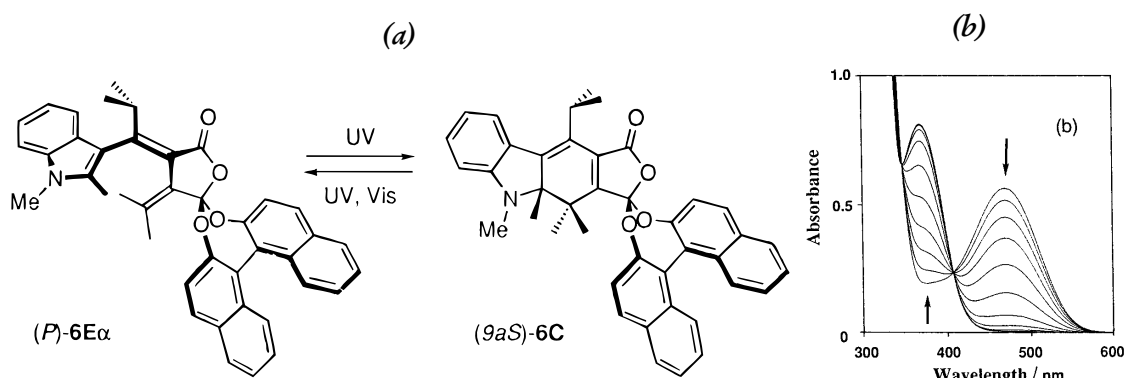


Abb. 6.5: Struktur und Absorption von Binaphthol Condensed Indolyl-Fulgid aus [381]

Mit dem Ziel der Fluoreszenzemission im C-Isomer bei Raumtemperatur synthetisierten die Gruppen um Yokoyama [66] und Rentzepis [65] Indolyl-Fulgide mit Fluoreszenzquantenausbeuten im niedrigen Prozentbereich. Die Yokoyama veränderte eine Indolylfulgid so, dass zwei Naphtol-Gruppen an einen der Sauerstoffdoppelbindungen des Bernsteinsäureanhydridrings des Fulgids ansynthetisiert sind [66, 381]. Das entstandene Binaphthol Condensed Indolyl-Fulgid wird in dieser Arbeit verwendet und ist daher in Abs. 6.3.5 detailliert dargestellt.

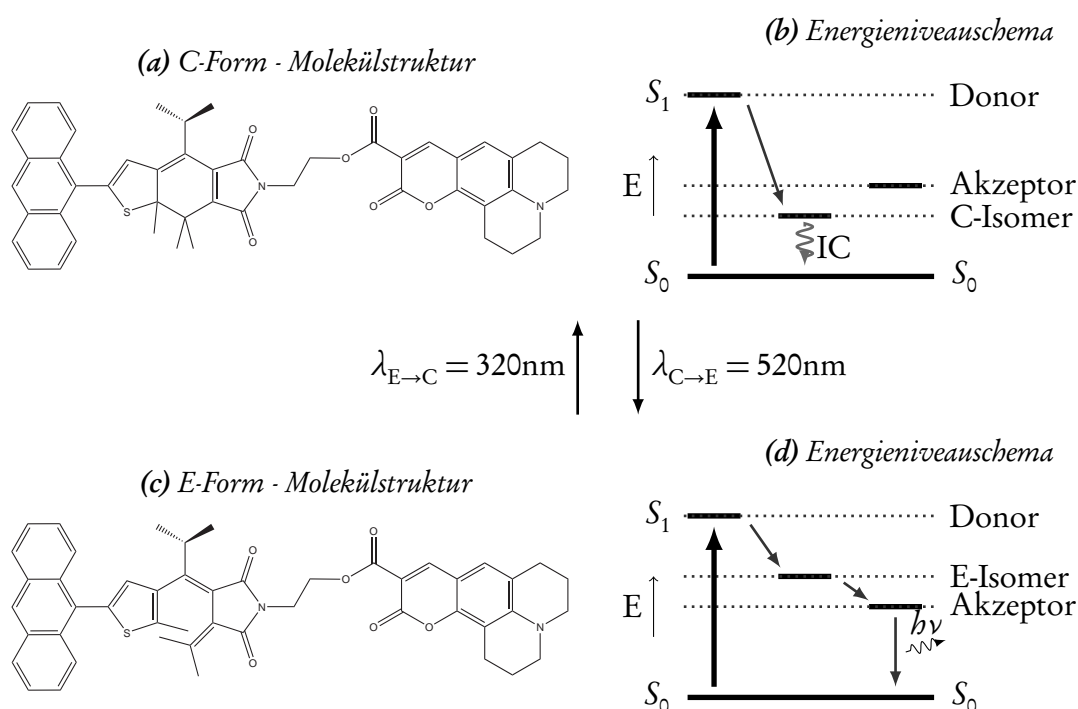
Rentzepis berichtet von einem von ihm synthetisierten optimierten Fulgidsystem mit getrennten Absorptionsbanden und Fluoreszenz des C-Isomers. Dieses Molekül wird in Abs. 6.2.4 näher beschrieben.

### Optimiertes Fulgidsystem mit E-Fluoreszenz

Um Fluoreszenzemission bei Raumtemperatur als Funktion des isomeren Zustands zu erhalten können Farbstoffmoleküle an den Fulgidrumpf substituiert werden. Ohne gravierende Beeinflussung der Schaltreaktion eignen sich die Positionen  $R_1$  und  $S_3$  des Fulgidmoleküls (vgl. Abb. 6.3 & Gl. (6.1)).

Im Rahmen des SFB329 [21] wurde an der Universität Stuttgart an Thiophenisopropylfulgimid mit Aminocoumarinester als Farbstoff am Stickstoffatom des Fulgimidrings ( $S_3$ ) synthetisiert (Abb. 6.6). Ergebnis sind **T-iFm-Cou** und durch zusätzliche Substitution von Anthracen am Thiophenring ( $R_1$ )

das Donor-Schalter-Akzeptor-System **9An-T-iFm-Cou**. Letzteres enthält Anthracen als Antennenmolekül (Donor), das Fulgimid als Schalter und das Coumarin als fluoreszierenden Farbstoff (Abbildung Abb. 6.6). Es entsteht so ein Energietransfersystem [61, 332, 382–384].



**Abb. 6.6:** Das Donor-Schalter-Akzeptor-System **9An-T-iFm-Cou** zeigt Fluoreszenzemission abhängig von der isomeren Form des Schalters. Abb. 6.6(a) zeigt die Struktur und Abb. 6.6(b) das vereinfachte Energieniveauschema des Systems im C-Isomer. Das System emittiert keine Fluoreszenz. Die absorbierte Energie wird durch interne Konversion in Wärme umgewandelt. Abb. 6.6(c) zeigt die Struktur im E-Isomer. Das Energieniveauschema Abb. 6.6(d) zeigt den Energietransferprozess vom Donor (Anthracen-Gruppe) über den Schalter (Fulgimid) auf den Akzeptor (Coumarin). Das Molekül relaxiert in diesem Isomer durch Emission von Fluoreszenz.

Funktionsweise:

- *E-Form:* Wie in Abbildung Abb. 6.6(d) dargestellt wird eingestrahktes Licht mit  $\lambda = 400\text{nm}$  wird vom der Anthracen-Gruppe absorbiert. Die Anregungsenergie wird über den angeregten Zustand der Fulgimid-Schaltergruppe in E-Form in den angeregten Zustand des Farbstoffs übertragen. Dieses relaxiert unter Emmision von Fluoreszenzphotonen. Ramsteiner [28] berichtet von einer Energietransferzeit  $T_{ET} \approx 1.5\text{ps}$  bei einer Transfereffizienz  $\approx 88\%$ .
- *C-Form:* Die Anregungsenergie wird vom Donor in den  $S_1$  Zustand der Schalterkomponente im C-Isomer übertragen (Abb. 6.6(b)). Dieser liegt energetisch niedriger als der angeregte Zustand des Farbstoffmolekülsubstituenten, somit kann keine Energie auf den Farbstoff übertragen werden. Relaxation zum Grundzustand findet durch interne Konversion oder Ringöffnungsreaktion des Fulgimids statt. Der Energietransfer vom Anthracen in den angeregten Zustand des Fulgimids erfolgt in  $\approx 1.7\text{ps}$  [27, 28, 61].

Die Ringöffnungsreaktion (C→E) wird durch Bestrahlung mit grünem Licht ( $\lambda = 520\text{nm}$ ) initiiert.

Die Reaktionsquantenausbeute ist  $\Theta_{CE} \approx 12\%$  [382]. Die Moleküle im C-Isomer gehen vollständig in die E-Form über (Abb. 6.6(c)). Der Energietransfer auf das Coumarinmolekül kann stattfinden. Fluoreszenz wird emittiert. Die Zyklisierung des Fulgimidkerns ins C-Isomer (Abb. 6.6(c)) erfolgt durch Absorption von ultraviolettem Licht ( $\lambda = 320\text{nm}$ ) mit einer Ringschlussquantenausbeute von  $\Theta_{EC} \approx 7.3\%$  [25]. Da beide Isomere in diesem Wellenlängenbereich ein Absorptionsband besitzen entsteht immer ein Gemisch aus C- und E-Isomer (photostationäres Gleichgewichts). Aufgrund der verbleibenden **9An-T-iFm-Cou<sub>E</sub>**-Moleküle verschwindet die Fluoreszenz nicht vollständig, sondern wird lediglich schwächer [18, 377]. Das System wird auch als E-fluoreszierend bezeichnet.

Bei selektiver Anregung mit  $\lambda = 400\text{nm}$  zum Nachweis des Schaltzustands über die emittierte Fluoreszenz wird keine Schaltreaktion initiiert.

### Optimiertes Fulgidsystem mit getrennten Absorptionsbanden

Ein weiteres für die Anwendung in Speichermedien hergestelltes Material wurde von der Arbeitsgruppe um Rentzepis entwickelt [65, 385–387]. Das Dicyanomethylen Indolylfulgimid (Abb. 6.7(a)) besitzt zwei thermisch stabile Isomere die sich durch Öffnung- und Schluss des Aromatrings unterscheiden. In der Abbildung ist  $R = C_{12}H_{25}$  abgekürzt. Das offene und unpolare E-Isomer zeigt eine Absorptionsbande im Bereich um  $\lambda_{absE} = 400\text{nm}$ . Das geschlossene und polare C-Isomer absorbiert bei  $\lambda_{absA} = 530\text{nm}$ . Abb. 6.7(b) zeigt das Absorptionsspektrum. Die durchgezogene Linie ist die Absorption und die Fluoreszenzemission des Moleküls im unpolaren E-Isomer. Die gepunktet gezeichnete Spektren zeigen die Absorptions- und Emissionsbande des C-Isomers.

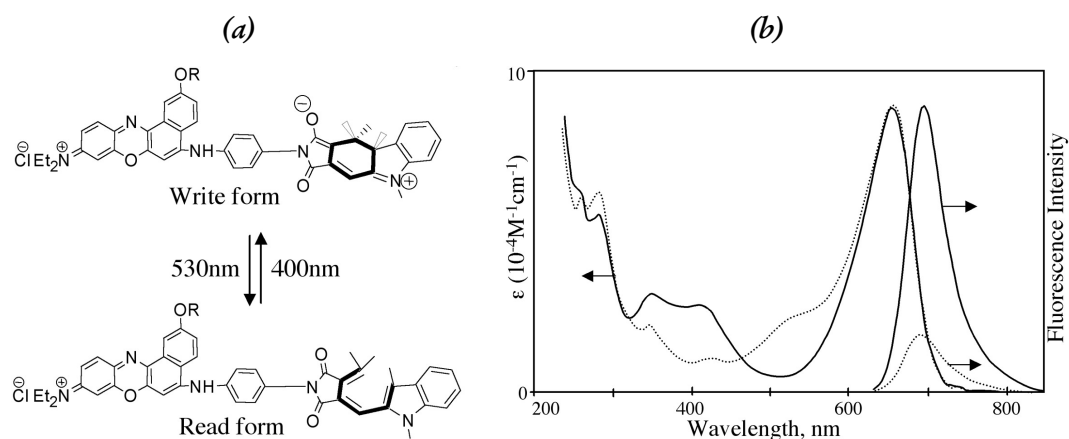


Abb. 6.7: Struktur und Absorption von Dicyanomethylenindolylfulgids aus [388]

Das Molekül wird als für optische Schaltanwendungen und Speichermedien geeignet beschrieben [389]. Mit im Copolymer angebondenen Oxazin-Farbstoff entsteht ein photochromes Molekülsystem dessen isomerer Zustand durch Detektion der emittierten Fluoreszenz nachweisen lässt. Der verwendete Farbstoff ist stark von der Polarität der Umgebung abhängig [390]. Bei Anregung in die Absorptionsbande des Fluorophors bei  $\lambda_{excFluo} = 650\text{nm}$  emittiert diese Fluoreszenzlicht im nahen Infrarot  $\lambda_{emm} \approx 710\text{nm}$ . Jedoch nur dann, wenn das Fulgimid unpolar ist, d.h. im offenen E-Isomer vorliegt (vgl. Abb. 6.7(a) - read-Form). Die Fluoreszenzquantenausbeute beträgt hierbei 18%. Im geschlossenen

Zustand ist das Fulgimid polar und der Farbstoff fluoresziert nicht. In Abb. 6.7(b) ist die Absorption der beiden Isomere dargestellt. Durch die weit auseinanderliegenden Absorptionsbanden von E- und C-Isomer, sowie des Fluorophors tritt bei Fluoreszenzanregung keine Beeinflussung des Schaltzustands auf. Liang et al. beschreiben dieses Molekül im Artikel „nonvolatile read-out molecular memory“ [388].

## 6.3 Verwendete Fulgide

In der vorliegenden Arbeit werden Untersuchungen mit fünf verschiedenen Fulgiden beschrieben. Diese werden im Folgenden anhand ihrer charakteristischen Eigenschaften wie Struktur und Absorption näher vorgestellt.

### 6.3.1 Furyl-Fulgid (F-F)

Furyl-Fulgid, kurz F-F stellt den einfachsten Primitiv eines allgemeinen Furyl-Fulgids dar. Die Struktur ist in (Abb. 6.8) dargestellt. Im F-F enthält der aromatische Ring ein Sauerstoffatom und bildet einen Furyl-Ring. Anhand diesem erfolgt auch die systematische Namensgebung Furyl-Fulgid. Am Fulgid sind keine weiteren Molekülgruppen substituiert. Das Molekül wurde von H.G. Heller synthetisiert und unter dem Namen ABERCHROME 540<sup>3</sup> kommerziell vertrieben. Im 3. Physikalischen Institut der Universität Stuttgart wurde F-F<sub>E</sub> durch Stufensublimation aus dem ursprünglichen F-F<sub>E/Z</sub>-Gemisch extrahiert und von Syntheserückständen gereinigt.



Abb. 6.8: Molekülstruktur des Furyl-Fulgid (F-F) nach [25].

In Abb. 6.9 sind die Absorptionsspektren von F-F im C- und E-Isomer im Wellenlängenbereich von 300...800 nm dargestellt. F-F<sub>C</sub> hat ein Absorptionsmaximum bei  $\lambda_{max,C} = 500$  nm. F-F<sub>E</sub> absorbiert maximal im ultravioletten bei  $\lambda_{max,E} = 340$  nm. Die Ringschlussreaktion ( $E \rightarrow C$ ) findet mit einer Quantenausbeute von  $\Phi_{E \rightarrow C} = 16.8\%$  bei der Beleuchtung mit ultraviolettem Licht ( $\lambda_{exc} = 366$  nm) statt. Die Ringöffnungsreaktion besitzt eine Ausbeute von  $\Phi_{C \rightarrow E} = 8.1\%$  bei Einstrahlung von grünem Licht ( $\lambda_{exc} = 546$  nm) [25].

<sup>3</sup>ABERCHROMICS LTD., Department of Chemistry, Cardiff University of Wales

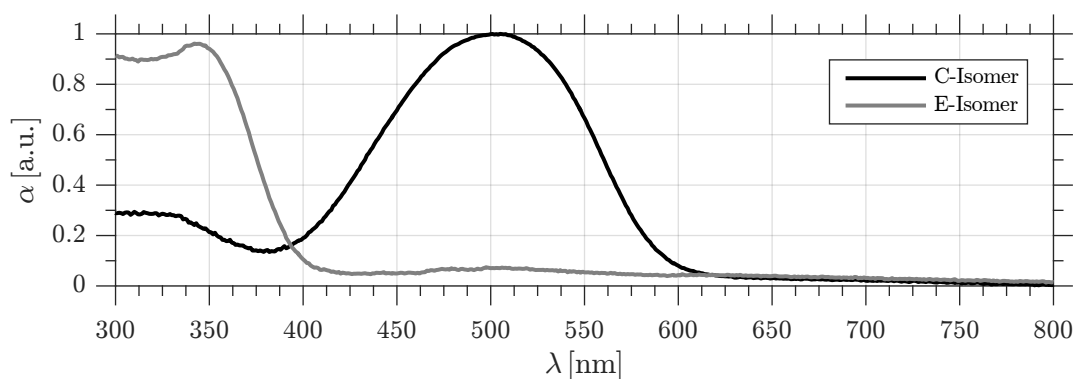


Abb. 6.9: Absorptionsspektrum von  $F-F_C$  und  $F-F_E$  gelöst in PMMA.

### 6.3.2 Phenyl-Thiophen-Fulgid (Ph-T-F)

Phenyl-Thiophen-Fulgid (**Ph-T-F**) ist ein Fulgiderivat, bei dem im aromatischen Ring ein Kohlenstoffatom durch ein Schwefelatom substituiert ist. An diesen Thiophenring<sup>4</sup> ist ein zusätzlicher Phenylring angebunden. Das Molekül wurde von H.G. Heller synthetisiert [372] und unter dem Markennamen ABERCHROME 999P vertrieben. Abb. 6.10 zeigt die vereinfachte Molekülstruktur von **Ph-T-F** als geschlossenes C-Isomer und als E-Isomer mit geöffneten Anhydridring. Die Summenformel, molare Masse und die Extinktionskoeffizienten des E- und C-Isomers der **Ph-T-F**-Moleküle sind in Tbl. 6.1 aufgelistet.

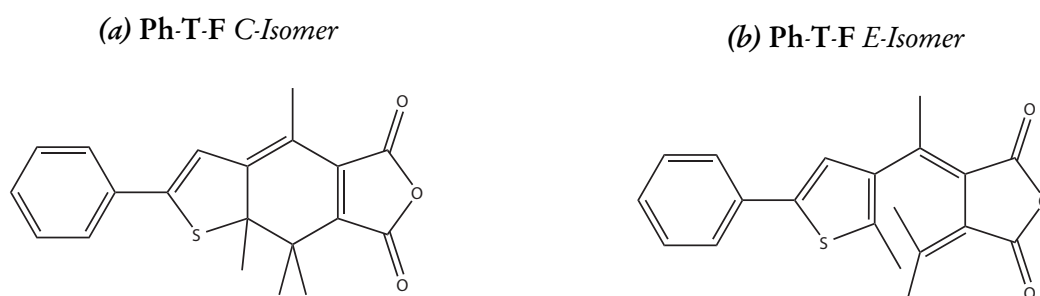


Abb. 6.10: Molekülstruktur des Phenyl-Thiophen-Fulgid (**Ph-T-F**) nach [391].

Bezeichnung	Formelzeichen	Wert
Summenformel		$C_{20}H_{18}O_3S$
molare Masse	$M$	$0.338 \frac{\text{kg}}{\text{mol}}$
molare Extinktion <b>Ph-T-F<sub>C</sub></b> bei $\lambda_e = 532 \text{ nm}$	$\epsilon_\lambda$	$10400 \frac{1}{\text{mol}\cdot\text{cm}}$
molare Extinktion <b>Ph-T-F<sub>E</sub></b> bei $\lambda_e = 350 \text{ nm}$	$\epsilon_\lambda$	$6570 \frac{1}{\text{mol}\cdot\text{cm}}$

Tab. 6.2: Molekülspezifische Daten **Ph-T-F**

Mit **Ph-T-F** gelang es erstmals UHV-Dot-Schichten herzustellen und stabil auf Raumtemperatur und Raumdruck zu überführen [14]. Aus diesem Grund und der kommerziellen Verfügbarkeit im

<sup>4</sup>Schwefel: griechisch  $\theta\epsilon\iota'o \rightarrow$ thio



C-Isomer, wurde **Ph-T-F** in unserer Arbeitsgruppe als Referenzmolekül verwendet [1, 10, 11, 13–15, 19, 20, 25, 392].

Abb. 6.11 zeigt die UV/VIS-Absorption von **Ph-T-F<sub>C</sub>** und **Ph-T-F<sub>E</sub>** gelöst in Polymermatrix (PMMA). Das geschlossene C-Isomer besitzt eine breite Absorptionsbande im sichtbaren Wellenlängenbereich zwischen  $\lambda_{abs} = 420 \dots 640$  nm, mit dem Absorptionsmaximum bei  $\lambda_{abs} = 544$  nm. Das offene E-Isomer von **Ph-T-F** absorbiert maximal im UV bei  $\lambda_{abs} = 357$  nm. Die charakteristische Absorptionsbande liegt im Bereich von  $\lambda_{abs} = 340 \dots 380$  nm.

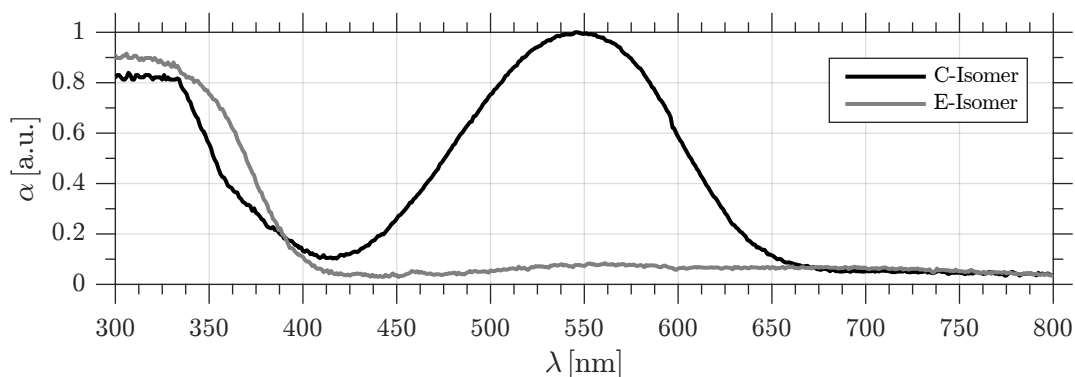


Abb. 6.11: UV/VIS-Absorptionsspektrum von **Ph-T-F<sub>C</sub>** und **Ph-T-F<sub>E</sub>** gelöst in PMMA.

Die Reaktionsquantenausbeuten betragen für die Ringschlussreaktion  $\Phi_{E \rightarrow C} = 12.4\%$  bei Beleuchtung mit  $\lambda_{exc} = 366$  nm und für die Ringschlussreaktion  $\Phi_{C \rightarrow E} = 7.9\%$  bei  $\lambda_{exc} = 546$  nm [25]. Diese relativ geringen Schaltausbeuten (vgl. **F-Ad-F**:  $\Phi_{C \rightarrow E} = 33.8\%$  Abs. 6.3.3) begünstigen die Verwendung von **Ph-T-F** als optischer Speicher. Der Nachweis des Schaltzustands kann somit durch Absorption bei geringer Bestrahlungsleistung erbracht werden, ohne den Schaltzustand der Speicherzelle deutlich zu verändern.

### 6.3.3 Furyl-Adamantyliden-Fulgid (F-Ad-F)

Furyl-Adamantyliden-Fulgid wird systematisch mit **F-Ad-F** abgekürzt. Synthetisiert wird **F-Ad-F** aus Furyl-Fulgid durch Substitution der Methyl-Gruppe im zentralen Anhydridring mit einer Adamantylidengruppe. (Abb. 6.12). Da es auf **F-F** basiert befindet sich ein Sauerstoffatom im aromatischen Ring. Der im Vergleich zur Ersetzten  $\text{CH}_3$ -Gruppe große Adamantyliden-Substituent führt zu einer strukturellen Deformation des Fulgids. Diese Destabilisierung des C-Isomers ergibt eine hohe Reaktionsquantenausbeute von  $\Phi_{C \rightarrow E} = 33.8\%$  bei einer Beleuchtung mit grünem Licht der e-Linie einer Quecksilberdampfampe ( $\lambda = 546$  nm) [25]. Die Reaktionsquantenausbeute der entgegengesetzten Ringschlussreaktion wird jedoch vom Substituent nicht so stark beeinflusst [372]. Die Effektivität der Reaktion beträgt  $\Phi_{E \rightarrow C} = 11.2\%$  bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht ( $\lambda = 366$  nm) [25]. Das verwendete **F-Ad-F** wurde als ABERCHROME 670<sup>5</sup> erworben.

Abb. 6.13 zeigt das Absorptionsspektrum von **F-Ad-F<sub>C</sub>** und **F-Ad-F<sub>E</sub>** im sichtbaren Wellenlängenbereich zwischen 300 nm und 800 nm. Das C-Isomer besitzt eine charakteristische Absorptionsbande

<sup>5</sup>ABERCHROMICS LTD., Department of Chemistry, Cardiff University of Wales

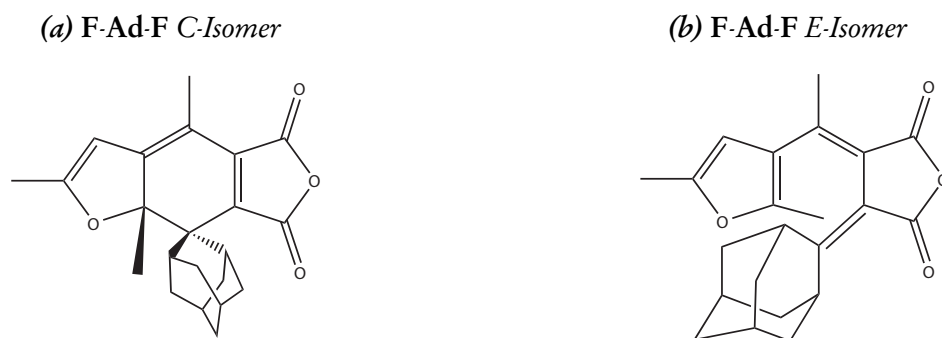


Abb. 6.12: Molekülstruktur des F-Ad-F nach [57].

im blaugrünen bis orangeroten Spektralbereich (450...630 nm) mit dem Absorptionsmaximum bei 520 nm. Diese Absorption verschwindet durch die Ringöffnungsreaktion zum E-Isomer. Im Ultravioletten bei absorbieren sowohl das C- als auch das E-Isomer. Bei 345 nm ist die Absorption von F-Ad-F<sub>E</sub> ungefähr 1.5 mal die Absorption von F-Ad-F<sub>C</sub>. Die Einstrahlung von Licht in diese Absorptionsbande des E-Isomers führt zum einen zur Zyklisierung  $E \rightarrow C$ , zum anderen gleichzeitig durch die Absorption des C-Isomers zur Ringöffnungsreaktion  $C \rightarrow E$ . Desweiteren steht bei Beleuchtung von F-Ad-F<sub>E</sub> mit ultraviolettem Licht die  $E \rightarrow Z$ -Isomerisierung in Konkurrenz zur Ringschlussreaktion.

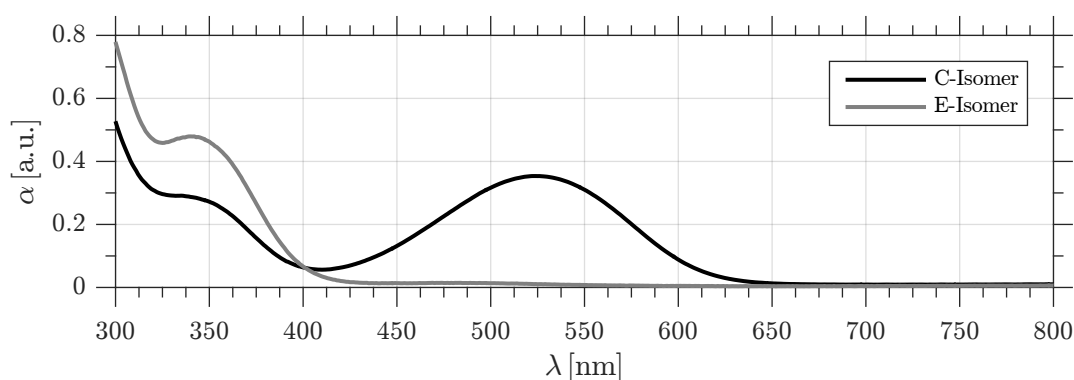


Abb. 6.13: Absorptionsspektrum von F-Ad-F<sub>C</sub> und F-Ad-F<sub>E</sub> gelöst in PMMA.

### 6.3.4 Furyl-Dicyclopropyl-Fulgid (F-DCP-F)

Furyl-Dicyclopropyl-Fulgid entsteht aus Furyl-Fulgid durch die Anbindung von zwei Zyklopropyl-Einheiten an den für die Schaltreaktion verantwortlichen Methylgruppen des zentralen Anhydridrings. Abgekürzt wird das Molekül systematisch mit F-DCP-F. Synthetisiert wurde F-DCP-F von H.G. Heller [57] unter dem Handelsnamen ABERCHROME 1053. Die Struktur von F-DCP-F<sub>C</sub> und F-DCP-F<sub>E</sub> ist in Abb. 6.14 dargestellt.

In Abb. 6.15 ist das UV/Vis-Absorptionsspektrum von F-DCP-F gelöst in Polymermatrix im C- und E-Isomer im Wellenlängenbereich von  $\lambda = 200 \dots 800$  nm dargestellt. F-DCP-F<sub>C</sub> zeigt die für Fulgide mit geschlossenem Anhydridring typische breite Absorptionsbande von  $\lambda = 430 \dots 600$  nm im sichtbaren Wellenlängenbereich. Das Absorptionsmaximum liegt bei  $\lambda_{abs} = 522$  nm. Das Absorptionsspek-

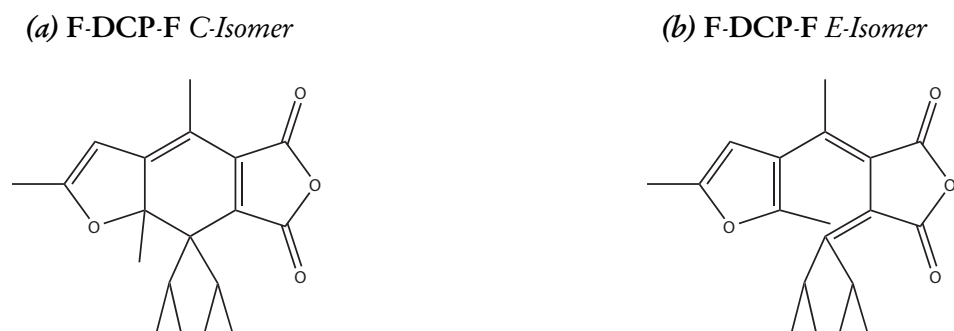


Abb. 6.14: Molekülstruktur des F-DCP-F nach [57].

trum von **F-DCP-F<sub>E</sub>** zeigt die charakteristische Absorptionsbande im ultravioletten Wellenlängenbereich bei  $\lambda_{abs} = 335 \dots 400$  nm mit dem Maximum bei  $\lambda_{abs} = 361$  nm.

Nach der Synthese liegt **F-DCP-F** in einer Mischung aus gleichen Anteilen **Z-** und **E-Isomer** vor. Zyklisches Beleuchten mit ultraviolettem und grünem Licht reduziert sich der Anteil der Moleküle im **Z-Isomer** stark, da bei der Ringöffnungsreaktion aus **C-Isomer** nur das **E-Isomer** entsteht. Die Reaktionsquantenausbeute der Ringöffnungsreaktion vom **C-Isomer** ins **E-Isomer** beträgt  $\Phi_{C \rightarrow E} = 10\%$  bei der Anregung mit  $\lambda_{exc} = 546$  nm. Die Ringschlussreaktion ins **C-Isomer** erfolgt bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht ( $\lambda_{exc} = 366$  nm) mit einer Ausbeute von  $\Phi_{E \rightarrow C} = 19\%$  [362].

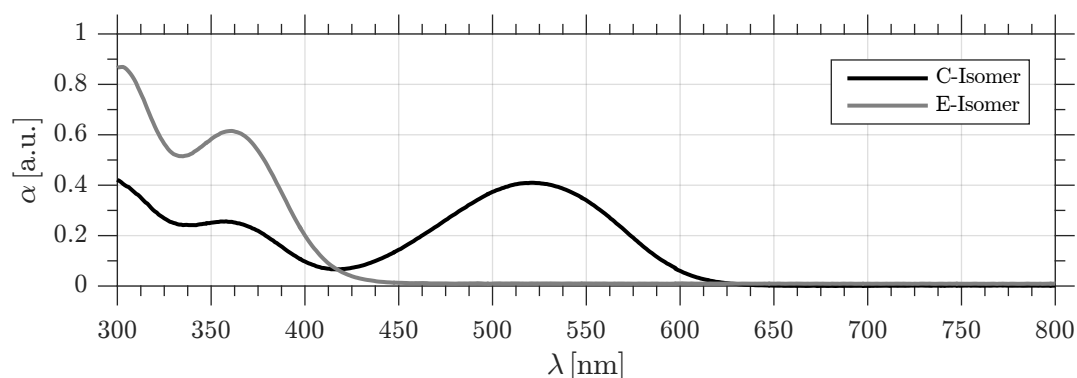


Abb. 6.15: Absorptionsspektrum von **F-DCP-F<sub>C</sub>** und **F-DCP-F<sub>E</sub>** gelöst in PMMA.

### 6.3.5 Binaphthol Condensed Indolyl-Fulgid (BN-iF)

Binaphthol Condensed Indolyl-Fulgid (**BN-iF**) ist ein Indolylfulgiderivat mit angebondenem Binaphthol als Fluoreszenzemitter synthetisiert von der Arbeitsgruppe um Yokoyama [381]. Inada berichtet über eine relativ hohe Fluoreszenzquantenausbeute von  $\approx 1\%$  von **BN-iF** gelöst in Toluol [393]. Bei einer Anregung mit  $\lambda_{ex} = 470$  nm liegt das Maximum der Fluoreszenzemission bei  $\lambda_{emm} = 610$  nm. Die Molekülstruktur ist in Abb. 6.16 vereinfacht dargestellt.

Die Photoreaktion der Ringöffnung (Abb. 6.16 (a)→(b)) findet bei Bestrahlung von **BN-iF<sub>C</sub>** mit sichtbarem Licht im Bereich 450–550 nm statt. In diesem Bereich liegt die für die Öffnungsreaktion relevante Absorptionsbande mit einem Maximum bei 472 nm (Abb. 6.17 schwarze Kurve). In Konkurrenz

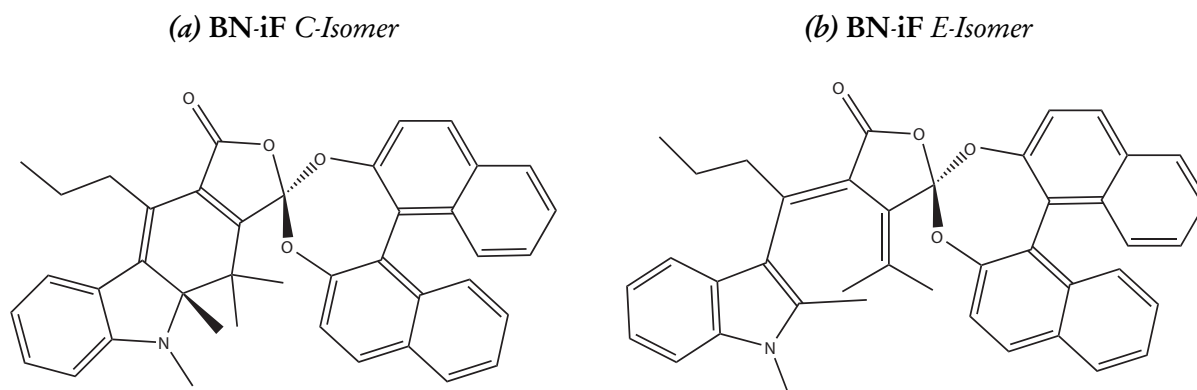


Abb. 6.16: Molekülstruktur des Binaphthol Condensed Indolyl-Fulgid (BN-iF) nach [66].

zur Photoreaktion steht die Emission von Fluoreszenzlicht mit einer Quantenausbeute von  $\approx 1\%$ . In Abb. 6.17 wird die starke Abhängigkeit der spektralen Form der Fluoreszenzemission von der Anregungswellenlänge deutlich. Eine detailliertere Analyse der Fluoreszenz von BN-iF findet sich in [1].

Der Ringschluss (Abb. 6.16 (b)  $\rightarrow$  (a)) wird durch Einstrahlung von ultraviolettem Licht in die photoaktive Absorptionsbande (355 – 415 nm) von BN-iF<sub>E</sub> initiiert. Das Maximum der der Absorptionsbande liegt bei  $\lambda = 385$  nm (Abb. 6.17).

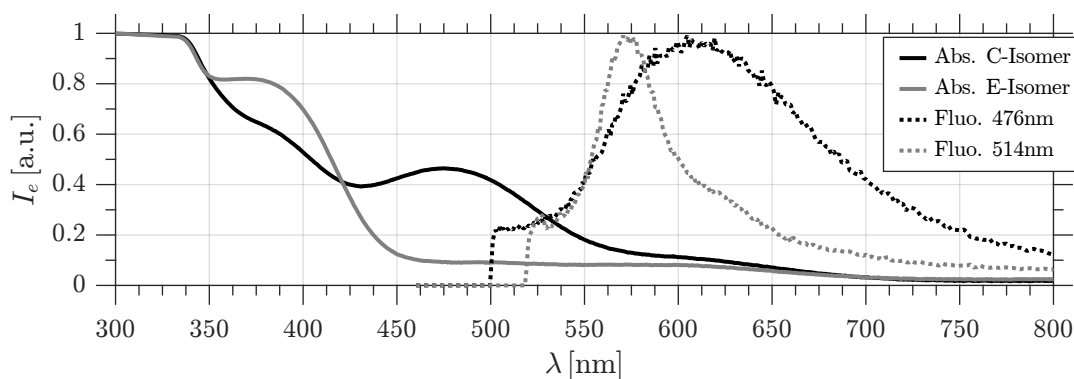


Abb. 6.17: Absorptionsspektrum von BN-iF und Fluoreszenz bei Anregung mit  $\lambda = 476$  nm beziehungsweise 514 nm.

## 6.4 Fluoreszenzemission ausgewählter Fulgide

T-iF und F-F zeigen eine Fluoreszenzemission des C-Isomers bei tiefen Temperaturen [23, 24, 61]. Diese nimmt jedoch bis zur Raumtemperatur auf nahe Null ab. Dies korrespondiert mit der Aussage von Prof. H.G. Heller „gewöhnliche Fulgide fluoreszieren nicht“. Eggenberger [1] berichtet von Fluoreszenz bei Raumtemperatur durch Verwendung moderner hochempfindlicher Nachweisverfahren und -systeme. Insbesondere durch die Untersuchung im Konfokalmikroskop ist die Detektion der schwachen Fluoreszenz der verwendeten Fulgide in Dotstrukturen bei Raumtemperatur möglich [67]. Eggenberger analysiert in seiner Diplomarbeit die Fluoreszenzeigenschaften von Fulgiden anhand Fulgid-dotierter PMMA-Scheiben. Der Nachweis des isomeren Zustands einzelner Fulgid-Dots durch Analyse der Fluoreszenzemission wird in [11, 12, 394] berichtet.

Im Folgenden werden die Fluoreszenz-Eigenschaften der verwendeten Fulgide in dargestellt und beschrieben.

### 6.4.1 Fluoreszenzemission von F-F

Im folgenden Abschnitt wird die Fluoreszenzemission von F-F gelöst in Acetonitril (ACN) beschrieben. Gemessen wurde die Fluoreszenz der Lösung durch Einzelphotonen-Zählung in der TCSPC-Apparatur (vgl. Abs. 4.3.3). Das Fulgid wurde in einer Konzentration von  $c_{F/S} = 0.05 \text{ mol L}^{-1}$  in Acetonitril<sup>6</sup> gelöst. Die Küvette wurde im Kryostat mit flüssigem Helium auf die Zieltemperatur abgekühlt. Minimal wurden  $T = 5 \text{ K}$  erreicht. Die Anregung der Probe erfolgt mit einem gepulsten frequenzverdoppelten Nd:YAG-Laser mit  $\lambda_{ex} = 532 \text{ nm} \leftrightarrow \nu = 18791 \text{ cm}^{-1}$ . Die Halbwertsbreite der Anregungspulse beträgt  $t_p = 0.122 \text{ ns}$ . Die Anregungsleistung hat ein cw-Äquivalent von  $P_{ex} = 1 \text{ mW}$ .

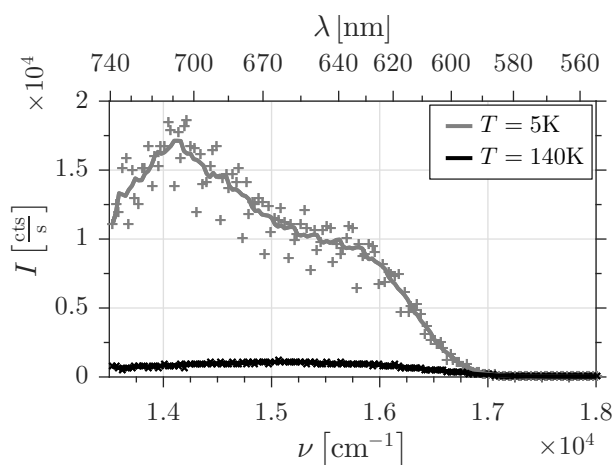


Abb. 6.18: Fluoreszenz von F-F gelöst in Acetonitril

In Abb. 6.18 ist das Fluoreszenzspektrum bei  $T = 5 \text{ K}$  und  $T = 140 \text{ K}$  dargestellt. Die Fluoreszenzintensität im Tieftemperaturbereich bei  $140 \text{ K}$  ist im Bereich zwischen  $\lambda = 620 \dots 740 \text{ nm}$  bereits auf etwa  $1/20$  der Intensität bei  $5 \text{ K}$  reduziert. Bei Raumtemperatur ( $T = 295 \text{ K}$ ) ist die Fluoreszenz zwar noch messbar, die Intensität beträgt jedoch nur noch  $10^{-4}$  der Fluoreszenzintensität bei Tieftemperatur. Dies korrespondiert mit der Aussage „Gewöhnliche Fulgide fluoreszieren im C-Isomer nur bei tiefen Temperaturen“ [357, 376, 380] und nicht bei Raumtemperatur [64, 369].

### Temperaturabhängige Fluoreszenzintensität

Der Verlauf der Fluoreszenzintensität über der Temperatur ist in Abb. 6.19(a) dargestellt. Ab  $T = 80 \text{ K}$  nimmt die Fluoreszenzintensität exponentiell ab. Es gilt:

$$I_{int}(T) = a \cdot e^{-\frac{E_A}{k_B T}} \quad (6.2)$$

<sup>6</sup>Acetonitril – H<sub>3</sub>CCN – Merck Uvasol 100016

Hierbei ist  $E_A$  die Aktivierungsenergie und  $k_B$  die Boltzmann-Konstante<sup>7</sup>. Zur graphischen Auswertung dieses exponentiellen Abfalls und der damit verbundenen Aktivierungsenergie bietet sich die Arrheniusdarstellung der Fluoreszenzintensität an. Hierbei wird die über das Spektrum integrierte Messgröße logarithmisch über dem Kehrwert der Temperatur aufgetragen. Dies ist in Abb. 6.19(b) dargestellt. In dieser Auftragung wird die exponentiell von  $1/T$ -abhängige Größe auf eine Gerade  $y = m \cdot x + b$  mit  $x = 1/T$  und der Steigung  $m = E_A/k_B$  abgebildet. Für die Aktivierungsenergie gilt somit:

$$E_A = -m \cdot k_B.$$

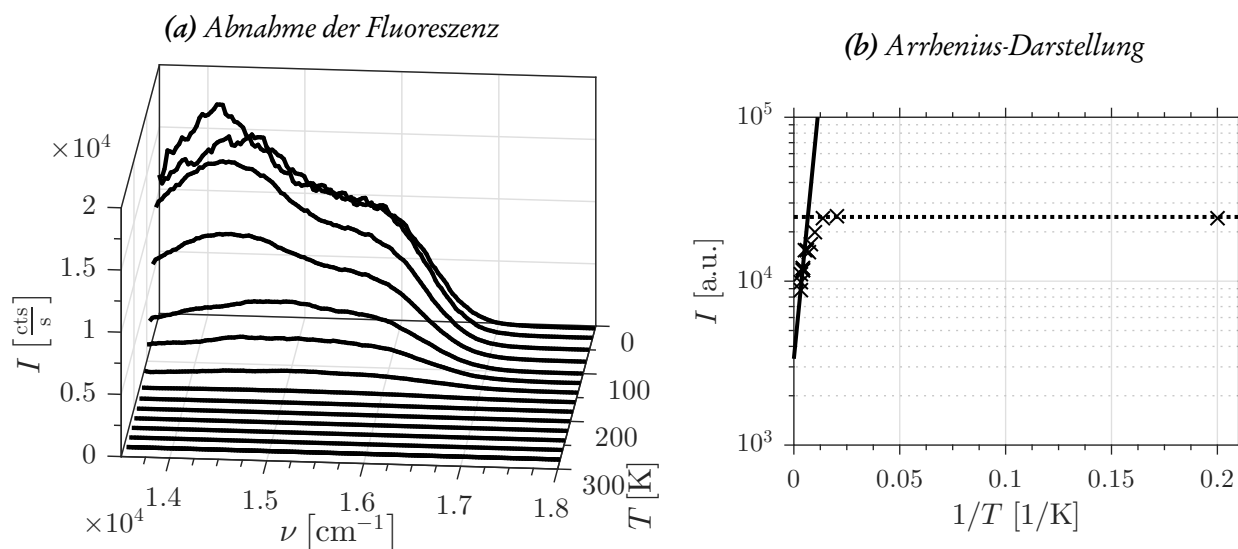


Abb. 6.19: Temperaturabhängige Fluoreszenz von F-Ad-F in ACN

Die exponentielle Anpassung von Gl. (6.2) an die Messdaten ergibt  $a = 40.41 \pm 8.49$  und  $\Delta E = h \cdot c \nu = 1.8167 \pm 0.1566 \times 10^{-20}$  J. Umgerechnet in Wellenzahlen beträgt die Aktivierungsenergie der Schaltreaktion von F-F in Acetonitril  $\Delta E_{A,\nu} = 914.6 \pm 78.8$   $\text{cm}^{-1}$ .

### Temperaturabhängige Fluoreszenzzerfälle

Die Messung der Fluoreszenz mit der TCSPC-Methode liefert über die Fluoreszenzintensität hinaus auch deren zeitliches Verhalten. Hierzu werden bei konstanter Wellenlänge die Eintreffzeiten der detektierten Photonen registriert und als Histogramm über der Zeit ausgegeben. Diese Transienten der Fluoreszenzemission von F-F sind in Abb. 6.20 über dem gesamten Temperaturbereich zwischen 5 K und 295 K dargestellt. Zum Einen erkennt man die exponentielle Abnahme der Intensität ab  $T = 80$  K, zum Anderen wird die Gestaltänderung der einzelnen Transienten deutlich. Mit steigender Temperatur wird der Einfluss der mit dem Signal gefalteten Systemantwortfunktion und die zunehmende Zerfallsgeschwindigkeit deutlich.

<sup>7</sup>eingeführt von Max Planck und benannt nach Ludwig Boltzmann, (\*1844 – †1906) – österreichischer Physiker. Die Boltzmann-Konstante ist der Proportionalitätsfaktor zwischen Temperatur und der mittleren thermischen Energie eines Teilchens im idealen Gas ( $E = k_B \cdot T$ ). Ihr Wert ist:  $k_B = 1.3806482 \pm 0.0000079 \times 10^{-23}$   $\text{JK}^{-1} = 8.6173303 \pm 0.0000050 \times 10^{-5}$   $\text{eVK}^{-1}$  [395].

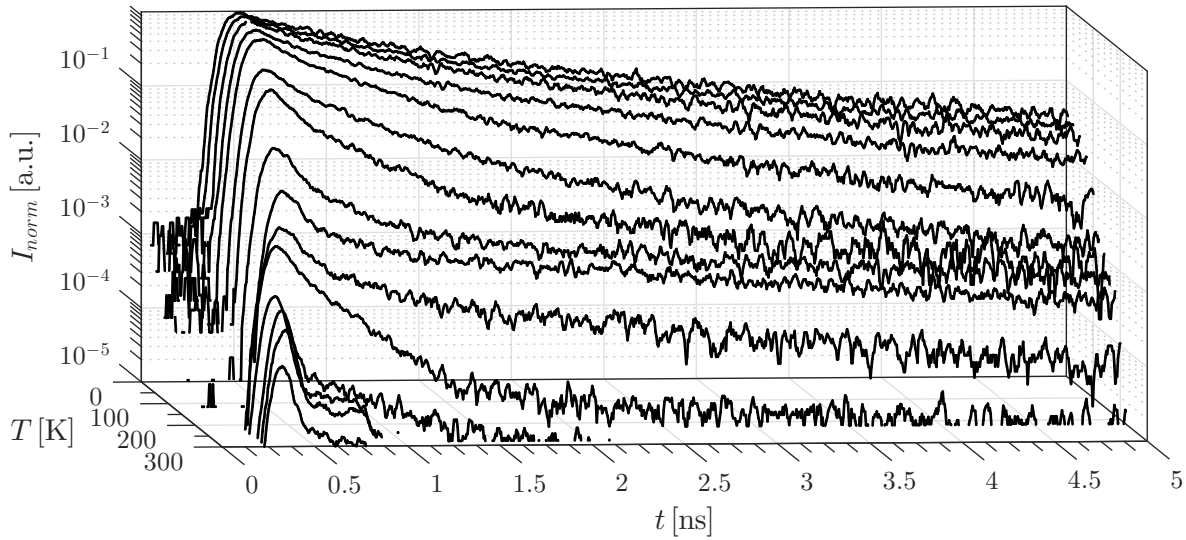


Abb. 6.20: Temperaturabhängige Fluoreszenzzerfälle bei  $\nu = 15500 \text{ cm}^{-1}$

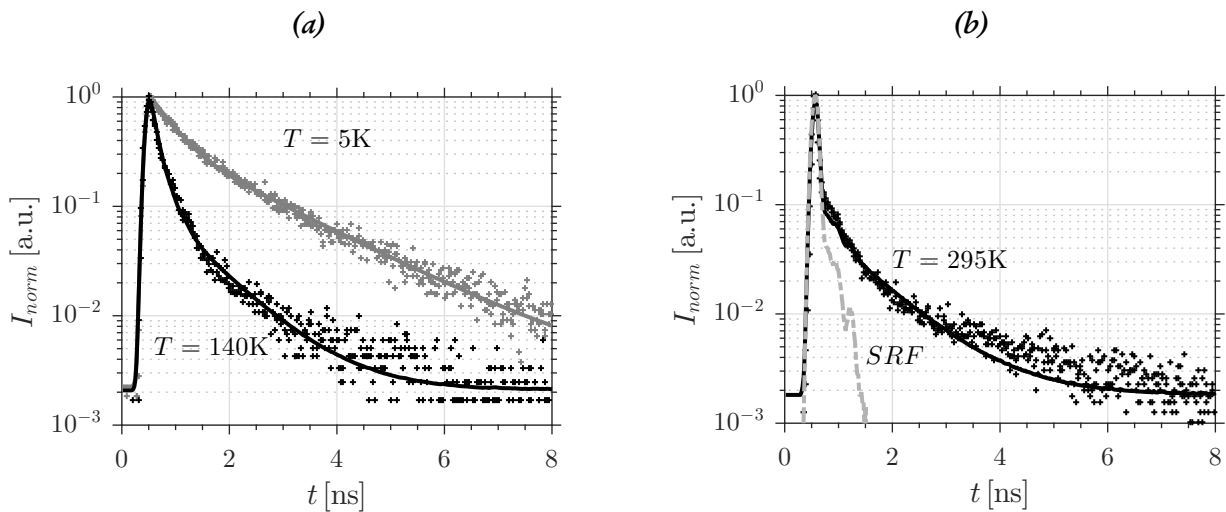


Abb. 6.21: Temperaturabhängige Fluoreszenzzerfälle bei  $\nu = 15500 \text{ cm}^{-1}$  - Messdaten und Anpassung

Abb. 6.21 zeigt die Fluoreszenz-Transienten bei  $\nu = 15500 \text{ cm}^{-1}$  verschiedener Proben temperaturen. Die Transienten lassen sich durch eine Summe aus Exponentialfunktionen über der Zeit anpassen. Parameter sind die Amplituden  $a_i$  und die Zerfallszeiten  $\tau_i$ .

$$I(t) = a_1 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_1}} + a_2 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_2}} \quad (6.3)$$

Das gemessene Signal ist eine Faltung aus Systemantwort und der von der Probe emittierten Fluoreszenz. Die gemessene Systemantwort muss daher bei der Anpassung einer Modellfunktion berücksichtigt werden [278]. Zur Anpassung wird der Levenberg-Marquard-Algorithmus unter Berücksichtigung der Faltung mit der Systemantwort verwendet. Das Verfahren wird mathematisch im Detail in [396] beschrieben. In Tbl. 6.3 sind die angepassten Zerfallszeiten und die relativen Amplituden angegeben.

Bei tiefen Temperaturen ( $T = 5 \text{ K}$ ) sind im TCSPC-Signal in Abb. 6.21(a) zwei Zerfallskanäle zu identifizieren. Die schnelle Komponente mit einem Signalanteil von  $a_1 = 30.76\%$  zerfällt mit  $\tau_1 = 0.35 \text{ ns}$ . Die langsame Komponente mit  $a_2 = 69.24\%$  Signalanteil zerfällt mit  $\tau_2 = 1.75 \text{ ns}$ . Die in dieser Arbeit

Temperatur $T$	Zeit $\tau_1$	Anteil $a_1$	Zeit $\tau_2$	Anteil $a_2$
5 K	$0.345\,448 \pm 0.036\,028$ ns	30.76 %	$1.753\,442 \pm 0.130\,363$ ns	69.24 %
140 K	$0.124\,528 \pm 0.000\,328$ ns	29.78 %	$0.973\,644 \pm 0.007\,308$ ns	70.22 %
295 K			$0.905\,824 \pm 0.078\,565$ ns	100 %

Tab. 6.3: Zerfallszeiten der Fluoreszenz von F-F in ACN

gemessenen Zerfallszeiten von F-F in Acetonitril liegen im selben Bereich wie die von Takeda [380] berichteten Zerfallszeiten in PMMA-Matrix von  $\tau_1 = 0.87$  ns und  $\tau_2 = 2.31$  ns bei  $T = 4.2$  K. Bei  $T = 140$  K liegt die Zerfallszeit der schnellen Fluoreszenzkomponente bei  $\tau_1 = 0.12$  ns. Diese Zerfallszeit entspricht in etwa der Halbwertsbreite der Systemantwortfunktion. Die langsame Komponente umfasst  $a_2 = 70.22\%$  des Gesamtsignals und zerfällt in  $\tau_2 = 0.97$  ns. Dieser Zerfallskanal ist somit bei  $T = 140$  K in etwa doppelt so schnell wie bei  $T = 5$  K. Bei Raumtemperatur ( $T = 295$  K) ist die Fluoreszenzintensität um vier Größenordnungen geringer als bei 5 K. Die Anpassung unter Berücksichtigung der Systemantwort liefert nur noch eine Fluoreszenzkomponente mit der Zerfallszeit  $\tau_2 = 0.91$  ns. Die Zerfallszeit  $\tau_1$  der schnellen Komponente  $K_1$  ist in den Messungen bei Raumtemperatur nicht mehr zu identifizieren. Sie liegt vermutlich unterhalb der Zeitauflösung des Systems. Der Transient in Abb. 6.21(b) bei Raumtemperatur wird deutlich durch die Form der Systemantwort geprägt.

## Energieniveauschema

Auf Basis der in diesem Kapitel diskutierten Sachverhalte kann das in Abb. 6.22 abgeleitet werden. Aus der über die Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzintensität von F-F abgeleiteten Aktivierungsenergie der Ringöffnungsreaktion ( $\Delta E_A = 914.6 \pm 78.8$  cm<sup>-1</sup>) folgt die Existenz eines energetisch erhöhten Ausgangszustands  $C_{1,pr}$  der Photoreaktion. Die Ringöffnungsreaktion vom C- ins E-Isomer erfolgt daher von einem höheren vibronischen Zustand des ersten angeregten elektronischen Niveaus aus.

Aufgrund der biexponentiell anpassbaren zeitaufgelösten Fluoreszenzzerfälle, kann auf zwei beteiligte Fluoreszenzkomponenten  $K_1$  und  $K_2$  geschlossen werden. Diese relaxieren vom vibronischen Grundzustand des ersten angeregten elektronischen Zustands  $C_1$  aus in die vibronischen Niveaus des elektronischen Grundzustands  $C_0$ . Die Fluoreszenz zerfällt über den Kanal  $K_1$  ungefähr sechsmal schneller als über den Kanal  $K_2$ . Bei Raumtemperatur sind vermutlich beide Zerfallkanäle aktiv, jedoch kann mit dem verwendeten Messsystem auf Grund der Zeitauflösung lediglich die Komponente  $K_2$  anhand ihrer Zerfallszeit identifiziert und von der Systemantwort unterschieden werden.  $K_2$  dominiert das Fluoreszenzsignal bei  $\nu = 15\,500$  cm<sup>-1</sup> mit  $\approx 70\%$  Anteil an der gesamten Fluoreszenzintensität.

### 6.4.2 Fluoreszenzemission von F-Ad-F

In Abb. 6.23 ist das Fluoreszenzspektrum von F-Ad-F gelöst in Acetonitril ACN dargestellt. Gemessen wurde die Fluoreszenz mit Hilfe der Einzelphotonen-Zählung in der TCSPC-Apparatur (vgl.



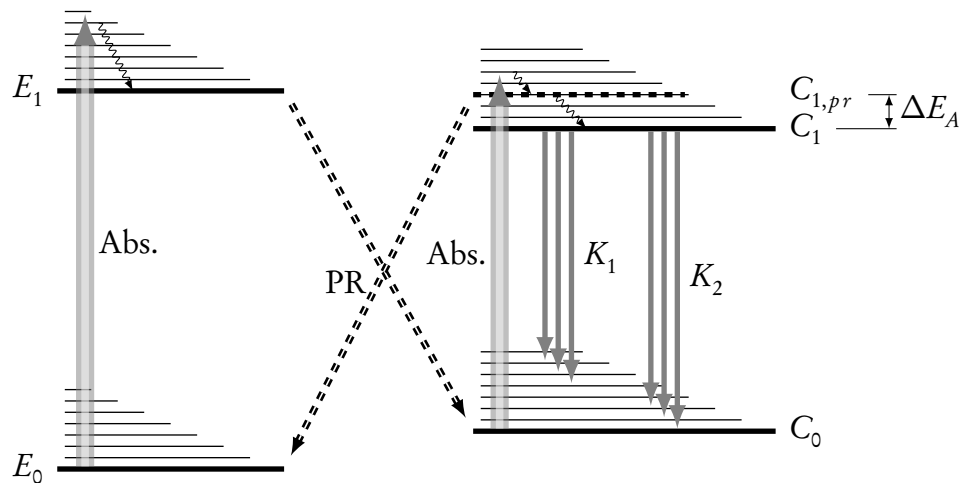


Abb. 6.22: Energieniveauschema von F-F

Abs. 4.3.3). Das Fulgid wurde in einer Konzentration von  $c_{F/S} = 0.02 \text{ mol L}^{-1}$  in Acetonitril<sup>8</sup> gelöst. Die Küvette wurde im Kryostat mit flüssigem Helium auf die entsprechende Temperatur abgekühlt. Die Abbildung zeigt das cw-Fluoreszenzspektrum bei tiefen Temperaturen  $T = 5 \text{ K}$  und bei Raumtemperatur  $T = 295 \text{ K}$  dargestellt. Die Fluoreszenzintensität bei Raumtemperatur ist im Bereich zwischen  $\lambda = 620 \dots 740 \text{ nm}$  etwa  $1/3$  der Intensität bei Tieftemperatur.

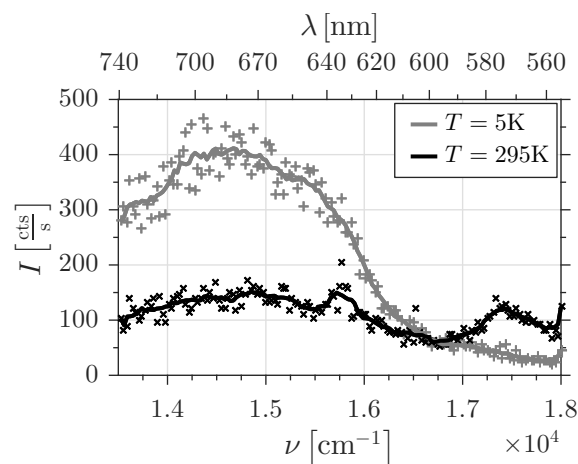


Abb. 6.23: Fluoreszenz von F-Ad-F gelöst in Acetonitril

### Temperaturabhängige Fluoreszenzintensität

Abb. 6.24(a) zeigt die Abnahme der Fluoreszenz in Abhängigkeit von der Temperatur im Bereich von  $T = 5 \dots 295 \text{ K}$ . Die zusätzlichen Signalanteile im Fluoreszenzspektrum bei Raumtemperatur in Abb. 6.24(a) werden nicht durch Fluoreszenzemission erzeugt. Erklärt werden können sie als Ramanstreuungen des Anregungslichts bei  $\lambda_e = 532 \text{ nm} \Leftrightarrow \nu_e = 18791 \text{ cm}^{-1}$  am Lösungsmittel Acetonitril.

<sup>8</sup>Acetonitril - H<sub>3</sub>CCN - Merck Uvasol 100016

Das Signal bei  $\nu_{s1} = 17430 \text{ cm}^{-1}$  entspricht dem Ramansignal der symmetrischen Deformationsschwingung der  $\text{CH}_3$ -Gruppe mit  $\nu_v 1 = 1385 \text{ cm}^{-1}$  des Lösungsmittels [397]. Die niederenergetische Signalüberhöhung bei  $\nu_{s2} = 15780 \text{ cm}^{-1}$  entspricht der Ramanstreuung mit den  $\text{CH}_3$ -Streckschwingungen von Acetonitril mit  $\nu_{v2} = 2954 \text{ cm}^{-1}$ ) [398] und  $\nu_{v3} = 3009 \text{ cm}^{-1}$ ) [397].

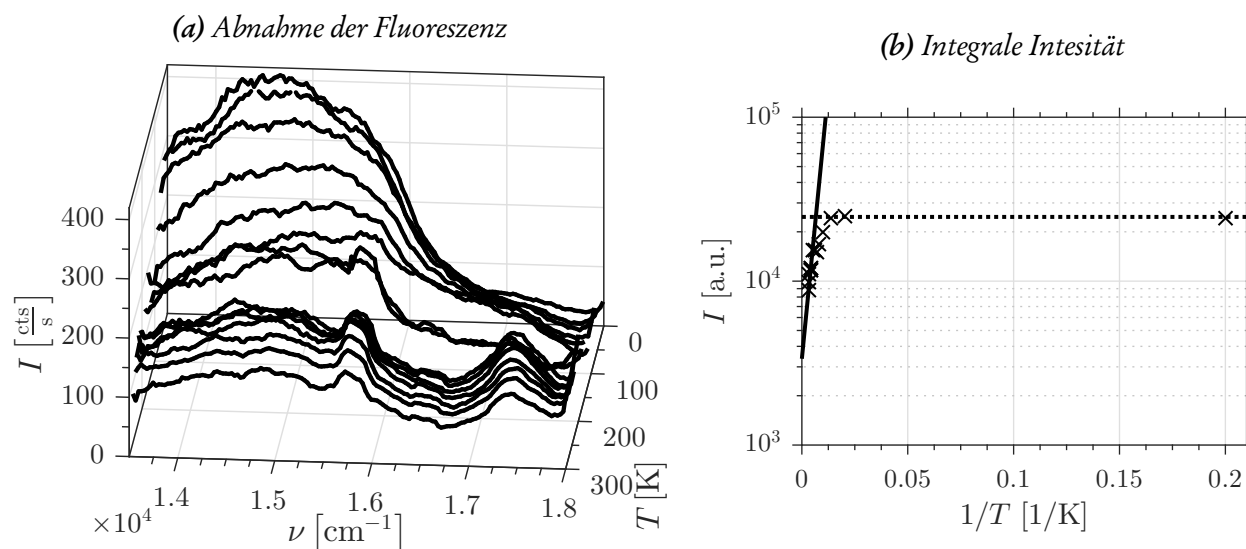


Abb. 6.24: Temperaturabhängige Fluoreszenz von **F-Ad-F** in ACN]

Bis zu einer Temperatur von ungefähr  $T = 175 \text{ K}$  ist die Fluoreszenzintensität von **F-Ad-F** gelöst in Acetonitril nahezu konstant. Ab einer Temperatur von  $T = 200 \text{ K}$  d.h.  $1/T = 0.005 \text{ K}^{-1}$  nimmt die Fluoreszenzintensität exponentiell ab. Durch Anpassung der Intensitätsveränderung über der in der Arrhenius-Darstellung (Abb. 6.24(b)) mit

$$f(T) = a \cdot e^{-\frac{\Delta E}{k_B \cdot T}}$$

ergibt sich  $a = 3361$  und  $\Delta E = h \cdot c \nu = 4.1668 \pm 0.5325 \times 10^{-21} \text{ J}$ . Die Aktivierungsenergie der  $\text{C} \rightarrow \text{E}$ -Photoreaktion umgerechnet in Wellenzahlen ist somit  $\Delta E_{A,\nu} = 209.8 \pm 26.8 \text{ cm}^{-1}$ .

### Temperaturabhängige Fluoreszenzzerfälle

Zur Ermittlung der Fluoreszenzlebensdauer und zur Identifikation einzelner Fluoreszenzzerfallskanäle wurden in der TCSPC-Apparatur zeitaufgelöste Fluoreszenzzerfälle, sogenannte Transienten bei verschiedenen Energien und Temperaturen aufgezeichnet.

Die Entwicklung der Fluoreszenzlebensdauer bei  $\nu = 15500 \text{ cm}^{-1}$  über den Temperaturbereich von  $5 \dots 295 \text{ K}$  ist in Abb. 6.25 dargestellt. Ab  $T \approx 175 \text{ K}$  verändert sich die Gestalt der Zerfälle. Es ist nur noch ein monoexponentieller Zerfall erkennbar, das heißt es ist nur noch ein Zerfallkanal vorhanden. Ab dieser Temperatur sinkt auch die Fluoreszenzamplitude exponentiell (vgl. Abb. 6.24(b)). In Abb. 6.26 sind Fluoreszenz-Transienten von **F-Ad-F** in ACN bei Raum- ( $T = 295 \text{ K}$ ) und Tieftemperatur ( $T = 5 \text{ K}$ ) im Fluoreszenzmaximum bei  $\nu = 14500 \text{ cm}^{-1}$  dargestellt. Die Anregung erfolgt mit gepulstem Laserlicht der Wellenlänge  $\lambda_e = 532 \text{ nm} \Leftrightarrow \nu_e = 18791 \text{ cm}^{-1}$ . Die Pulse sind  $t_p \approx 0.122 \text{ ns}$

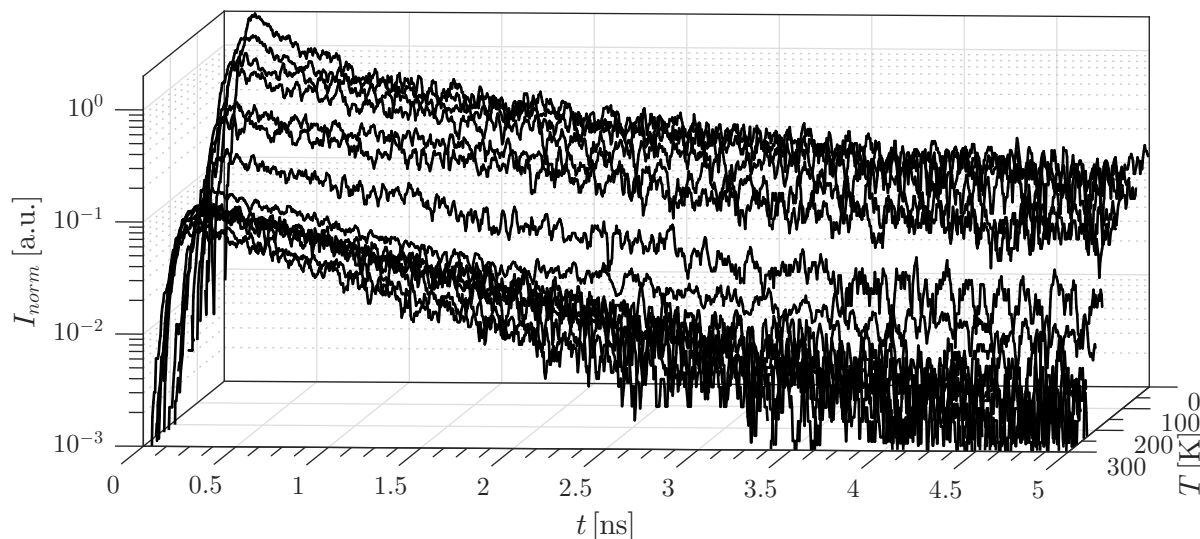


Abb. 6.25: Temperaturabhängige Fluoreszenzzerfälle bei  $\nu = 14500 \text{ cm}^{-1}$

lang. Allgemein ist das gemessene Signal eine Faltung aus Systemantwort und der von der Probe emittierten Fluoreszenz. Die gemessene Systemantwort muss daher bei der Anpassung einer Modellfunktion berücksichtigt werden [278]. Die Anpassung an die gemessenen Fluoreszenz-Zerfälle erfolgt durch eine Summe aus Exponentialfunktionen über der Zeit mit den Parametern  $a_i$  als Amplitude und  $\tau_i$  als Zerfallszeit.

$$x(t) = a_1 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_1}} + a_2 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_2}} \quad (6.4)$$

Zur Anpassung wird der Levenberg-Marquard-Algorithmus unter Berücksichtigung der Faltung mit der Systemantwort verwendet. Das Verfahren wird mathematisch im Detail in [396] beschrieben. Bei tiefen Temperaturen ( $T = 5 \text{ K}$ ) sind im TCSPC-Signal zwei Zerfallskanäle zu identifizieren. 27% der Fluoreszenzamplitude sind einem schnell abklingenden Kanal mit einer Zerfallszeit von  $\tau_1 = 0.168 \pm 0.023 \text{ ns}$  zuzuordnen. Der größere Signalanteil (63%) zerfällt mit  $\tau_2 = 1.839 \pm 0.096 \text{ ns}$ . Bei Raumtemperatur ( $T = 295 \text{ K}$ ) ist im TCSPC-Signal nur noch ein Zerfallskanal identifizierbar. Dieser besitzt eine Zerfallskonstante von  $\tau_2 = 0.712 \pm 0.042 \text{ ns}$ .

### Energieniveauschema

Auf Basis der Ergebnisse der Messungen an F-Ad-F in ACN folgt analog zu F-F, dass die  $C \rightarrow E$ -Photoreaktion nicht vom vibronischen Grundzustand des ersten angeregten elektronischen Niveau  $C_1$  aus stattfindet, sondern über einen höherenergetischen Zwischenzustand  $C_{1,pr}$ . Dieser liegt um  $\Delta E_{A,\nu} = 209.8 \pm 26.8 \text{ cm}^{-1}$  über dem elektronischen Niveau. Es existieren zwei Kanäle  $K_1$  und  $K_2$ , über die der Zustand  $C_1$  fluoreszierend entvölkert wird. Die Zerfallszeiten nehmen mit zunehmender Temperatur ab. Bei 5 K beträgt die Zerfallszeit des schnellen Kanals  $K_1$   $\tau_1 = 0.168 \pm 0.023 \text{ ns}$ . Die liegt bereits nahe an der Breite der Systemantwort von  $\tau_s = 0.122 \text{ ns}$ . Schnellere Zerfälle sind mit dem verwendeten Messsystem nicht zu identifizieren. Das Energieniveauschema entspricht somit dem Molekül F-F (Abb. 6.22).

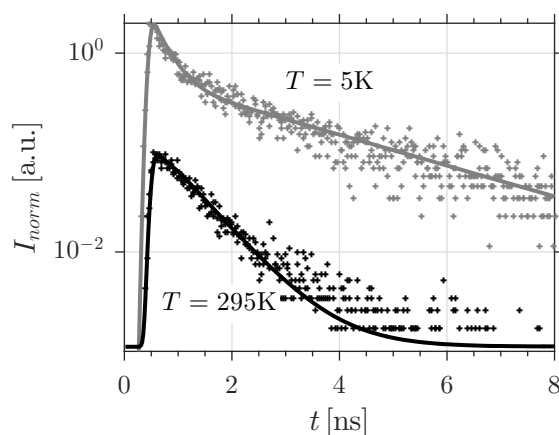


Abb. 6.26: Temperaturabhängige Fluoreszenzzerfälle bei  $\nu = 14\,500\text{ cm}^{-1}$

### 6.4.3 Fluoreszenzemission von BN-iF

Im Folgenden werden die Fluoreszenzeigenschaften von **BN-iF** näher charakterisiert. Hierzu wurde **BN-iF** mit einer Konzentration von  $c_{F/S} = 0.01\text{ mol L}^{-1}$  in Acetonitril (ACN) gelöst ist. In Abb. 6.30 ist das cw-Emissionsspektrum von **BN-iF** im C-Isomer bei Tief- (5 K) und Raumtemperatur (295 K) dargestellt. Aufgenommen wurden die Spektren in der TCSPC-Apperatur. Die Anregung erfolgt mit einem gepulsten frequenzverdoppelten Nd:YAG-Laser mit  $\lambda_{ex} = 532\text{ nm} \leftrightarrow \nu = 18\,791\text{ cm}^{-1}$ . Die Anregungsleistung beträgt  $P_{ex} = 1\text{ mW}$ .

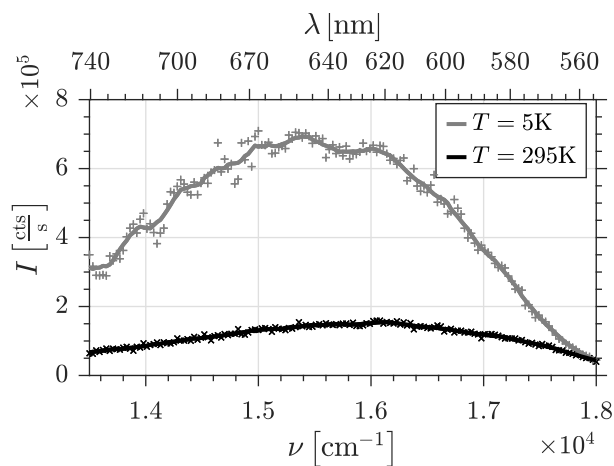


Abb. 6.27: Fluoreszenz von **BN-iF** gelöst in ACN

Nach [393] besitzt **BN-iF** gelöst in Toluol eine hohe Fluoreszenzquantenausbeute bei Raumtemperatur von  $\Phi_F \approx 1\%$ . Gemäß den Signalverhältnissen in Abb. 6.30 ist, bei gleicher Anregungsleistung, die Fluoreszenzintensität bei 5 K ungefähr das vierfache der Intensität bei 295 K.

### Temperaturabhängige Fluoreszenzintensität

Zum Nachweis, ob bei **BN-iF** die Photoreaktion direkt vom ersten angeregten elektronischen Niveau aus stattfindet, oder ob analog zu F-F eine zusätzliche Energiebarriere in Form einer Aktivierungsener-

gie überwunden werden muss, wurde die **BN-iF**-Probe in der TCSPC-Appearatur temperaturabhängig untersucht. Die ermittelten Fluoreszenzspektren für Temperaturen zwischen  $T = 5 \dots 295$  K sind in Abb. 6.28(a) dargestellt. Durch Integration der einzelnen Fluoreszenzspektren ergibt sich je Temperatur eine Summenintensität. Diese ist über  $T^{-1}$  in Abb. 6.28(b) aufgezeichnet. Anhand der Arrhenius-Darstellung lässt sich die Existenz einer Aktivierungsenergie der Photoreaktion bei **BN-iF** ableiten. Ab  $T^{-1} = 5.7 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ , das heißt ab einer Temperatur  $T = 175$  K fällt die Fluoreszenzintensität exponentiell ab, das heißt es existiert ein thermisch aktivierter Konkurrenzkanal zur Fluoreszenzemission. Die thermische Aktivierung deutet darauf hin, dass ein Schwingungszustand zur Reaktion notwendig ist, der unterhalb dieser Temperatur nicht existiert. Die Korrelation von Absorptionsänderung ( $C \rightarrow E$ -Schalten) und der Fluoreszenzänderung [1] untermauert den Schluss, dass die Photoreaktion den zur Fluoreszenz konkurrierenden Prozess darstellt.

Anhand der Anpassung mit

$$f(T) = a \cdot \exp\left(\frac{\Delta E_A}{k_B \cdot T}\right)$$

kann die Aktivierungsenergie direkt bestimmt werden. Es ergeben sich durch nichtlineare Regression von  $I_F$  über  $T^{-1}$  die Parameter  $a = 4.51 \pm 0.36 \times 10^5$  und  $\Delta E_A = 1.272 \pm 0.438 \times 10^{-20} \text{ J}$ . Dies entspricht umgerechnet in Wellenzahlen einer Aktivierungsenergie von  $\Delta E_{A,\nu} = 640.82 \pm 220.74 \text{ cm}^{-1}$ . In seiner Diplomarbeit ermittelt Eggersperger den exponentiellen Abfall der Fluoreszenzintensität bei **BN-iF** eingebettet in **PMMA** bereits ab  $T = 230$  K. Hieraus ergibt sich in **PMMA** eine Aktivierungsenergie von  $\Delta E_{A,\nu,PMMA} = 1000 \pm 370 \text{ cm}^{-1}$ . Weiter sind in der Polymermatrix alle Energieniveaus um  $\approx 200 \text{ cm}^{-1}$  aufgrund des Einflusses der polaren Umgebung verschoben.

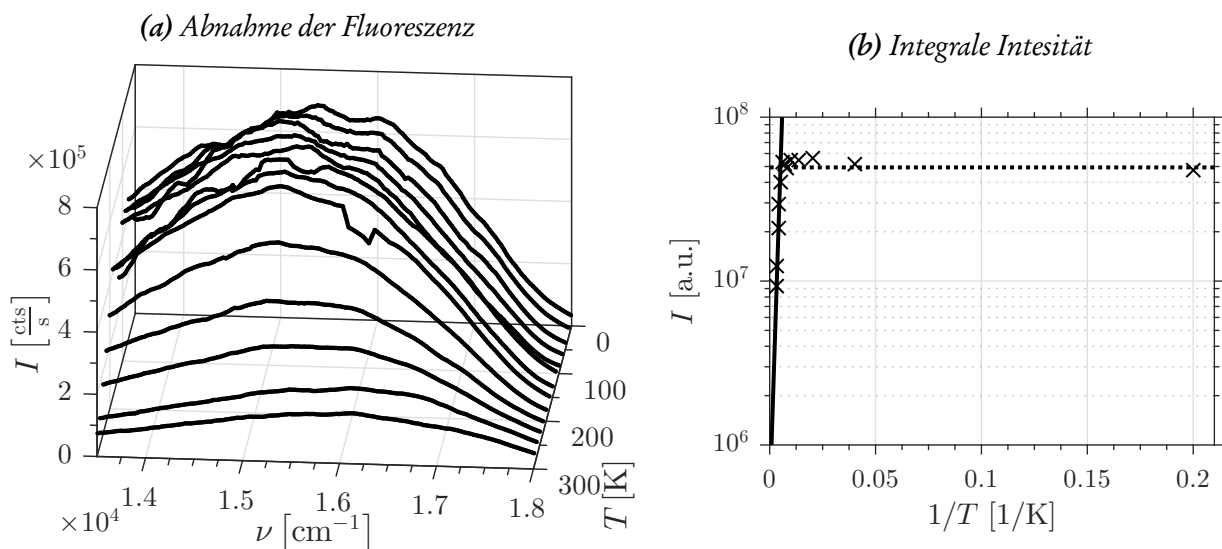


Abb. 6.28: Temperaturabhängige Fluoreszenz von **BN-iF** in ACN und Arrhenius-Darstellung.

## Energieniveauschema

Aufgrund des Vorhandenseins einer Aktivierungsenergie der Photoreaktion bei **BN-iF** ergibt sich das in Abb. 6.29 dargestellte Energieniveauschema. Die Fluoreszenzkomponente  $K_1$  relaxiert vom vibro-

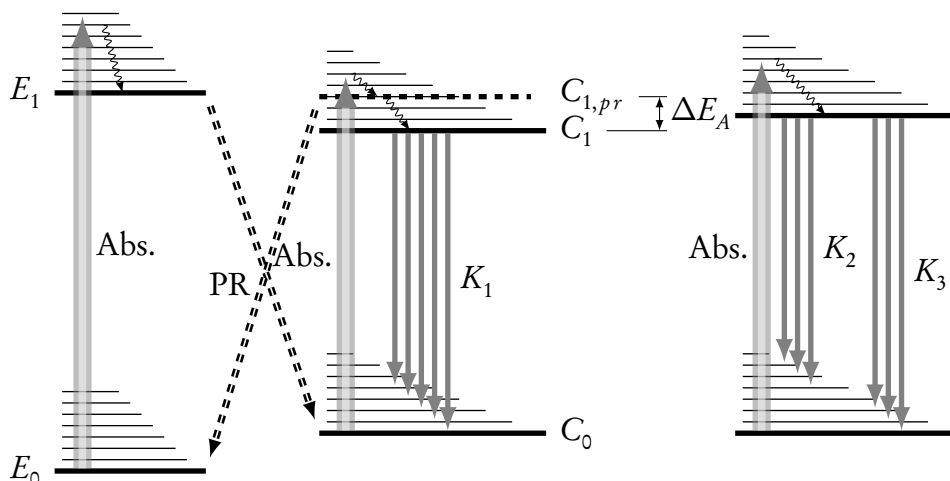


Abb. 6.29: Energieniveauschema von BN-iF [1]

nischen Grundzustand es ersten angeregten elektronischen Zustands  $C_1$ . Die Photoreaktion findet von einem um  $\Delta E_A$  nach oben verschobenen, höherenergetischen vibronischen Zustand  $C_{1,pr}$  aus statt. Die Aktivierungsenergie beträgt  $\Delta E_{A,v} = 640.82 \pm 220.74 \text{ cm}^{-1}$ .

Eine detaillierte Analyse der Energielaxation von BN-iF findet sich in der Diplomarbeit von M. Eggenesperger [1]. Hieraus ergeben sich zwei weitere Fluoreszenzkomponenten  $K_2$  und  $K_3$ . Diese sind jedoch unabhängig vom Schaltzustand des Fulgids. Die Fluoreszenzintensität von  $K_2$  entspricht in etwa der von  $K_1$ , wohingegen  $K_3$  um ein vielfaches schwächer emittiert. Vermutlich handelt es sich um Fluoreszenzkomponenten des Binaphthol-Substituenten.

#### 6.4.4 Fluoreszenzemission von F-DCP-F

In diesem Kapitel wird die Fluoreszenz von F-DCP-F charakterisiert. Hierzu wurde F-DCP-F mit einer Konzentration von  $c_{F/S} = 0.2 \text{ mol L}^{-1}$  in Acetonitril (ACN) gelöst. In Abb. 6.30 ist das cw-Emissionsspektrum von F-DCP-F im C-Isomer bei Tief- (5 K) und Raumtemperatur (295 K) dargestellt. Aufgenommen wurden die Spektren in der TCSPC-Apparatur. Angeregt wurde mit einem gepulsten frequenzverdoppelten Nd:YAG-Laser mit  $\lambda_{ex} = 532 \text{ nm} \leftrightarrow \nu = 18791 \text{ cm}^{-1}$  bei einer Anreizungsleistung von  $P_{ex} = 1 \text{ mW}$ .

Die Fluoreszenzintensität bei Raumtemperatur beträgt ein fünfzehntel der Intensität bei 5 K.

#### Temperaturabhängige Fluoreszenzintensität

Analog zu den bisher betrachteten Fulgiden wird durch Analyse der temperaturabhängigen Fluoreszenzintensität der Nachweis geführt, ob bei F-DCP-F eine Energiebarriere zur Initiierung der Photoreaktion überwunden werden muss. Die temperaturabhängigen Spektren wurden in der TCSPC-Apparatur aufgezeichnet (Abb. 6.31(a)). Ab 75 K fällt die Fluoreszenzintensität exponentiell ab. Die Existenz der Aktivierungsenergie lässt sich mit Hilfe der Arrhenius-Darstellung in Abb. 6.31(b) visu-

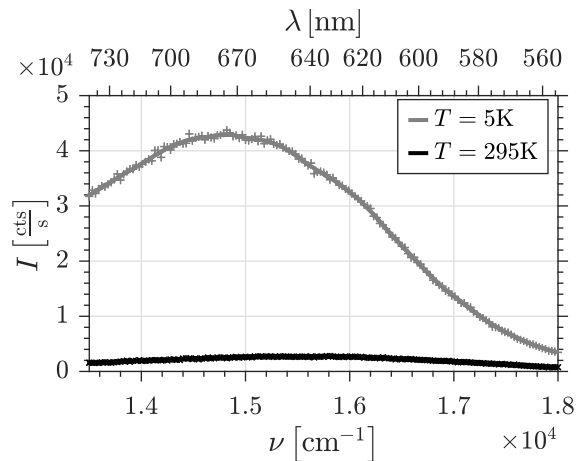


Abb. 6.30: Fluoreszenz von BN-iF gelöst in ACN

ell beurteilen. Analytisch ergibt sich durch Anpassung mit

$$f(T) = a \cdot \exp\left(\frac{\Delta E_A}{k_B \cdot T}\right)$$

die Modellfunktion. Durch nichtlineare Regression von  $I_F$  über  $T^{-1}$  ergeben sich die Modellparameter  $a = 141963 \pm 47170$  und  $\Delta E_A = 4.111 \pm 0.503 \times 10^{-21}$  J. Diese entsprechen umgerechnet in Wellenzahlen einer Aktivierungsenergie von  $\Delta E_{A,\nu} = 207.00 \pm 25.34$   $\text{cm}^{-1}$ .

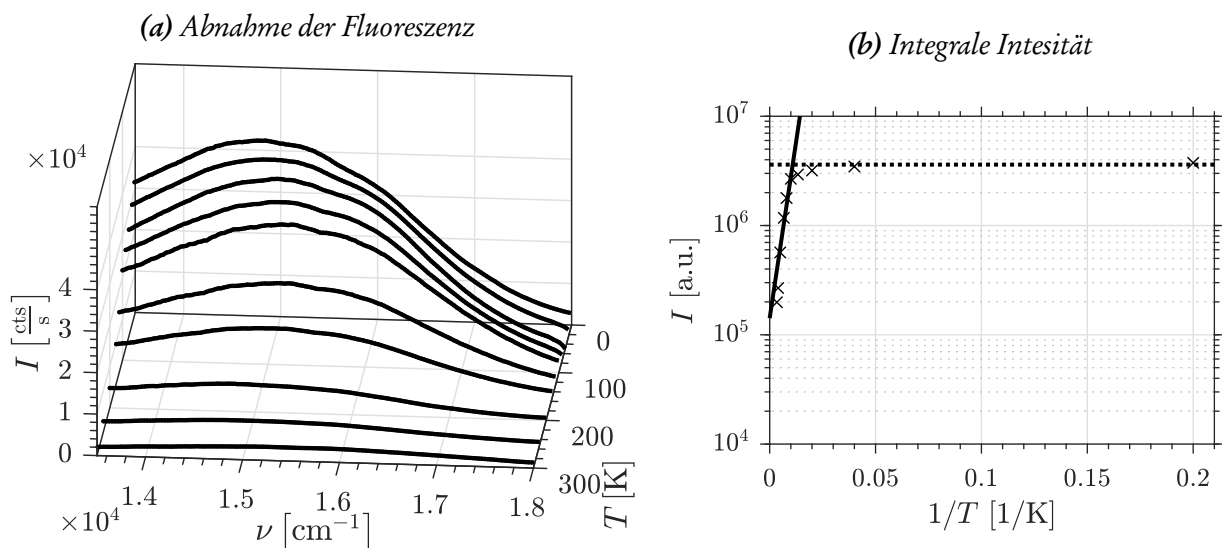


Abb. 6.31: Temperaturabhängige Fluoreszenz von F-DCP-F in ACN und Arrhenius-Darstellung.

Aufgrund des Vorhandenseins einer Aktivierungsenergie der Photoreaktion bei F-DCP-F ergibt sich das in Abb. 6.32 dargestellte Energieniveauschema. Die Fluoreszenzkomponente  $K_1$  relaxiert vom vibronischen Grundzustand des ersten angeregten elektronischen Zustands  $C_1$ . Die Photoreaktion findet von einem um  $\Delta E_A$  nach oben verschobenen, höherenergetischen vibronischen Zustand  $C_{1,pr}$  aus statt. Die Aktivierungsenergie beträgt  $\Delta E_{A,\nu} = 207.00 \pm 25.34$   $\text{cm}^{-1}$ .

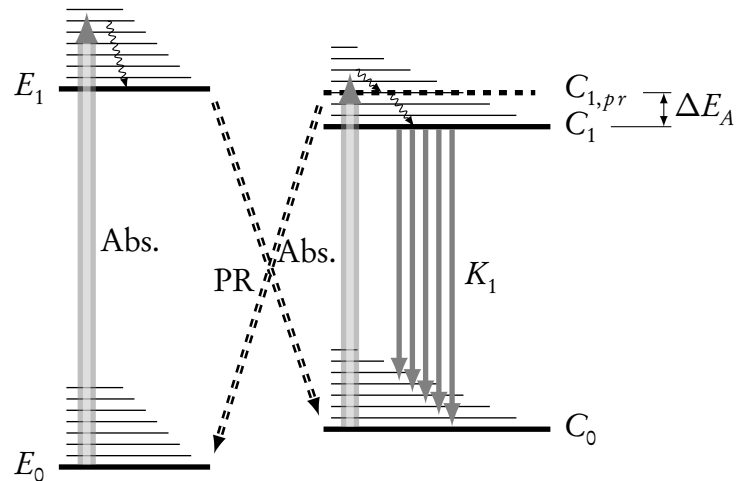


Abb. 6.32: Energieniveauschema von F-DCP-F

### 6.4.5 Fluoreszenzemission von Ph-T-F

In diesem Abschnitt wird die Fluoreszenzemission von **Ph-T-F** bei Raumtemperatur beschrieben. Dieses Fulgidmolekül wurde in unserer Arbeitsgruppe als Referenzmolekül für strukturierte Schichten verwendet. Mit **Ph-T-F** gelang es erstmals bei Raumtemperatur stabile Dot-Schichten herzustellen [13, 14]. **Ph-T-F** gehört zu den Fulgiden, bei denen über Jahre Fluoreszenz bei tiefen Temperaturen bekannt war, bei Raumtemperatur jedoch nicht beobachtet wurde [64]. Im Rahmen dieser Arbeit gelang der Nachweis der Fluoreszenz von **Ph-T-F** in amorphen Dots mit Hilfe höchstempfindlicher Konfokal-Mikroskopie. In diesem Rahmen entstanden auch die Fluoreszenzbilder in [1, 11, 12, 67]. Die schwache Fluoreszenz eines einzelnen **Ph-T-F**-Dots (S143 12nm) mit  $d = 400 \times 10^{-3} \mu\text{m}$  und einer Höhe von  $h = 87 \times 10^{-3} \text{nm}$  ist in Abb. 6.33 abgebildet. Die Messungen wurden im Konfokalmikroskop durchgeführt. Die Anregung erfolgt mit grünem Licht mit der Wellenlänge  $\lambda_{ex} = 514.3 \text{ nm} \leftrightarrow \nu = 19438 \text{ cm}^{-1}$  und einer Leistung von  $P_{ex} = 15 \mu\text{W}$ . Das Anregungslicht wird mit einem an die Laserwellenlänge angepassten „Notch“-Filter unterdrückt. Im Nachweis wird zur spektralen Auflösung das Spektrometer mit gekühlter CCD-Kamera verwendet. Die Integrationszeit für ein Spektrum beträgt  $t = 1 \text{ s}$ .

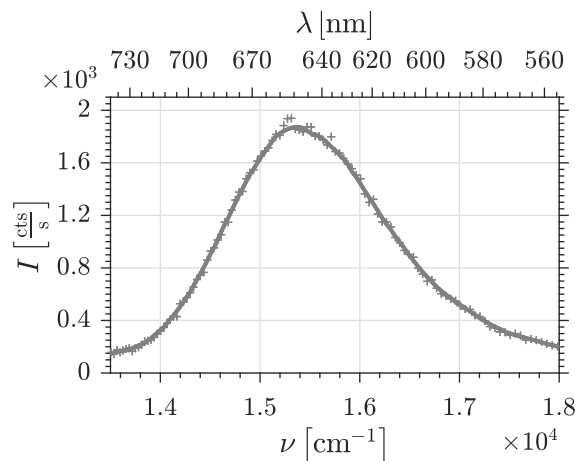


Abb. 6.33: Fluoreszenz eines Ph-T-F-Dots bei Raumtemperatur



Die maximale Fluoreszenzintensität im gemessenen Spektrum liegt bei  $\nu_{F,max} = 15\,353\text{ cm}^{-1}$ . Dies entspricht der Wellenlänge  $\lambda_{F,max} = 651\text{ nm}$ . Zu niedrigeren Energien hin fällt das Spektrum vom Maximum aus steil ab. Im Vergleich hierzu ist die höherenergetischen Flanke des Fluoreszenzspektrums eher flach.

Die Fluoreszenzintensität von **Ph-T-F** im Dot ist im Vergleich zu **BN-iF**, bei gleicher Strukturgröße und Anregungsleistung ungefähr 1 Größenordnung geringer. In [393] wird für **BN-iF** eine Fluoreszenzquantenausbeute von 1% angegeben. Bei **Ph-T-F** liegt die Quantenausbeute im Bereich von 0.8...1‰.

### Zeitliches Verhalten eines beleuchteten Einzeldots

Die Absorption im sichtbaren Wellenlängenbereich von **Ph-T-F** im C-Isomer korreliert mit der Schaltreaktion. Eine zeitlich abnehmende Absorption entspricht einer anteiligen Umschaltung ins E-Isomer. Aus der reduzierten Absorption folgt eine Reduktion der Fluoreszenzintensität. Die lineare Abhängigkeit der Fluoreszenz von der Absorption wird für **Ph-T-F** in Abs. 7.2.3 experimentell nachgewiesen. Das spektral-zeitliche Verhalten einer **Ph-T-F**-Nanostruktur ist in Abb. 6.34(a) dargestellt. An der Darstellung mit farbcodierterter Fluoreszenzintensität in Abb. 6.34(b) ist erkennbar, dass das Spektrum der Fluoreszenz unabhängig vom Anteil C- zu E-Isomer im Dot ist. Es gibt keine spektrale Verschiebung des Maximums der Fluoreszenz.

Abb. 6.34(b) wird der Zeitschnitt einer einzelnen Wellenlänge entnommen. In Abb. 6.34(c) ist das Zeitverhalten für das Fluoreszenzmaximum von **Ph-T-F** bei  $\nu_{F,max} = 15\,320\text{ cm}^{-1} \leftrightarrow \lambda_{F,max} = 652.5\text{ nm}$  dargestellt. Die Fluoreszenzänderung lässt sich mit einer biexponentiellen Modellfunktion anpassen:

$$I(t) = \sum_{i=1}^2 a_i \cdot \exp(-k_i \cdot t) + a_0$$

Hierbei gilt  $k_i = \frac{I_e}{A} \cdot \chi_i$  mit der Anregungsintensität  $I_e$ , der bestrahlten Fläche  $A$  und der Rate  $\chi_i$ . Die nichtlineare Anpassung liefert die Parameter Offset  $a_0 = 211.8 \pm 1.6\text{ cts s}^{-1}$ , Amplituden  $a_1 = 959.6 \pm 15.4\text{ cts s}^{-1}$  und  $a_2 = 395.7 \pm 16.4\text{ cts s}^{-1}$  sowie die Änderungsraten  $k_1 = 0.2036 \pm 0.0047\text{ s}^{-1}$  und  $k_2 = 0.0445 \pm 0.0017\text{ s}^{-1}$ . Diese Raten entsprechen unter Berücksichtigung der Anregungsleistungen den Raten in Abs. 7.2.3. Die Existenz zweier Raten deutet auf das Vorhandensein zweier Zerfallskanäle hin. Die Amplituden der Kanäle schnell zu langsam verhalten sich 5 : 2. Diese sind jedoch spektral nicht zu unterscheiden. Dieses Verhalten tritt jedoch nur bei Dots und nicht in Lösung auf. Aufgrund der dichten Packung der Fulgidmoleküle im amorphen Dot wird der zweite Relaxationsprozess durch die Sterik der Schaltreaktion begründet. Die Moleküle ändern bei der Photoreaktion ihre Geometrie. Die dicht gepackten Moleküle behindern sich hierbei gegenseitig. Die Photoreaktion wird relativ zur Fluoreszenz reduziert und somit schalten zeitlich weniger Moleküle ins E-Isomer.

### Energieniveauschema

Im Folgenden wird das Energieniveauschema von **Ph-T-F** entwickelt. In [62] wird von einer Energiebarriere der Photoreaktion von **Ph-T-F** von  $\Delta E_A = 370\text{ cm}^{-1}$  berichtet. Daher startet die Photoreaktion

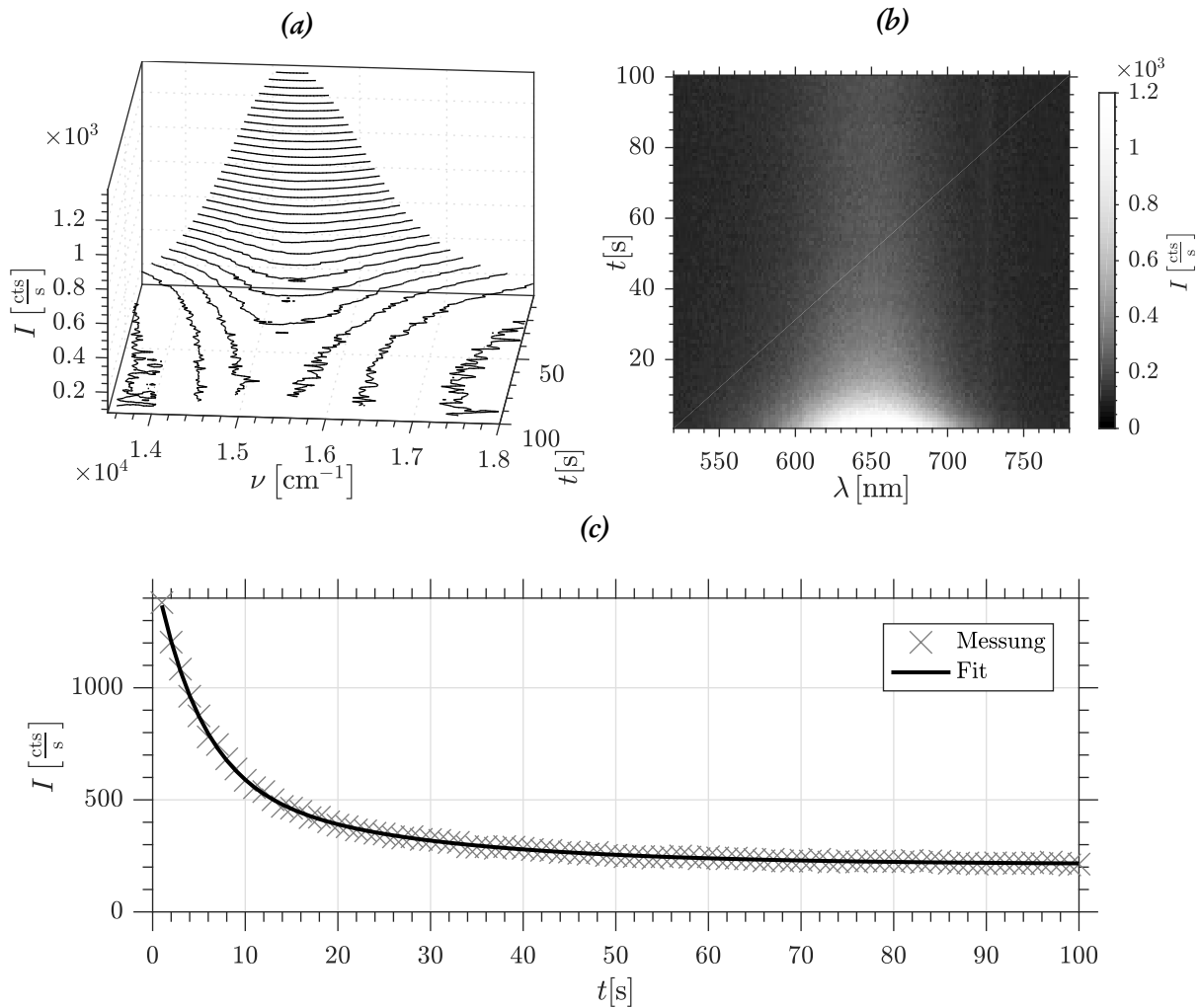


Abb. 6.34: Zeitliche Veränderung der Fluoreszenz eines Ph-T-F-Dots.

nicht vom Grundzustand des ersten elektronischen Niveaus, sondern aus einem um  $\Delta E_A$  höheren vibronischen Schwingungszustand. Die Fluoreszenzkomponente  $K_1$  relaxiert vom vibronischen Grundzustand es ersten angeregten elektronischen Zustands  $C_1$ . Es existiert eine zweite Fluoreszenzkomponente  $K_2$ , die spektral  $K_1$  entspricht. Diese ist jedoch aufgrund der dichten Packung im amorphen Dot in ihrer Reaktion sterisch behindert. Die Photoreaktion wird daher relativ zur Fluoreszenz reduziert.  $K_2$  wird daher auch als  $K_1^*$  bezeichnet.  $K_1^*$  tritt nur in amorphen Dots auf.

## 6.5 Herstellung der Proben

In unserer Arbeitsgruppe am 3. Physikalischen Institut der Universität Stuttgart wurde ein Speicherkonzept entwickelt, das Informationen in optisch schaltbaren Punktstrukturen ablegt (Abs. 2.4).

Der Prozess zur Herstellung der Dot-Strukturen basiert auf einem Selbstorganisationsmechanismus der amorphen photochromen Dünnschicht der Substanz. Die Fulgid-Moleküle werden bei Flüssig-Helium-Temperatur im Ultrahochvakuum deckend auf den Probenträger aufgedampft und in einem

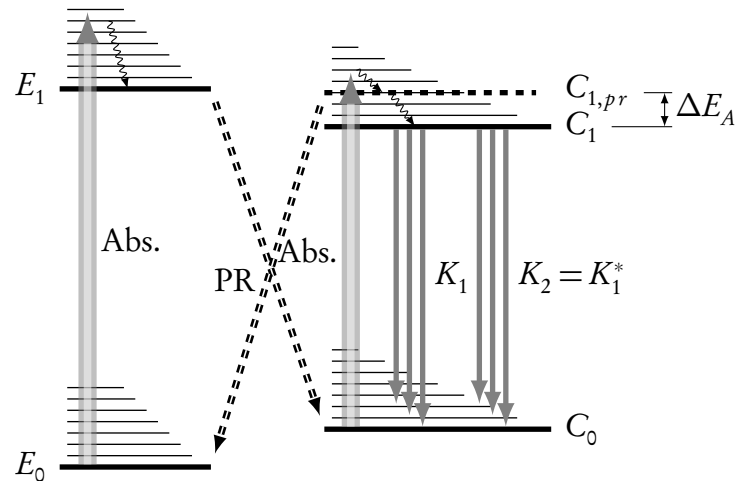
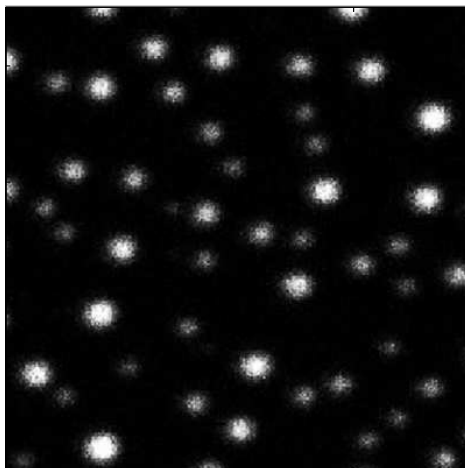


Abb. 6.35: Energieniveauschema von Ph-T-F

aufwändigen Prozess auf Raumtemperatur und Normaldruck überführt [13–15]. In diesem Prozess wird die Selbstorganisation durch Entnetzung thermisch aktiviert [11]. Es bilden sich bei Erwärmen auf Raumtemperatur amorphe Dots auf dem Probenträger aus. Auf ebenen Probenoberflächen sind diese unregelmäßig verteilt und unterschiedlich groß. Als Substrat wurden Plättchen aus Quarzglas eingesetzt (Suprasil I,  $9 \times 9 \times 0.2\text{mm}$ ). Die Verwendung von Quarzglas ermöglicht die Untersuchung der Proben mit Licht im sichtbaren bzw. nahen ultravioletten Wellenlängenbereich. Es ergeben sich strukturierte Schichten mit Dots in unterschiedlichen Größen und unregelmäßiger Anordnung [10, 11, 14, 15, 75]. Ein Beispiel ist in Abb. 6.36(a) dargestellt.

(a) Ebenes Substrat



(b) Strukturiertes Substrat

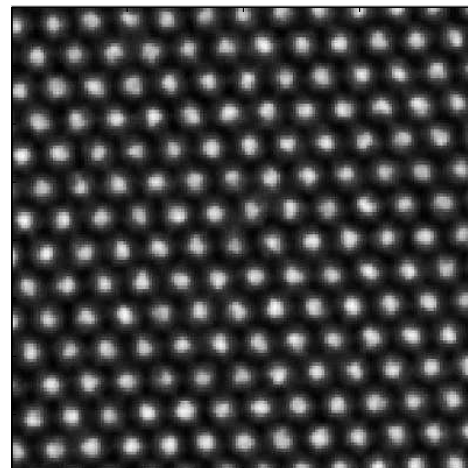


Abb. 6.36: Dargestellt sind konfokale Fluoreszenzaufnahmen zweier Fulgid-Proben auf unterschiedlichen Substrattypen. Abb. 6.36(a) zeigt unregelmäßige Dot-Strukturen auf ebenem Substrat. In Abb. 6.36(b) wird die regelmäßige Anordnung und Größe durch Verwendung von strukturiertem Substrat erreicht.

Regelmäßige, kleine und dicht gepackte Dot-Strukturen können durch die Verwendung topographisch strukturierter Substrate hergestellt werden [9–11] (vgl. Tbl. 6.4). Hierzu wurden auf Quarzglas (Fused

(a) Lochmuster Typ 1.1    (b) Pfostenmuster Typ 2.1    (c) Trogmuster Typ 3.1    (d) Grabenmuster Typ 4.1

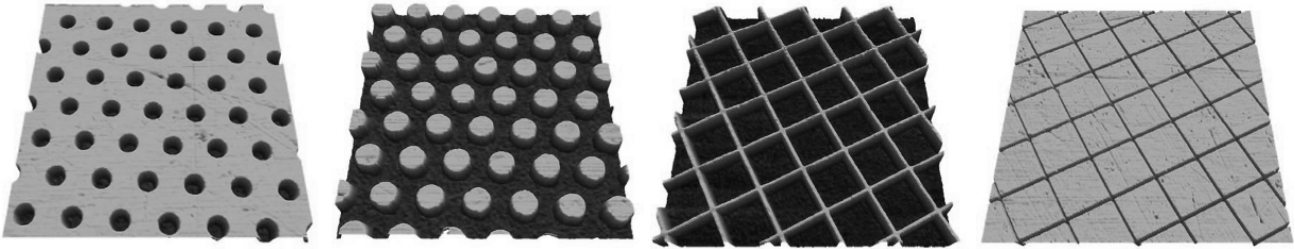


Abb. 6.37: AFM-Aufnahmen der Muster der strukturierten Substrate [11]. Die Nummern entsprechen Tbl. 6.4.

Silica, 9 mm × 9 mm × 0.2 mm) durch Elektronenstrahlolithographie<sup>9</sup> neun verschiedene Strukturbereiche hergestellt. Die Strukturgrößen und Abstände sind in Tbl. 6.4 aufgelistet. Jeder dieser Strukturbereiche liegt sowohl als Positiv- als auch Negativmuster auf der Probe vor. In Abb. 6.37 sind die vier verschiedenen Strukturen als AFM-Bild dargestellt. Weitere Details zu den verwendeten Substraten finden sich in der Diplomarbeit von D. Sauer [10] und der Dissertation von S. Rath [11].

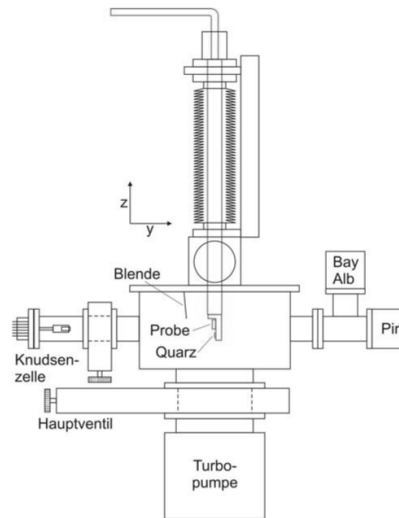
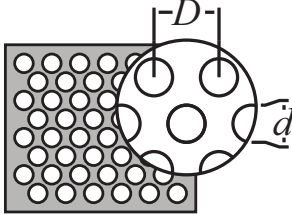
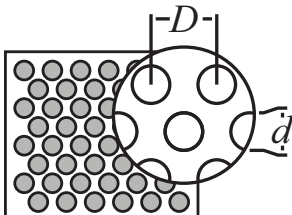
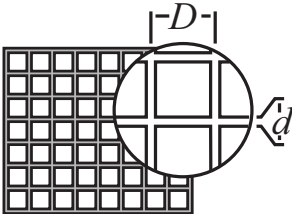
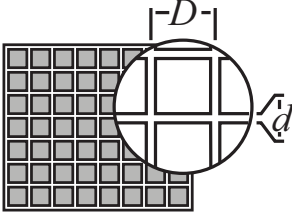


Abb. 6.38: Schematische Darstellung der Ultrahochvakuumapparatur zur Herstellung der strukturierten Dot-Schichten aus [11]. Das System besteht aus einer Vakuumkammer mit Pumpe und Druckmessgeräten, einem Helium-Durchfluss-Kryostat mit Probenhalter, einer Knudsen-Zelle zum Verdampfen des Fulgids und einem System zum definierten Fluten der Kammer mit Stickstoff. Verschiedene Fenster und ein Mikroskop ermöglichen die insitu-Beobachtung der Probe.

Die zur Probenherstellung verwendete Apparatur ist in Abb. 6.38 dargestellt und basiert auf einem Aufbau von M. Leonhardt [310]. Sie wurde von S. Rath im Rahmen seiner Promotion umgebaut, erweitert und automatisiert [11]. Eine detaillierte Untersuchung und Erklärung des Entnetzungsprozesses und der Strukturbildung findet sich in der Dissertation von S. Rath [11].

Die in dieser Arbeit verwendeten Proben zur Untersuchung des Speicherkonzepts wurden auf strukturierten Substraten hergestellt. Insbesondere die Strukturbereiche vom Typ 1 wurden hierfür genauer analysiert.

<sup>9</sup>X-Lith GmbH, Ulm

Löcher (negativ)		Typ	Durchmesser $d$	Periode $D$	Tiefe $h_{aetz}$
	1.1	420 nm	800 nm	68 nm	
	1.2	198 nm	400 nm	68 nm	
	1.3	85 nm	200 nm	52 nm	
	1.4	40 nm	100 nm	$\geq 15$ nm	
Typ 2 Pfosten (positiv)		Typ	Durchmesser $d$	Periode $D$	Tiefe $h_{aetz}$
	2.1	370 nm	800 nm	72 nm	
	2.2	180 nm	400 nm	71 nm	
	2.3	100 nm	200 nm	60 nm	
Tröge (positiv)		Typ	Breite $d$	Periode $D$	Tiefe $h_{aetz}$
	3.1	100 nm	1700 nm	78 nm	
	3.2	75 nm	900 nm	78 nm	
	3.3	45 nm	450 nm	76 nm	
	3.4	40 nm	250 nm	71 nm	
	3.5	40 nm	150 nm	59 nm	
Gräben (negativ)		Typ	Breite $d$	Periode $D$	Tiefe $h_{aetz}$
	4.1	150 nm	1700 nm	78 nm	
	4.2	150 nm	900 nm	78 nm	
	4.3	75 nm	450 nm	76 nm	
	4.4	75 nm	250 nm	71 nm	
	4.5	50 nm	150 nm	59 nm	

Tab. 6.4: Strukturgrößen und Periodizität der verwendeten vorstrukturierten Substrate. Die dunkel dargestellten Bereiche sind erhaben, die hell dargestellten vertieft.

Die Tiefe der Löcher mit  $d = 40$  nm beträgt nominell  $h_{aetz} = 50$  nm. Dies ist aber aufgrund der Spitzengeometrie im AFM nicht messbar.



# Kapitel 7

## Experimente und Ergebnisse

In diesem Kapitel werden Experimente und Ergebnisse rund um die Fragestellung hochdichter optischer Speicher mit nanostrukturierten Fulgidschichten dargestellt, erläutert und ausgewertet.

### 7.1 Auflösungsvermögen und Empfindlichkeit

Um kleine Strukturen, insbesondere hochdicht gepackte Fulgid-Nanostrukturen erfolgreich als Speichermedium einsetzen zu können, müssen diese einzeln adressierbar sein. Die Information muss aus einzelnen Strukturen gelesen werden, beziehungsweise in einzelne geschrieben werden können. Hierzu ist es zwingend notwendig, dass die Strukturen individuell angesprochen und detektiert werden können. Zum Einen topographisch zur Strukturerkennung, zum Anderen optisch zur Gewinnung der jeweiligen Information aus der Struktur. Im Spannungsfeld stehen hier die notwendige hohe Ortsauflösung und Empfindlichkeit, da die untersuchten Fulgid-Dots dicht gepackt angeordnet sind und nur eine geringe Fluoreszenzemission zeigen. Diese Eigenschaften werden in diesem Abschnitt experimentell für das in dieser Arbeit aufgebaute Mikroskopiesystem bestätigt.

#### 7.1.1 Auflösungsvermögen im konfokalen Mikroskop

Das optische Auflösungsvermögen des aufgebauten Mikroskopiesystems in der Betriebsart als konfokales Mikroskop wird in diesem Abschnitt bestimmt und ausgewertet. Hierzu werden fluoreszierende Strukturen bekannter Größe vermessen. Die Referenzprobe besteht aus Latex-Kugeln mit einem Durchmesser von  $d_s = 0.086 \mu\text{m}$ . Diese sind mit dem Fluoreszenz-Farbstoff Rhodamin 6G gefüllt (R6G-Latex-Kugeln). Die Kugeln werden verdünnt in Wasser gelöst durch Schleuderbeschichtung auf ein mit PVA beschichtetes Quarzglas-Substrat aufgebracht. PVA<sup>1</sup> wirkt hier als Haftvermittler. Die Probe eignet sich aufgrund der definierten Kugeldurchmesser und der Fluoreszenzemission sowohl als Referenzprobe für die Strukturauflösung im Konfokalmikroskop als auch als Referenz für die Topographieauflösung im Rasterkraftmikroskop.

<sup>1</sup>PVA = Polyvinylalkohol. Wiederholeinheit:  $[\text{C}_2\text{H}_4\text{O}]_n$

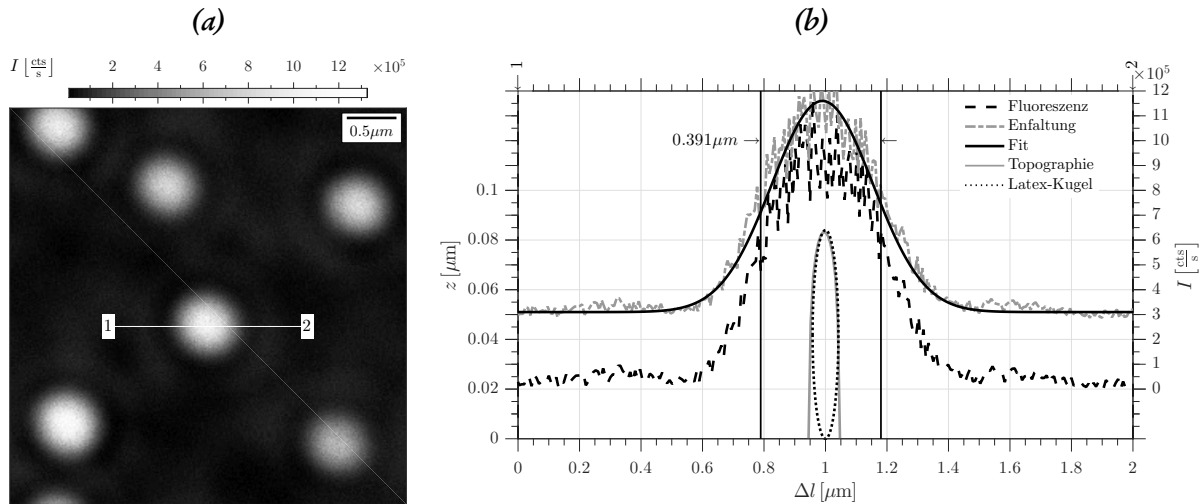


Abb. 7.1: Auflösungsvermögen des Konfokalmikroskops.

### Auflösung in der Rasterebene

Als laterales Auflösungsvermögen ist als Durchmesser der Airy-Scheibe bei einer Punkt-Abbildung definiert. Diese ist nach [399] definiert als Funktion der Anregungswellenlänge  $\lambda_e$  und der numerischen Apertur NA des Objektivs:

$$D_{a,theo} = \frac{0.51 \cdot \lambda_e}{NA} = \frac{0.51 \cdot 532 \text{ nm}}{0.7} = 0.388 \mu\text{m}. \quad (7.1)$$

Die Zahlenwerte entsprechen der in dieser Arbeit vorwiegend verwendeten Konfiguration, das heißt die Anregung erfolgt mit grünem Licht  $\lambda_e = 532 \text{ nm}$  und dem  $50\times$  Luftobjektiv mit  $NA = 0.7$ . Der berechnete Wert ist die Halbwertsbreite (FWHM) der elektromagnetischen Feldverteilung im Fokus.

Das konfokale Fluoreszenz Bild der Latex-Kugel-Referenzprobe ist in Abb. 7.1(a) dargestellt. Vermessen wurde eine Fläche von  $4 \mu\text{m} \times 4 \mu\text{m}$  mit  $250 \text{ px} \times 250 \text{ px}$  bei einer Anregung von  $10 \mu\text{W}$ . Die Integrationsdauer pro Punkt war  $5 \text{ ms}$ . Im Messbereich befinden sich 6 fluoreszierende Latex-Kugeln. Der Schnitt entlang der Linie von ① nach ② in Abb. 7.1(b) dargestellt. Das gemessene Fluoreszenzsignal ist eine Faltung zwischen der Geometrie der Latex-Kugel und der Feldverteilung im Fokus.

Die Faltungsoperation ist mathematisch eine injektive Transformation [400].

$$h(t) = (f \otimes g)(t) = \int_{-\infty}^{\infty} f(\tau)g(t-\tau) \cdot d\tau = \int_{-\infty}^{\infty} f(t-\tau)g(\tau) \cdot d\tau \quad (7.2)$$

Im Fourier-Raum entspricht die Faltung einer punktwweisen Multiplikation der einzelnen Funktionen [401]:

$$\mathcal{F}(h) = \mathcal{F}(f \otimes g) = \mathcal{F}(f) \cdot \mathcal{F}(g) \quad (7.3)$$

Die Inverse der Faltungsoperation existiert im Allgemeinen nicht, da bei der Transformation Informationen verloren gehen. Die Entfaltung kann jedoch näherungsweise berechnet werden [402, 403]. Gängige Algorithmen in der Signal- und Bildverarbeitung sind nach [404] die Entfaltung mit Wiener-Filtern [405, 406] und das Verfahren nach Richardson-Lucy [407–409]. Letzteres ist in Kombination



mit einem parametrischen Schätzverfahren [410] in der Bildverarbeitungsbibliothek von MATLAB implementiert. Die dargestellte Entfaltung erfolgt durch „Blinde Entfaltung“ [411, 412]. Die Vorgehensweise entspricht der in [413] berichteten Methode.

Die inverse Faltung der Latex-Kugel und des gemessenen Fluoreszenzsignals liefert die eigentliche Form und Feldverteilung des konfokalen Fokus. Der zurückgewonnene Schnitt durch den Fokus ist als strichpunktiertes graues Signal in Abb. 7.1(b) dargestellt. Dies lässt sich durch eine Gauss-Kurve

$$I_f(\Delta l) = I_1 \exp\left(-\left(\frac{\Delta l - \mu}{s}\right)^2\right) + I_0 \quad (7.4)$$

anpassen. Hierbei ergibt sich  $I_f = 8.513 \times 10^5 \text{ ctss}^{-1}$ ,  $I_0 = 1.012 \times 10^4 \text{ ctss}^{-1}$ ,  $\mu = 0.991 \mu\text{m}$  und die Breite  $s = 0.2352 \mu\text{m}^{-1}$ . Die Halbwertsbreite dieser Anpassung entspricht dem Durchmesser der Airy-Scheibe in der konfokalen Abbildung. Dieser beträgt gemessen  $D_{a, \text{mess}} = 0.391 \mu\text{m}$  und liegt damit sehr nahe am theoretischen Wert von  $D_{a, \text{theo}} = 0.388 \mu\text{m}$ . Damit lassen sich im konfokalen Betriebsmodus des Mikroskops Strukturabstände  $\leq 0.391 \mu\text{m}$  auflösen.

### axiale Auflösung

Die axiale Auflösung (Tiefenauflösung) kann nach Born und Wolf [399] berechnet werden. Aufgrund des verwendeten Blendendurchmessers von  $D_p = 20 \mu\text{m} \leq D_{\text{airy}}$  gilt für die Halbwertsbreite der Intensität im Fokus:

$$D_{ax} = \frac{0.88 \cdot \lambda_f}{n - \sqrt{n^2 - \text{NA}^2}} = 1.693 \mu\text{m}. \quad (7.5)$$

Hierbei ist  $n = 1$  der Brechungsindex der Luft und  $\lambda_f = 550 \text{ nm}$  dem Fluoreszenzmaximum von Rhodamin 6G. Die Tiefenauflösung von  $D_{ax} = 1.693 \mu\text{m}$  ist so groß, dass sowohl die Referenzprobe als auch alle Fulgid-Proben nur quasi-2D aufgelöst werden können. Schnitte sind in dieser Konfiguration nicht möglich. Durch die Wahl anderer Objektive mit höherer NA wäre dies theoretisch möglich. Jedoch reduziert sich dann der Arbeitsabstand des Objektivs und es können insbesondere die Fulgid-Proben auf strukturiertem Substrat nicht mehr in Durchsicht simultan mit dem Rasterkraftmikroskop untersucht werden.

### 7.1.2 Empfindlichkeit im konfokalen Mikroskop

Der Nachweis, dass die Empfindlichkeit des Mikroskopiesystems ausreicht schwach fluoreszierende Fulgid-Strukturen zu detektieren wird anhand einer strukturierten **Ph-T-F-Dot**-Probe (S56) erbracht. Auf dieser Probe befinden sich unregelmäßig angeordnete Nanostruktur. Vor der Untersuchung werden die Fulgid-Dots der Probe durch vollflächige Beleuchtung mit UV-Licht ins photostationäre Gleichgewicht von C- und E-Isomer gebracht und im Anschluss solange mit sichtbarem Licht beleuchtet, bis die Absorption bei 550 nm auf ein Viertel der ursprünglichen Absorption abgesunken ist.

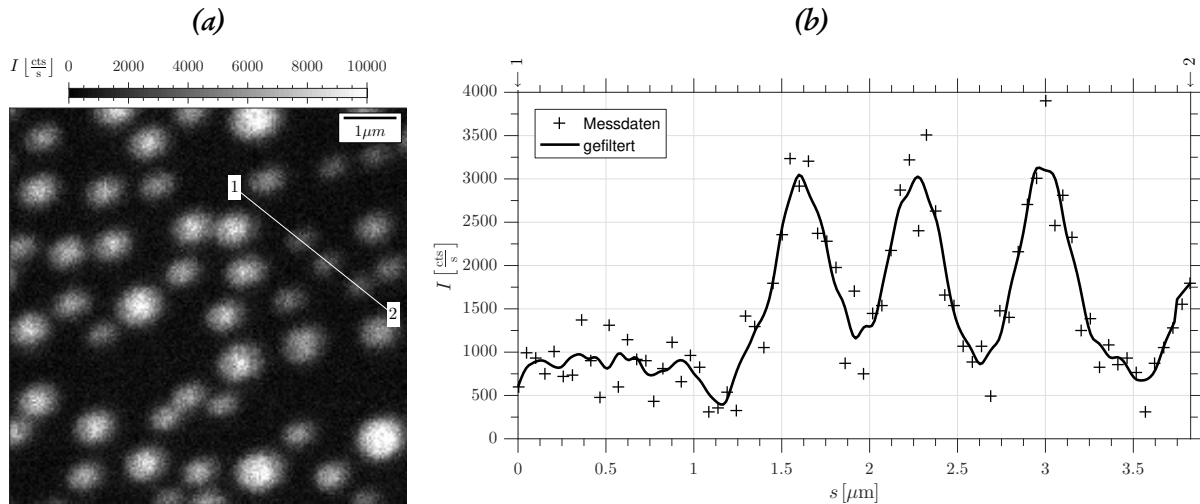


Abb. 7.2: Konfokaler Nachweis schwach leuchtender Fulgid-Proben.

Die Anregung im Konfokalmikroskop erfolgt mit grünem Laserlicht  $\lambda_e = 514.3 \text{ nm}$  bei einer Leistung von  $P_e = 1 \mu\text{W}$ . Das Anregungslicht wird im Nachweisstrahlengang durch einen Bandstop-Filter („Notch 514“) unterdrückt.

Das  $7.5 \mu\text{m} \times 7.5 \mu\text{m}$  große konfokale Abbild der Probe ist in Abb. 7.2(a) dargestellt. Es sind eine Vielzahl unterschiedlich großer und unterschiedlich stark fluoreszierender Dot-Strukturen erkennbar. Die Linie von ① nach ② schneidet drei schwach leuchtende Nanostrukturen. Der Schnitt ist in Abb. 7.2(b) dargestellt. Zur leichteren Erkennbarkeit der Strukturen ist sowohl das Fluoreszenzsignal, als auch das Signal mit einem gleitenden Mittelwertfilter geglättet abgebildet. Die optischen Bilder der Dots haben eine Halbwertsbreite von  $0.41 \mu\text{m}$  und liegen so nahe dem Auflösungsvermögen des konfokalen Mikroskops (vgl. Abs. 7.1.1). Der Kontrast beträgt

$$\Gamma = \frac{\bar{I}_{\text{Dot}}}{\bar{I}_{\text{Untergrund}}} = \frac{3047 \text{ cts s}^{-1}}{903 \text{ cts s}^{-1}} = 3.37 \quad (7.6)$$

mit  $\bar{I}_{\text{Dot}}$  der gemittelten maximalen Fluoreszenzintensität der Dots, sowie dem gemittelten Untergrundsignal  $\bar{I}_{\text{Untergrund}}$ . Die Standardabweichung des Signals im Untergrundbereich ( $s \in [0 \dots 1 \mu\text{m}]$ ) beträgt  $\sigma = 247.2 \text{ cts s}^{-1}$ . Der Signalhub der Nanostrukturen beträgt  $\Delta I = 2144 \text{ cts s}^{-1} \geq 1483 \text{ cts s}^{-1} = 6 \cdot \sigma$  und ist damit statistisch größer als die natürliche Streuung. Die Strukturen lassen sich somit statistisch sicher detektieren.

### 7.1.3 Topographie und Strukturauflösung des Rasterkraftmikroskop (AFM)

Die Charakterisierung des aufgebauten Rasterkraftmikroskop wird im Folgenden beschrieben. Die Leistungsfähigkeit und Auflösungsgrenzen des Systems werden aufgezeigt.

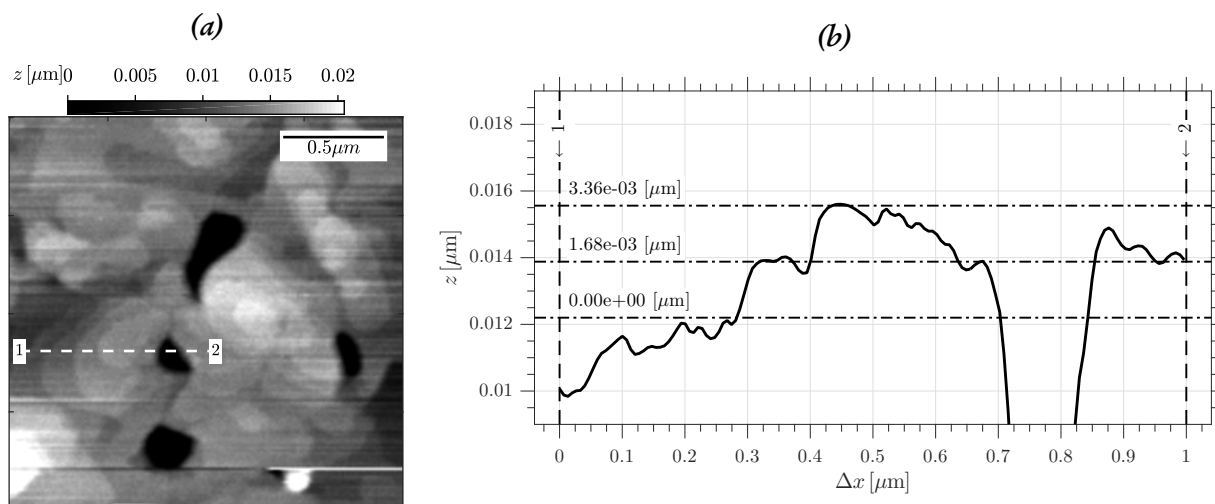


Abb. 7.3: Topographie und Höhenprofil einer DIP-Dünnschicht auf Quarz.

### Topographieauflösung

Zur Bestimmung der Höhengauflösung wurden dünne strukturierte Schichten aus Diindenoperylen (DIP) auf Quarzglas verwendet. Diese besitzen Strukturen mit definierten Höhenunterschieden (vgl. Abs. 5.2).

Die Topographie ist in Abb. 7.3(a) dargestellt. Die Höhe einer Terrassenstufe im Linienschnitt in Abb. 7.3(b) entspricht entspricht einer Moleküllage. Aus Röntgenanalysen ist der Ebenenabstand der Moleküle  $d = 1.65 \times 10^{-3} \mu\text{m}$  bekannt [308].

Im Linienschnitt der Topographiemessung Abb. 7.3(b) sind zwei Terrassenstufen gekennzeichnet. Der im AFM gemessene Ebenenabstand beträgt  $\Delta h = 1.68 \pm 0.08 \times 10^{-3} \mu\text{m}$  und liegt damit im Mittel  $0.03 \times 10^{-3} \mu\text{m}$  höher als die Referenz aus der Literatur. Diese Abweichung liegt damit nahe an der theoretischen Auflösung des elektronischen Messsystems<sup>2</sup>. Die Messungen bestätigen die sehr hohe Empfindlichkeit des Rasterkraftmikroskop in z-Richtung. Der Höhenunterschied einzelner Moleküllagen kann aufgelöst werden.

### Strukturauflösung

Zur Bestimmung der Strukturauflösung und Korrelation von Rasterkraftmikroskopie und Konfokalmikroskopie im aufgebauten System wurde eine Referenzprobe mit Farbstoff gefüllten Latex-Kugeln bekannten Durchmessers verwendet. Diese entspricht der in Abs. 7.1.1 verwendeten Referenz. Die Kugeln haben den Durchmesser  $d = 0.086 \mu\text{m}$  und sind gefüllt mit Rhodamin 6G als Fluoreszenzfarbstoff. Die Probe eignet sich daher als Referenz für die Strukturauflösung im AFM als auch zur Detektion der Fluoreszenzemission im Konfokalmikroskop.

Die Strukturauflösung des Systems hängt unmittelbar von der Abmessung und Form der verwendeten AFM-Spitze ab. Daher wurde eine geätzte, unbeschichtete Glasfaser als Spitze verwendet.

<sup>2</sup>Elektrische Auflösung z-Achse bei reduziertem Messbereich  $\hat{z}_{mess} = 0 \dots 1 \mu\text{m}$ :  $\Delta z_{min} = 1 \mu\text{m} / 15 \text{ Bit} = 3.05 \times 10^{-5} \mu\text{m}$ . Rauschen der Messkarte:  $\pm 1 \text{ Bit}$ .

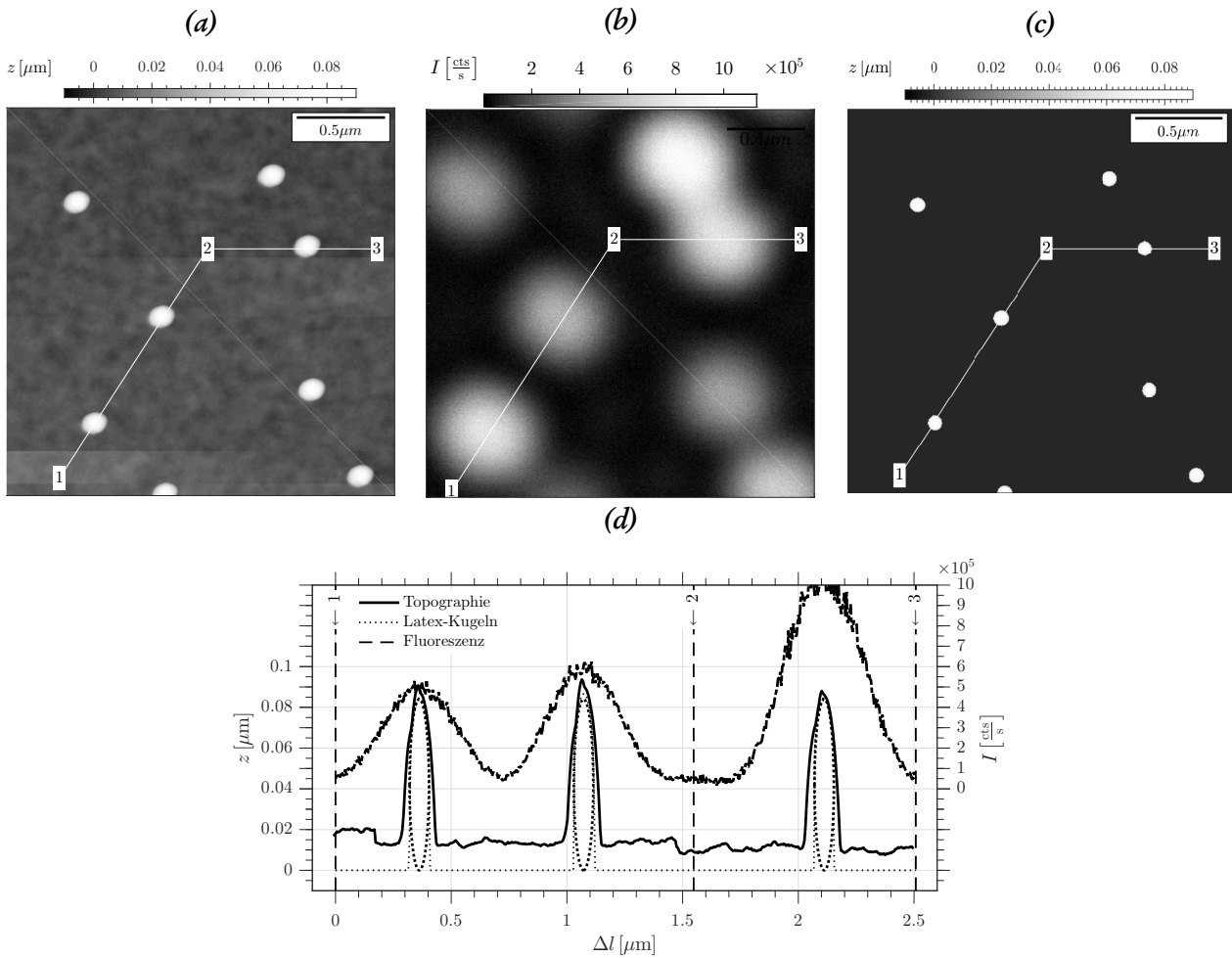


Abb. 7.4: Topographie (a), konfokale Fluoreszenz (b) und ermittelte Position (c) der R6G-Latex-Kugeln auf Quarzglas.

Kugel Nr.	1	2	3	4	5	6	7	(8)
Höhe $h$ [ $10^{-3} \mu\text{m}$ ]	86	84	83.9	86	88.7	87.2	84.7	83.4
Pos $x_i$ [ $\mu\text{m}$ ]	0.467	0.498	0.190	1.799	1.318	1.697	0.692	1.292
Pos $y_i$ [ $\mu\text{m}$ ]	4.400	3.598	4.890	3.347	3.999	4.599	3.192	4.991
Breite(X) $b_x$ [ $10^{-3} \mu\text{m}$ ]	116	114	117	115	113	112	121	111
Breite(Y) $b_y$ [ $10^{-3} \mu\text{m}$ ]	103	99	102	96	93	93	98	59
Breite Mittel $\bar{b}_{xy}$ [ $10^{-3} \mu\text{m}$ ]	109	106	110	106	103	102	110	85
Mittlere Höhe $\bar{h}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$85.8 \pm 1.8 \times 10^{-3} \mu\text{m}$			Mittlere Breite $\bar{b}$ [ $\mu\text{m}$ ]			$106.6 \pm 3.2 \times 10^{-3} \mu\text{m}$	

Tab. 7.1: Topographie-Höhen und Durchmesser

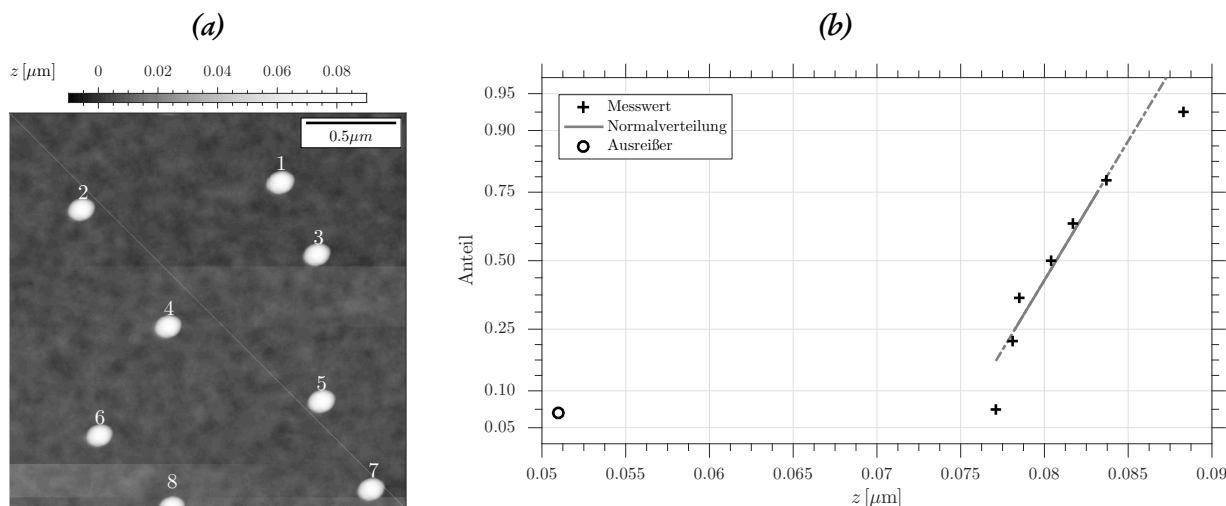


Abb. 7.5: Nummerierung der Kugeln (a) und Wahrscheinlichkeitsnetz der Kugelhöhen (b).

Die Latex-Kugeln in Abb. 7.4(c) sind entsprechend der Positionsinformation eingezeichnet.

Die Werte der in Tbl. 7.1 eingeklammerten Kugel 8 werden nicht in die Berechnung der Mittelwerte und Abweichungen übernommen, da die Struktur im AFM-Bild nicht vollständig erfasst ist und daher die Messwerte daher nicht aussagekräftig sind.

Um systematische Fehler in der Messung und Auswertung auszuschließen werden die ermittelten Strukturhöhen auf Normalverteilung getestet. Der Hypothesentest wird nach Anderson-Darling durchgeführt<sup>3</sup>. Das Ergebnis ist in Abb. 7.5(b) dargestellt. Je näher die Messpunkte auf der Gerade liegen, desto genauer entspricht die Verteilung der Messpunkte der Normalverteilung.

Im Fall der Höhe der Latex-Kugeln in Abb. 7.5(a) ergibt der Test  $p = 0.527$ , das heißt die Werte sind normalverteilt. Im Mittel sind die Kugeln  $h_{\mu} = 84 \times 10^{-3} \mu\text{m}$  hoch bei einer Standardabweichung von  $\sigma = 4 \times 10^{-3} \mu\text{m}$ . Die ermittelte Strukturhöhe und Streuung entsprechen dem vom Hersteller angegebenen Nominalwert  $86.0 \pm 4.3 \times 10^{-3} \mu\text{m}$ .

### Übereinstimmung von AFM- und Konfokalmikroskop-Bild

Der Versatz zwischen AFM-Spitze und konfokalem Fokus kann aus dem Vergleich der Topographie in Abb. 7.4(a) mit dem optischen Fluoreszenzbild in Abb. 7.4(b) bestimmt werden. Hierzu werden in beiden Bildern die Koordinaten der Kugelmittelpunkte ermittelt. Das Zentrum der Latexkugeln wird als lokale maximale Höhe beziehungsweise maximale Fluoreszenzintensität der jeweiligen Struktur festgelegt. Die ermittelten Koordinaten und errechneten Mittelpunktabstände sind in Tbl. 7.2 gelistet.

Durch Mittelung über alle gemessenen Kugeln wird die absolute Verschiebung und der Abstand bestimmt. Die Werte der in Tbl. 7.2 eingeklammerten Kugel 8 werden nicht in die Berechnung des Abstands übernommen, da die Kugel im AFM-Bild abgeschnitten und die Messwerte daher nicht aussagekräftig sind. Die AFM-Spitze ist relativ zum konfokalen Fokus um  $\overline{\Delta x} = -4.6 \pm 6.8 \times 10^{-3} \mu\text{m}$  und

<sup>3</sup>Test auf Normalverteilung: Nach dem Verfahren von Anderson-Darling liefert der Test einen Wahrscheinlichkeitswert  $p$  im Bereich von  $0 \dots 1$ . Für  $p \leq 0.05$  wird die Hypothese verworfen, das heißt die Werte sind nicht Normalverteilt. Für deutlich größere  $p$  ist die Hypothese richtig.

Kugel Nr.	$[\mu\text{m}]$	1	2	3	4	5	6	7	(8)
Position	$x_t$	0.692	1.799	0.498	1.318	0.467	1.697	0.190	1.292
Topographie	$y_t$	3.192	3.347	3.598	3.999	4.400	4.599	4.890	4.991
Position	$x_o$	0.701	1.799	0.498	1.318	0.472	1.715	0.190	1.314
optisch	$y_o$	3.188	3.347	3.594	3.999	4.414	4.621	4.899	4.947
	$\Delta x \times 10^{-3}$	-9	0	0	0	-5	-18	0	-22
	$\Delta y \times 10^{-3}$	4	0	4	0	-14	-22	-9	44
	$s = \left  \frac{\Delta x}{\Delta y} \right  \times 10^{-3}$	9.8	0	4	0	14.9	30.8	9	(49.2)
$\overline{\Delta x} = -4.6 \pm 6.8 \times 10^{-3}$		$\overline{\Delta y} = 3.1 \pm 12.0 \times 10^{-3}$			$\overline{\Delta s} = 9.8 \pm 10.8 \times 10^{-3}$				

Tab. 7.2: Versatz AFM-Topographie und optisches Bild im Konfokalmikroskop.

$\overline{\Delta y} = 3.1 \pm 1.2 \times 10^{-3} \mu\text{m}$  verschoben. Der Abstand beträgt somit nur  $\overline{\Delta s} = 9.8 \pm 10.8 \times 10^{-3} \mu\text{m}$ . Diese sehr gute Übereinstimmung wurde durch aufwändige Justage des konfokalen Fokus relativ zur AFM-Spitze erreicht. Hierzu wurde das in die unbeschichtete Glasfaser Spitze eingekoppelte Licht gemessen und auf Maximum justiert.

### Rückgewinnung der Spitzengeometrie

Die im vorhergehenden Abschnitt verwendete Probe mit definierten und bekannten Strukturen eignet sich zur indirekten Analyse der im Rasterkraftmikroskop effektiv wirksamen Spitzengeometrie. Bei der Abtastung der Probenoberfläche wird die Geometrie der Oberflächenstruktur mit der Geometrie der Sondenspitze überlagert. Diese Überlagerung wird auch als Faltung bezeichnet (vgl. Abs. 7.1.1). Die der Ermittlung der Spitzengeometrie zu Grunde liegenden Topographie, Fluoreszenz und Geometrie-Bilder sind in Abb. 7.4 dargestellt. Hierin zeigt (a) die ermittelte Topographie der Probe im AFM. Im konfokal Bild (b) kann die Position der einzelnen Strukturen bestimmt werden. Durch Kenntnis der Strukturgröße und -höhe sowie der optischen Abbildung lässt sich die reale Proben topographie modellieren (c).

Durch Entfaltung lässt sich die Spitzengeometrie, die während der Messung in Wechselwirkung mit der Probe getreten ist ermitteln. Dies erfolgt durch „Blinde Entfaltung“, das heißt Rückgewinnung der Punktspreizfunktion [403, 408–412] erfolgt durch den MATLAB-Befehl `deconvblind` [413] aus der image-processing toolbox. Die Funktion basiert auf einer Anpassung des Richardson-Lucy-Algorithmus unter Verwendung eines parametrischen Schätzverfahrens (Maximum-Likelihood). Die Entfaltung der ermittelten Topografie im AFM mit der modellierten Proben topografie liefert die Punktspreizfunktion (PSF) in Abb. 7.6.

Die PSF entspricht der Spitzengeometrie. In Abb. 7.6(a) ist die Abweichung der realen Spitze von der idealen Kegelform erkennbar. Die Spitze hat die Form eines Ovals. Die große Halbachse ① ist als Schnitt in (b) dargestellt. Die kleine Halbachse ② in (c). Anhand der in den Linienschnitten ermittelten

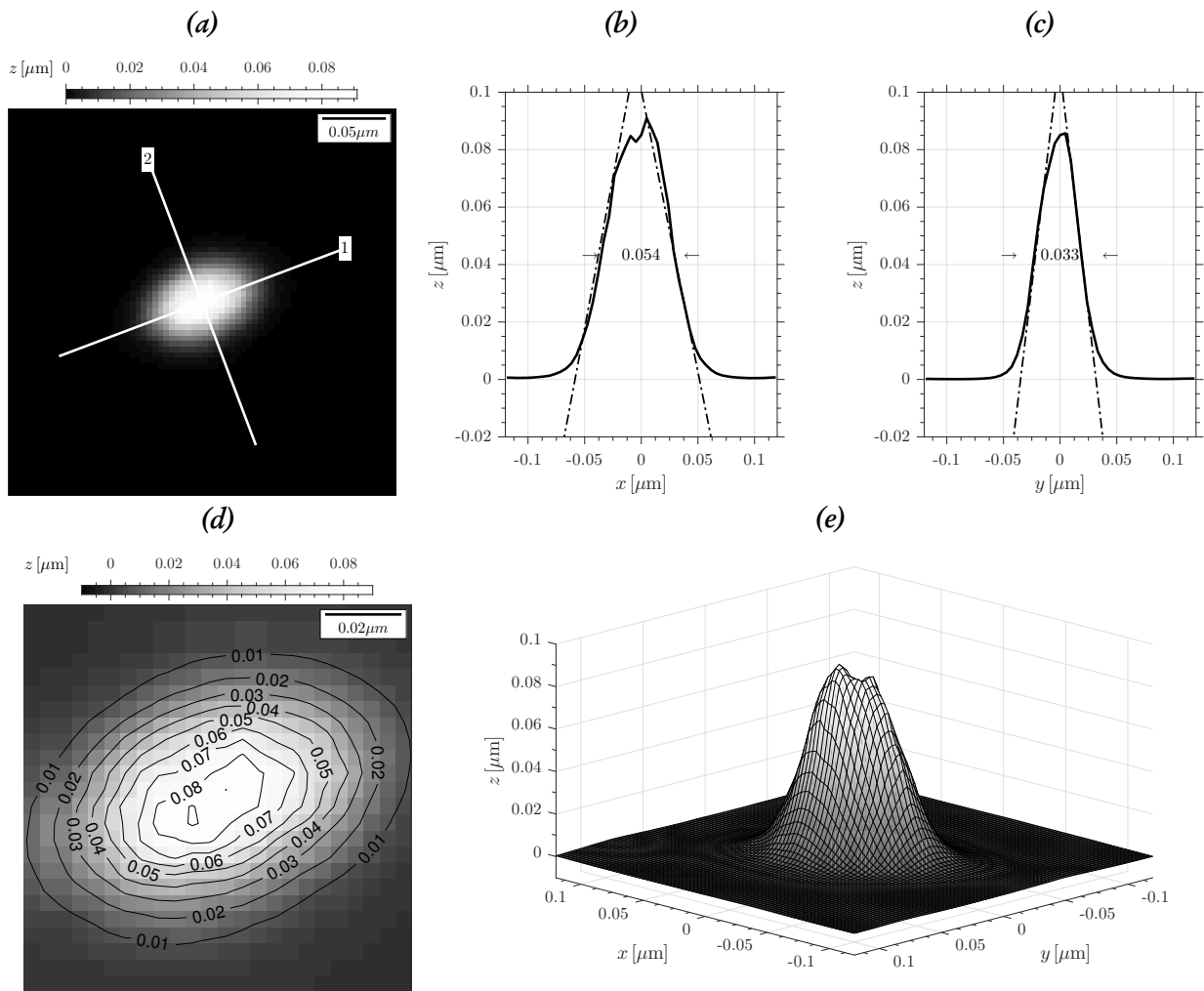


Abb. 7.6: Entfaltete Spitzengeometrie.

Halbwertsbreiten wird das Verhältnis der Halbachsen des Ovals mit 5 : 3 ermittelt.

Die Asymmetrie existiert bezüglich der Öffnungswinkel der Spitze zur Achse. Die Öffnungswinkel in ① betragen  $27.0^\circ$  und  $24.1^\circ$  sowie in ②  $16.4^\circ$  und  $17.8^\circ$ . Letzere entsprechen den makroskopisch, anhand von REM-Aufnahmen ermittelten Spitzenöffnungswinkeln.

In der Konturen-Darstellung (d) sind Unregelmäßigkeiten im unmittelbaren Spitzenbereich zwischen  $80 \times 10^{-3} \mu\text{m}$  und  $85 \times 10^{-3} \mu\text{m}$  erkennbar. Ursache hierfür ist wahrscheinlich eine Beschädigung der Spitze bei der Annäherungsprozedur an die Probe. Hierbei ist ein Teil der Spitze abgebrochen. Um einen räumlichen Eindruck der Spitzengeometrie zu bekommen ist diese in (e) dreidimensional dargestellt.

Alle Darstellungen in Abb. 7.6 zeigen für  $z \rightarrow 0 \mu\text{m}$  einen Übergang in die waagrechte. Dies ist eine Eigenschaft der PSF und nicht der realen Spitze. Die Bereiche der Spitze mit kleinerem  $z$  sind in dieser Messung nicht in Wechselwirkung mit der Probe getreten. Sie stecken daher nicht als Faltung im Messsignal und können auch nicht durch Entfaltung zurückgewonnen werden.

#### 7.1.4 Auflösung im optische Nahfeldmikroskop (SNOM)

Das optische Auflösungsvermögen eines optische Nahfeldmikroskops mit Apertur-Sonde ist ausschließlich von den Abmessungen der optischen transmittierenden Sondenbereichs abhängig. Diese Apertur ermöglicht die räumlich begrenzte Beleuchtung der Probe im optischen Nahfeld und somit deren lokale Anregung. Im Nachweis wird entweder die Veränderung des Anregungslichts oder Antwort der Probe auf die lokale Anregung (z.B. Fluoreszenz) gemessen. In diesem Abschnitt werden sowohl das Auflösungsvermögen, als auch die Empfindlichkeit des Nachweissystems experimentell bestätigt.

##### Laterale Auflösung

Die optische Auflösung einer geöffneten SNOM-Spitze kann durch Vermessung von Objekten bekannter Größe bestimmt werden. Diese sind idealerweise in ihrer Größe homogen und kleiner als die Apertur der Spitze. In der vorliegenden Arbeit wurden hierfür mit Laserfarbstoff gefüllte Polystyrol-Kügelchen mit  $20 \times 10^{-3} \mu\text{m}$  Durchmesser<sup>4</sup> verwendet. Diese fluoreszieren intensiv bei einer Anregung mit Licht  $\lambda = 532 \mu\text{m}$ . Das Maximum der Emission liegt bei  $\lambda_{E_{max}} = 575 \text{ nm}$  [414]. Die Referenzprobe wurden durch Schleuderbeschichtung von mit Poly-L-Lysin beschichteten Quarz-Deckglas hergestellt. Das Poly-L-Lysin dient hierbei als Haftvermittler. Die auf  $1 : 10^6$  verdünnte Polystyrol-Kugel-Lösung wurde als Tropfen auf das Deckglas aufgebracht. Nach einer Inkubationszeit von  $t_i = 25 \text{ min}$  wurden das Plättchen bei einer Drehzahl von  $11 \times 10^3 \text{ rpm}$  geschleudert. Die Polystyrol-Kugeln bleiben auf dem Plättchen haften. Das Lösungsmittel wird weggeschleudert. Zurück bleiben einzelne an der Oberfläche angebundene fluoreszierende Polystyrolkugeln.

Abb. 7.7 zeigt die SNOM-Aufnahme und Topographie einer einzelnen Polystyrolkugel. Der Messbereich ist  $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$  groß bei einem Raster von  $200 \text{ px} \times 400 \text{ px}$ . Die Anregung erfolgte mit  $\lambda_e =$

<sup>4</sup>INVITROGEN - MOLECULAR-PROBES - FluoSpheres F8784  $20 \times 10^{-3} \mu\text{m}$  Nile red (535/575) carboxylated Nano-Spheres [414]



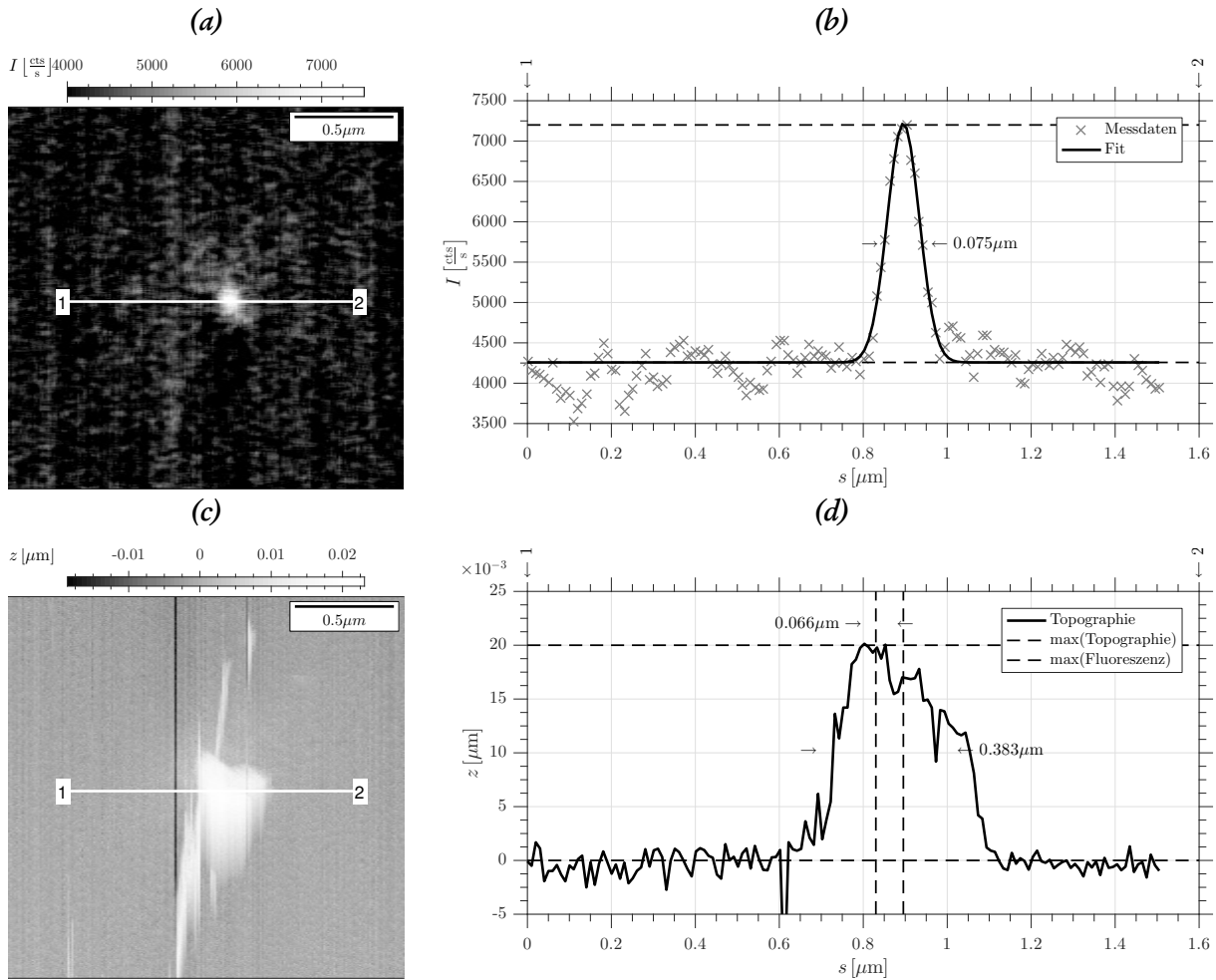


Abb. 7.7: Fluoreszenz-SNOM und AFM einer einzelnen mit Farbstoff gefüllten  $0.020 \times 10^{-3} \mu\text{m}$  Polystyrolkugel.

532 nm mit einer Leistung von  $P_e = 10 \mu\text{W}$  vor der Glasfaser. Die Linien in (a) und (c) zeigen die Lage der korrespondierenden Linienschnitte (b) und (d).

Die  $20 \times 10^{-3} \mu\text{m}$  große Kugel erscheint im optischen Bild in Abb. 7.7(a) als Struktur mit einer Halbwertsbreite von  $d_{o,FWHM} = 75 \times 10^{-3} \mu\text{m}$  und einer Fluoreszenzintensität von  $I_s = 7800 \text{ cts}$  über dem Untergrund von  $I_R = 4200 \text{ cts}$ . Die Standardabweichung des Rauschuntergrunds beträgt  $\sigma = 232.3 \text{ cts}$ . Der Signalhub von  $\Delta I = 3600 \text{ cts} \geq 6 \cdot \sigma = 1394 \text{ cts}$  ist größer als das natürliche Rauschen  $6 \cdot \sigma$ . Der Kontrast im Fluoreszenzbild von

$$\Gamma = \frac{I_{\text{Kugel}}}{I_{\text{Untergrund}}} = \frac{7800 \text{ cts s}^{-1}}{4200 \text{ cts s}^{-1}} = 1.86$$

ermöglicht somit eine statistisch sichere, eindeutige Unterscheidung der Polystyrolkugel vom Untergrund.

Die Abmessungen der optisch wirksamen Apertur ergeben sich aus Entfaltung einer modellierten Polystyrolkugel mit dem Fluoreszenzsignal. Es ergibt sich mit (b) eine optische Apertur der Spitze mit  $d_{o,SNOM} = 55 \mu\text{m}$ . Diese setzt sich aus Glasfaserkern und der Eindringtiefe (Skin-Tiefe vgl. Abs. 8.1.3) des verwendeten Lichtes in der Metallbeschichtung der Spitze zusammen. Für die verwendete Wellen-

länge  $\lambda_{exc} = 532 \text{ nm}$  beträgt die Eindringtiefe  $d_{skin} \approx 6.6 \times 10^{-3} \mu\text{m}$  (Abb. 8.4). Es gilt:

$$d_{a,SNOM} = d_{core} + 2 \cdot d_{skin} = 41.8 \times 10^{-3} \mu\text{m} + 2 \cdot 6.6 \times 10^{-3} \mu\text{m} = 55 \times 10^{-3} \mu\text{m} = d_{f,FWHM} \quad (7.7)$$

Zur Bestätigung kann der Durchmesser des Glasfaserkerns  $d_c$  im REM bestimmt werden (vgl. Abb. 4.28).

Die Spitze ist durch die beim Öffnungsprozess der Apertur zurückgeschobene Aluminium-Deckschicht deutlich verbreitert. Die erwartete AFM-Auflösung ist daher gering. Das Bild einer einzelnen Kugel ist in X- und Y-Richtung deutlich verbreitert ( $d_{t,FWHM} = 336 \times 10^{-3} \mu\text{m}$ ). Dies zeigt Abb. 7.7(c). Die Strukturhöhe in Z-Richtung wird mit  $\Delta z = 19.8 \times 10^{-3} \mu\text{m}$  in (d) wird jedoch korrekt ermittelt.

Durch Anwendung des „Stauchens“ zur Herstellung der Apertur haben die Spitzen auf Glasfaserbasis eine sehr hohe optische Auflösung. Die hohe optische Auflösung definiert ebenfalls die hohe Auflösung des gesamten SNOM. Diese ist durch das beschriebene Experiment nachgewiesen. Die resultierende laterale AFM-Auflösung ist aufgrund der großen Ausdehnung der beschichteten Spitze erwartungsgemäß schlecht. Lediglich die Strukturhöhe  $z$  wird korrekt aufgelöst. Dies ist notwendig um die Abstandsregelung der Spitze zur Probe zu gewährleisten.

### Nachweis schwach fluoreszierender Fulgid-Proben

Fulgide fluoreszieren bei Raumtemperatur nur schwach. Dies gilt insbesondere für die in dieser Arbeit verwendeten **Ph-T-F**, **F-Ad-F** und **F-DCP-F**. Aus diesen Materialien wurden erfolgreich nanostrukturierte Schichten hergestellt [9, 10, 14, 15, 67]. Um kleine Nanostrukturen, sogenannte Dots mit Durchmessern im Größenbereich von  $0.2 \dots 0.3 \mu\text{m}$  individuell abbilden zu können, werden diese im SNOM lokal angeregt. Der Nachweis, die isomere Konfiguration des Dots durch Absorption erbringen zu können ist erbracht [52, 415]. Der Nachweis des Schaltzustands über Fluoreszenz des Fulgids im SNOM war nur für auf Fluoreszenz optimierte Fulgide möglich [18].

In dem im Folgenden beschriebenen Experiment wird der Nachweis erbracht, dass das aufgebaute Mikroskopie-System in der Lage ist die schwache Fluoreszenz gemeiner Fulgide im SNOM zu detektieren. Hierzu wurde eine **Ph-T-F**-Probe (S56) im SNOM vermessen. Der Messbereich beträgt  $2.5 \mu\text{m} \times 2.5 \mu\text{m}$  und wird mit  $50 \text{ px} \times 50 \text{ px}$  gerastert. Je Punkt wird das Fluoreszenzsignal  $t_p = 100 \text{ ms}$  integriert. Die Anregung erfolgt mit sichtbarem Licht mit  $\lambda_e = 514.3 \text{ nm}$  bei einer Leistung von  $P_{e,F} = 10 \mu\text{W}$  vor der Faser. Vor der Apertur wurde eine Leistung im Fernfeld von  $P_{e,A} = 0.73 \text{ nW}$  gemessen. Die Transmission der Apertursonde liegt somit in der Größenordnung von  $1 \times 10^{-4}$ . Vor der Messung wurde die Probe befindet sich diese im photostationären Gleichgewicht von C- und E-Isomer.

In Abb. 7.8(a) ist das nahfeldoptische Fluoreszenz-Bild dargestellt. Man erkennt 8 Dots mit unterschiedlich starker Fluoreszenz und optisch unterschiedlichem Durchmesser. Abb. 7.8(b) zeigt die zugehörige Topographie. Deutlich sind die verbreitert dargestellten Dots zu erkennen. Diese Verbreiterung tritt aufgrund der breiten SNOM-Apertur-Sonde auf. AFM und SNOM sind um  $\Delta x = 10 \times 10^{-3} \mu\text{m}$  und  $\Delta y = 75 \times 10^{-3} \mu\text{m}$  gegeneinander versetzt. Die Linienschnitte sind entlang der eingezeichneten Linien entnommen.

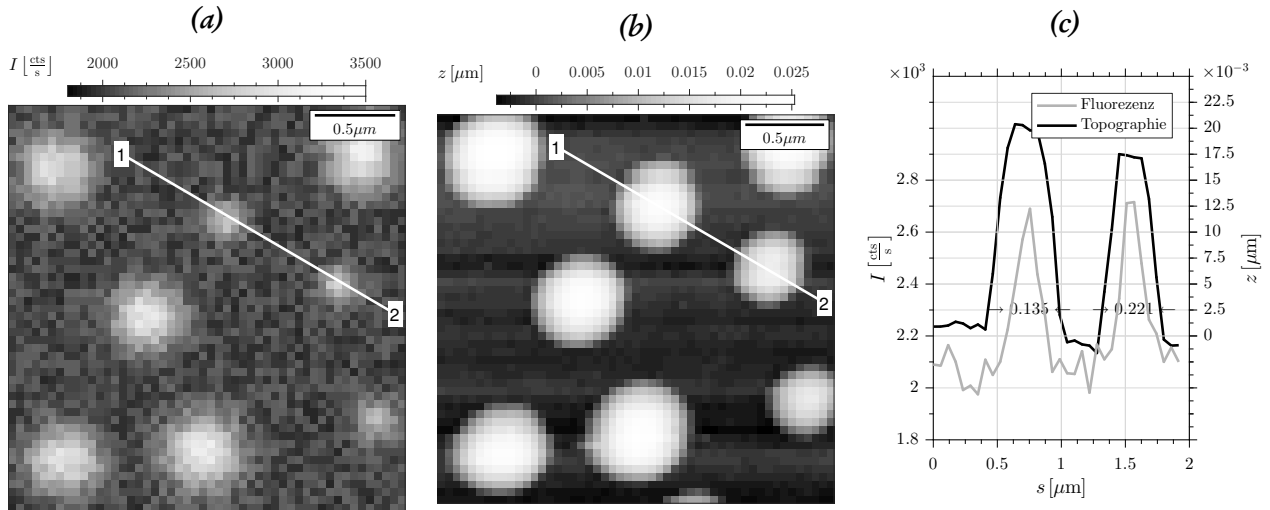


Abb. 7.8: Fluoreszenz-SNOM und AFM einer unregelmäßigen Dot-Probe.

In den Schnitten in Abb. 7.8(c) lässt sich die optische und topographische Strukturbreite ablesen. Die Tots zeigen optisch eine Halbwertsbreite von  $d_{o1,bw} = 221 \times 10^{-3} \mu\text{m}$  und  $d_{o2,bw} = 135 \times 10^{-3} \mu\text{m}$ . Hieraus folgt, dass der Durchmesser der SNOM-Apertur  $d_{ap} \leq 135 \times 10^{-3} \mu\text{m}$  ist. Im Topographiebild sind die Strukturen  $d_{t1,bw} = 422 \times 10^{-3} \mu\text{m}$  und  $d_{t2,bw} = 396 \times 10^{-3} \mu\text{m}$ . Die Höhe der Dots beträgt  $h_t \approx 20 \times 10^{-3} \mu\text{m}$ .

Das detektierte Fluoreszenzsignal ist mit einer Überhöhung von  $\Delta I = 600 \text{ctss}^{-1}$  im Bild deutlich erkennbar. Der Kontrast beträgt:

$$\Gamma = \frac{I_{\text{Dot}}}{I_{\text{Untergrund}}} = \frac{2600 \text{ctss}^{-1}}{2000 \text{ctss}^{-1}} = 1.3.$$

Der Rauschuntergrund hat eine Standardabweichung von  $\sigma = 46.3 \text{ctss}^{-1}$ . Daher ist der Signalunterschied  $\Delta I = 600 \text{ctss}^{-1} \geq 278 \text{ctss}^{-1} = 6 \cdot \sigma$  größer als die natürliche Streuung. Das schwache Fluoreszenzsignal der Fulgid-Dots aus **Ph-T-F** ist somit im SNOM statistisch sicher nachweisbar.

### Auflösungsvermögen / Bildentstehung bei regelmäßigen Proben

Der Nachweis einzelner isolierter Fulgid-Dots wurde im vorhergehenden Abschnitt gezeigt. Der nächste logische Schritt ist der Nachweis der Auflösbarkeit und Sensitivität für kleine, dicht gepackt Fulgid-Nanostrukturen. Diese entstehen durch das Entnetzen von Fulgid-Schichten auf vorstrukturiertem Substrat [11].

Das in diesem Abschnitt beschriebene Experiment verwendet eine regelmäßig strukturierte Fulgidprobe (S148). Sie besteht aus auf Fluoreszenzemission optimiertem Binaphthol Condensed Indolyl-Fulgid (BN-iF). Untersucht wird der Bereich mit hexagonal angeordneten Löchern mit einem Durchmesser von  $d_L = 0.1 \mu\text{m}$  bei einem Mittenabstand von  $D_L = 0.2 \mu\text{m}$ . Diese Strukturen sind im Konfokalmikroskop nicht mehr auflösbar. Der optische Zugriff erfolgt daher mit der hohen Auflösung des Apertur-SNOMs.

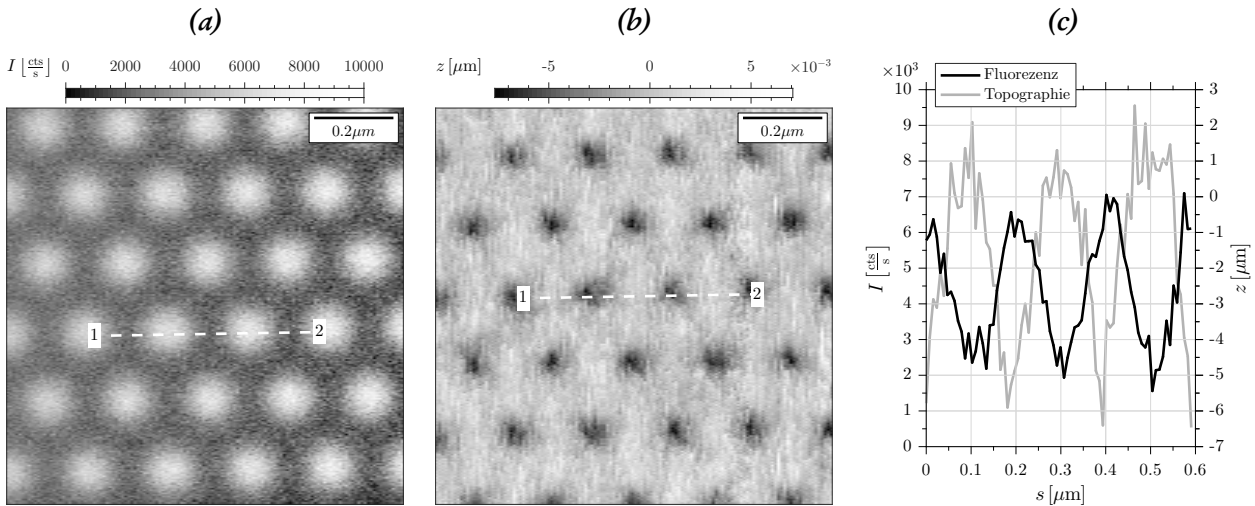


Abb. 7.9: SNOM-Auflösung bei regelmäßigen Strukturen (S148 BN-iF).

Vermessen wurde ein  $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$  großer Bereich mit  $125\ \text{px} \times 125\ \text{px}$ . Als Anregungslicht wird grünes Licht mit  $\lambda_e = 514.3\ \text{nm}$  bei einer Leistung von  $P_{e,F} = 10\ \mu\text{W}$  vor der Faser verwendet. An der SNOM-Sonde werden  $P_{e,A} = 0.85\ \text{nW}$  im Fernfeld gemessen. Der Nachweis erfolgt mit einem Mikroskopobjektiv mit einer numerischen Apertur von 0.7 (50x/0.7) und einem Bandstopfilter (Notch) zur Unterdrückung des Anregungslichts. Je Messpunkt wird das Fluoreszenzsignal für  $t_p = 20\ \text{ms}$  integriert.

Abb. 7.9(a) zeigt die detektierte Fluoreszenz im SNOM. Der Kontrast beträgt bis zu

$$\Gamma = \frac{I_{\text{Dot}}}{I_{\text{Untergrund}}} = \frac{7100\ \text{cts s}^{-1}}{1800\ \text{cts s}^{-1}} = 3.9.$$

In Abb. 7.9(b) ist die Topographie dargestellt. Die Löcher im Quarzsubstrat der Probe sind nicht vollständig mit Fulgid aufgefüllt. Die verwendete SNOM-Apertur-Sonde ist im Spitzenbereich breit und kann daher die Topographie nur näherungsweise abbilden. Im Linienschnitt Abb. 7.9(c) ist der Kontrast  $\Gamma = 3.9$  gut abzulesen. Die Tiefe der Löcher mit  $\Delta z = 7 \times 10^{-3} \dots 8 \times 10^{-3}\ \mu\text{m}$  ist eher unrealistisch und als Artefakt der breiten SNOM-Spitze zuzuschreiben. Regelmäßige Fulgid-Nanostrukturen sind im Fluoreszenz-SNOM-Modus des Mikroskopie-Systems nachweisbar.

Aus der Regelmäßigkeit und Homogenität der Probe ergeben sich weiter als Konsequenz, dass der Versatz zwischen optischem Bild und der AFM-Topographie im Allgemeinen ohne zusätzliche Referenz nicht eindeutig bestimmt ist. Er könnte um ein Vielfaches der Periodizität der regelmäßigen Struktur in  $x$ - und  $y$ -Richtung erhöht sein. Im hier beschriebenen Experiment besteht zwischen optischem Bild und dem Topographiebild besteht ein Versatz von  $\Delta y = 95 \times 10^{-3}\ \mu\text{m}$ . Dies entspricht der Dicke der Aluminiumbeschichtung der Spitze. Der Versatz ist somit zwar plausibilisiert, aber nicht bestätigt. Die Eigenschaften der Abbildung regelmäßiger kleiner, dicht gepackter Nanostrukturen wird später in Abs. 8.5.3 unter Verwendung moderner Berechnungsverfahren simulatorisch näher untersucht.

Der optische Nachweis noch dichter gepackter Strukturen und deren Einsatz als Speicher wird in Abs. 7.5 dargestellt und ausgewertet.

## 7.2 Untersuchung strukturierter Fulgidschichten

Grundlage des in dieser Arbeit untersuchten Speicherkonzepts ist eine Speichermedium aus isolierten Nanostrukturen. Diese bestehen aus photochromem Fulgid und sind zwischen zwei Isomeren durch Anregung mit Licht umschaltbar. Im Folgenden werden die optischen Eigenschaften dieser Schichten experimentell untersucht.

### 7.2.1 unregelmässig strukturierter Film

Wird Fulgid durch Aufdampfen bei Tieftemperatur im Ultrahochvakuum auf ein Quarzglas aufgedampft und kontrolliert an Raumdruck und -temperatur überführt, so entstehen durch Entnetzung tropfenförmige amorphe Nanostrukturen mit beliebiger räumlicher Verteilung [9, 10]. Der Prozessverlauf ist in Abs. 6.5 näher erläutert. Die Fulgidmoleküle dieser Dots können durch Beleuchtung mit grünem sichtbarem Licht, bzw. ultraviolettem Licht zwischen zwei Isomeren umgeschaltet werden. Im geschlossenen C-Isomer emittiert das Molekül im Gegensatz zum E-Isomer bei Anregung im Sichtbaren schwache Fluoreszenz.

Im Folgenden Abschnitt wird eine Versuchssequenz zum Schalten eines einzelnen amorphen Fulgiddots beschrieben. Die Probe besteht Furyl-Dicyclopropyl-Fulgid (F-DCP-F). Die Schicht war bei der Herstellung  $d = 8 \times 10^{-3} \mu\text{m}$  (S137) dick. Nach der Überführung auf Raumtemperatur und in Raumdruck entnetzt der Fulgidfilm und bildet einzelne amorphe Dots in unregelmäßiger Anordnung. Die Dots sind im Mittel  $h = 40 \times 10^{-3} \mu\text{m}$  hoch und haben einen Durchmesser von  $D = 400 \times 10^{-3} \mu\text{m}$ .

Abb. 7.10 zeigt eine Sequenz aus konfokalen Mikroskopieaufnahmen der Fulgid-Schicht. Aufgrund der Strukturgröße und der schwachen Fluoreszenzemission liegt die Untersuchung im Konfokalmikroskop nahe. Die Anwendung von optische Nahfeldmikroskop ist bei diesen Strukturen dieser Größe und Dicke nicht sinnvoll, da insbesondere zur optischen Beeinflussung der Struktur diese in mehreren Punkten abgerastert werden müsste. Vor der Messung wurde die Probe integral mit ultraviolettem Licht beleuchtet, um möglichst viele Fulgid-Moleküle ins C-Isomer umzuschalten. Aufgrund der Absorption beider Isomere im Ultravioletten stellt sich das photostationäre Gleichgewicht von C- und E-Isomer in den Dots ein. Ein vollständiges Schalten aller Moleküle ins C-Isomer ist daher nicht möglich. Bei Anregung mit grünem Laserlicht der Wellenlänge  $\lambda = 514.3 \text{ nm}$  emittieren die F-DCP-F-Moleküle im C-Isomer Fluoreszenzlicht. Die Anregungsleistung zur Bildgebung beträgt  $P_e = 1 \mu\text{W}$ . Der Ausschnitt ist  $7 \mu\text{m} \times 7 \mu\text{m}$  groß und wird mit  $125 \text{ px} \times 125 \text{ px}$  gerastert. Die Integrationszeit der Fluoreszenz beträgt  $t_i = 2 \text{ ms}$  je Messpunkt.

Ziel des Versuchs ist die definierte optische Beeinflussung eines einzelnen Dots. Nach der initialen Messung in Abb. 7.10(a) wird die Fluoreszenz des gekennzeichnete Dots „ausgeschaltet“. Hierzu wird der Fokus des Konfokalmikroskops über dem Zentrum des Dots positioniert. Der Dot wird mit grünem Licht ( $\lambda_{w,VIS} = 514.3 \text{ nm}$ ) mit einer Leistung von  $P_{w,VIS} = 100 \mu\text{W}$  für  $t_{C \rightarrow E} = 2 \text{ s}$  beleuchtet. Nach der (b) dargestellten Messung kann die Wirkung der Beleuchtung des einzelnen Dots ausgewertet werden. Die Fluoreszenzintensität des beleuchteten Dots sinkt von  $I_1 = 1.301 \times 10^5 \text{ cts s}^{-1}$  auf

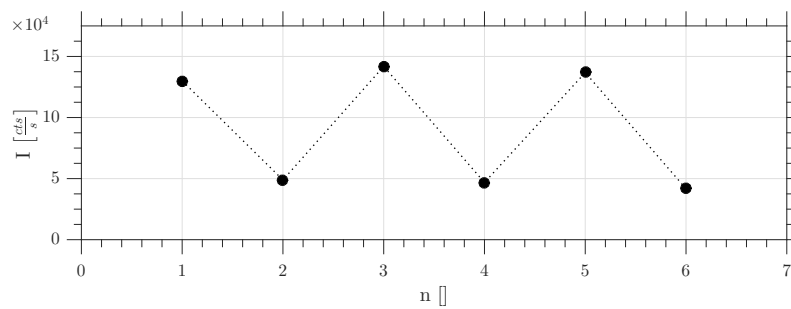
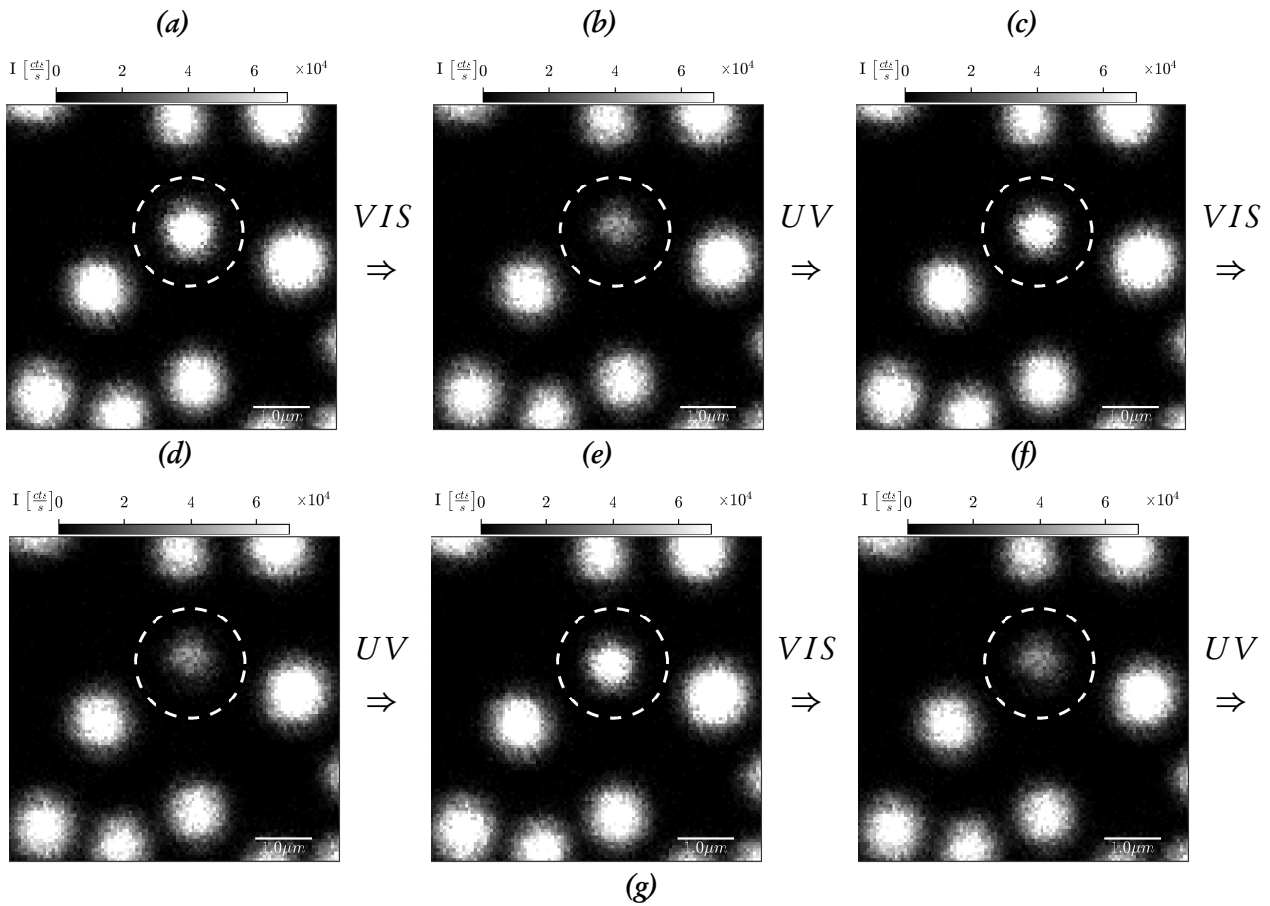


Abb. 7.10: (a) bis (f): Sequenz aus 6 aufeinanderfolgenden konfokalen Fluoreszenzbildern zum reversiblen Speichern. (g) Fluoreszenzintensität im geschalteten Dot.

$I_2 = 4.891 \times 10^4 \text{ cts s}^{-1}$ . Dies entspricht einem Kontrast von

$$\Gamma_{C \rightarrow E} = \frac{I_1}{I_2} = \frac{1.301 \times 10^5 \text{ cts s}^{-1}}{4.891 \times 10^4 \text{ cts s}^{-1}} = 2.66.$$

Die Fluoreszenzintensität der anderen Strukturen im Messbereich hat durch die Bildgebung mit grünem Licht um 1.2 % abgenommen. Zum Einschalten der Fluoreszenz des Fulgid-Dots wird ultraviolettes Licht des Krypton-Ionen-Lasers in das Mikroskop eingekoppelt. Die Wellenlänge beträgt  $\lambda_{w,UV} = 350 \text{ nm}$  bei einer Leistung von  $P_{w,UV} = 50 \mu\text{W}$ . Der Fokus wird wieder über dem zu schaltenden Dot positioniert und für  $t_{w,UV} = 2 \text{ s}$  beleuchtet. Nach der in Abb. 7.10(c) dargestellten bildgebenden Messung mit grünem Licht zur Fluoreszenzanregung zeigt der Dot wieder ein Fluoreszenzsignal in der selben Größenordnung wie im Ausgangszustand. Für den Kontrast C- zu E-Isomer gilt:

$$\Gamma_{E \rightarrow C}^{-1} = \frac{I_3}{I_2} = \frac{1.419 \times 10^5 \text{ cts s}^{-1}}{4.891 \times 10^4 \text{ cts s}^{-1}} = 2.90.$$

Die Sequenz setzt sich durch abwechselnde Beleuchtung mit grünem und ultraviolettem Licht zur Manipulation des gewählten Dots fort. Der Verlauf der Fluoreszenzintensität des Dots ist in Abb. 7.10(g) dargestellt. Innerhalb der durchgeführten sechs Schaltvorgänge wird beim Ausschalten der Fluoreszenz ( $C \rightarrow E$ -Schalten) derselbe niedrige Intensitätsbereich um  $I_E \leq 5 \times 10^4 \text{ cts s}^{-1}$  erreicht, als auch beim Einschalten der Fluoreszenz ( $E \rightarrow C$ -Schalten) der hohe Intensitätsbereich  $I_C \geq 1.3 \times 10^5 \text{ cts s}^{-1}$ . Im Aus-Zustand sinkt der Wert über die Zyklen leicht von  $4.191 \times 10^4 \text{ cts s}^{-1}$  auf  $4.168 \times 10^4 \text{ cts s}^{-1}$ . Hierdurch steigt der maximal erzielte Kontrast auf  $\Gamma_{C \rightarrow E} = 3.2$  im fünften Schreibvorgang.

Durch diesen Versuch ist das reversible Ein- und Ausschalten der Fluoreszenz einer einzelnen Fulgid-Nanostruktur gezeigt.

## 7.2.2 Korrelation Materialmenge und Fluoreszenz

Da für die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Fulgide keine Fluoreszenzquantenausbeuten bekannt sind, ist zur Bestimmung von Zusammenhängen zwischen Material und Fluoreszenz die Kenntnis des angeregten Volumens notwendig. Dieses Volumen ist proportional zur Materialmenge. Für dünne Fulgidschichten auf strukturiertem Substrat werden beim Entnetzen die großen Lochstrukturen mit einem Durchmesser von  $0.420 \mu\text{m}$  nicht vollständig gefüllt. Für Ph-T-F-Schichten trifft dies für Schichtdicken von  $d_{s,TT} \leq 15 \times 10^{-3} \mu\text{m}$  bei Tieftemperatur im Ultrahochvakuum zu. Rath berichtet von einer parabolischen Oberfläche des Fulgids in diesen Strukturen [11]. Dies ist im Schema in Abb. 7.13(a) dargestellt. Es gilt:

$$V_F = \pi r^2 \cdot (h_0 - h) + \frac{\pi}{2} r^2 \cdot h = \pi r^2 \cdot \left( h_0 - \frac{h}{2} \right) \quad (7.8)$$

mit der Strukturtiefe  $h_0$ , der Tiefe der parabolischen Oberfläche  $h$  und dem Strukturradius  $r$ .

Die Topographie wurde im kommerziellen Rasterkraftmikroskop<sup>5</sup> hochaufgelöst vermessen. Der in Abb. 7.11(b) dargestellte Ausschnitt von  $7.5 \mu\text{m} \times 7.5 \mu\text{m}$  wurde mit  $1024 \text{ px} \times 512 \text{ px}$  gerastert. Die

<sup>5</sup>ASYLUM RESEARCH – MFP-3d

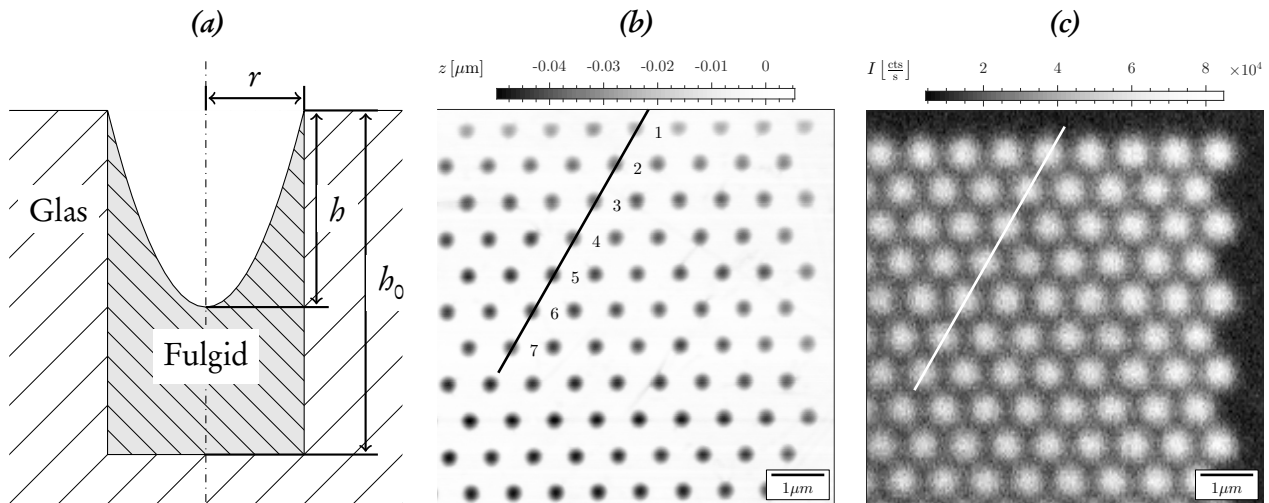


Abb. 7.11: AFM, konfokales Fluoreszenzbild und Skizze der Materialverteilung in der Struktur zur Bestimmung des Zusammenhangs zwischen Materialmenge und Fluoreszenzsignal.

verwendete AFM-Sonde hat einen nominellen Spitzenradius von  $d_t = 9 \times 10^{-3} \mu\text{m}$ . Sie ist somit geeignet um die parabolische Oberfläche des Fulgids in den Löchern zu erfassen. Im Vorversuch wurde so die Tiefe der Strukturen mit  $h_0 = 68 \pm 3 \times 10^{-3} \mu\text{m}$  und der Durchmesser  $d_L = 420 \pm 6 \times 10^{-3} \mu\text{m}$  ermittelt, sowie der Radius berechnet  $r = \frac{1}{2}d_L = 210 \pm 3 \times 10^{-3} \mu\text{m}$ .

Im Anschluss an die Topographie-Messung wurde die Probe integral für  $t_i = 30$  min mit ultraviolettem Licht ( $\lambda_{UV} = 367$  nm,  $I_{UV} = 10 \text{ mW cm}^{-2}$ ) beleuchtet um das photostationäre Gleichgewicht von C- und E-Isomer herzustellen. Dieser Zustand wurde im konfokalen Mikroskop untersucht. Ausgewählt wurde derselbe Bereich der Probe wie im AFM. Die Anregung erfolgt mit sichtbarem Licht mit  $\lambda = 532$  nm bei einer Leistung  $P = 10 \mu\text{W}$  und dem  $50 \times 0.7$  Mikroskopobjektiv. Abb. 7.11(c) zeigt das aufgenommene Fluoreszenzbild der Ph-T-F-Probe.

Zur Auswertung werden den Topographie- und Fluoreszenz-Bildern Linienschnitte entlang der eingezeichneten Markierungen in Abbn. 7.11(b) und 7.11(c) entnommen. Die Schnitte erfassen in beiden Fällen dieselben Strukturen. Abb. 7.12 zeigt die übereinandergelegten Linienschnitte. Die Strukturen im Schnitt werden zur Identifikation nummeriert. In Tbl. 7.3 sind die erfassten Messwerte für die einzelnen Strukturen aufgelistet.

Für Strukturen mit geringer Tiefe  $h$ , das heißt mit viel Fulgid-Material ergibt sich eine hohe Fluoreszenzintensität, beispielsweise für Struktur ①:  $h = 25 \times 10^{-3} \mu\text{m}$ ,  $I = 11.628 \times 10^6 \text{ cts s}^{-1}$ . Strukturen mit größerer Tiefe  $h$  und somit weniger Material emittieren ein geringeres Fluoreszenzsignal. Hier dient Struktur ⑤ mit  $h = 43.6 \times 10^{-3} \mu\text{m}$  und  $I = 10.024 \times 10^6 \text{ cts s}^{-1}$  als Beispiel. Das konstante Verhältnis von Fluoreszenzintensität und Strukturhöhe  $\frac{I}{h} = 1.524 \pm 0.025 \times 10^9$  deutet auf eine lineare Abhängigkeit beider Größen hin.

Die statistische Analyse aller aufgelisteten Dotstrukturen bezüglich der Korrelation von Fluoreszenz  $I$  und Strukturtiefe  $h$  liefert eine Korrelationskoeffizient<sup>6</sup> von  $-0.976$ . Dieser Wert ist nahe an 1 und zeigt so eine starke Korrelation der beiden Eingangsgrößen an. Mit Gl. (7.8) wird deutlich, dass die

<sup>6</sup>Korrelation nach Pearson



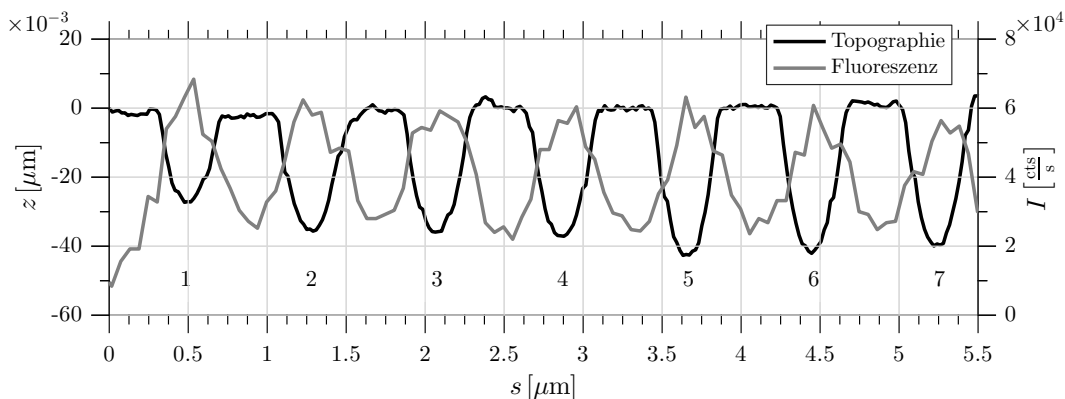


Abb. 7.12: Topographie und Fluoreszenzsignal entlang der in Abb. 7.11 dargestellten Linie.

Strukturhöhe  $h$  die maßgebliche Größe ist, die bei festem  $r$  und  $h_0$  das Fulgidvolumen und so die Materialmenge definiert. Die Fluoreszenzintensität korreliert mit der Fulgidmenge.

Dot-Nr.	1	2	3	4	5	6	7
Tiefe $h$ [ $10^{-3} \mu\text{m}$ ]	25.0	33.3	36.6	38.1	43.6	43.4	42.0
Material-Volumen $V$ [ $10^{-3} \mu\text{m}^3$ ]	6.8	6.3	6.1	6.0	5.6	5.6	5.7
Fluoreszenz-Signal $I$ [ $10^3 \text{ cts s}^{-1}$ ]	11628	10836	10431	10080	10024	9856	9975
Verhältnis $I/V$ [ $10^9 \text{ cts s}^{-1} \mu\text{m}^{-3}$ ]	1.512	1.523	1.515	1.486	1.566	1.537	1.532
Mittelwert $\overline{I/V}$	$1.524 \pm 0.025 \times 10^9 \text{ cts s}^{-1} \mu\text{m}^{-3}$						

Tab. 7.3: Vergleich von Fluoreszenz und Dot-Volumen.

### 7.2.3 Fluoreszenz detektiert Schaltzustand

Die isomere Form der Fulgidmoleküle, d.h. der Schaltzustand kann optisch durch Messung der Absorption bestimmt werden. Dieses Verfahren wird seit Beginn der Synthese der in dieser Arbeit verwendeten Fulgide angewendet z.B. in [56]. Seibold [54] berichtet von der beeinflussungsfreien Detektion des Schaltzustands im mittleren Infrarot. Eggensperger bestätigt in seiner Diplomarbeit [1] die Korrelation der Absorptionsänderung von **BN-iF** und der Fluoreszenzänderung. Für **Ph-T-F** in Polymermatrix findet er keine Korrelation. Er Wertet die integralen Abnahme der Absorption und die integralen Abnahme der Fluoreszenz aus und setzt diese ins Verhältnis.

Für die in Dot-Proben verwendeten Fulgide **F-DCP-F**, **F-Ad-F** und vor allem **Ph-T-F** ist die Korrelation von Absorption und Fluoreszenz, bzw. von Fluoreszenz und Schaltzustand insbesondere lokal für kleine Strukturen nicht bestätigt. Im Folgenden wird dieser Nachweis erbracht. Hierzu wird lokal im Konfokalmikroskop die Abnahme der Fluoreszenz einer Fulgidstruktur gemessen und gleichzeitig die Veränderung der Transmission derselben Struktur bestimmt.

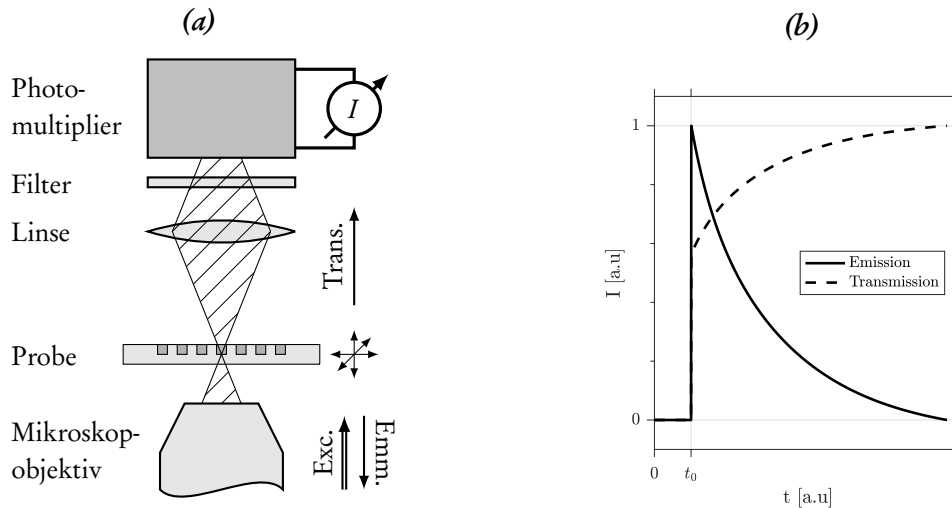


Abb. 7.13: Korrelation Fluoreszenz und Absorption. Skizze des Versuchsaufbaus und erwartetes normiertes Signal.

Das durch die Probe transmittierte Licht wird durch eine Linse auf einen Photomultiplier<sup>7</sup> abgebildet. Streulicht wird durch einen Bandpassfilter<sup>8</sup> weitgehend unterdrückt. Der Detektor wird mit  $U_p = 250\text{V}$  betrieben. Die Auswertung erfolgt durch Strommessung über ein Pico-Amperemeter<sup>9</sup>. Hierbei wird der Abgleichstrom so eingestellt, das sich im Fall maximaler Transmission der Strom  $I_T = 0\text{nA}$  ist. Bei geringerer Lichtintensität am Detektor ergibt sich ein negativer Strom. Der Messbereich für  $I_T$  umfasst  $-200\text{nA}$  bis  $200\text{nA}$ . Ohne Anregungslicht liefert das Messgerät die negative Stromgrenze  $I_T = -200\text{nA}$ . Während des Messvorgangs wird der Strom des Photomultipliers simultan zu den Zählimpulsen des Fluoreszenzdetektors mit einer Zeitauflösung von  $t_s = 20\text{ms}$  aufgezeichnet. Der verwendete Versuchsaufbau ist in Abb. 7.13(a) schematisch dargestellt.

Erwartet wird eine Abnahme der Fluoreszenz und gleichzeitige Zunahme der Transmission bei Beleuchtung einer Fulgidstruktur im C-Isomer mit sichtbarem Licht. Die lokale Transmissionszunahme impliziert eine lokale Abnahme der Absorption der Struktur und somit ein Umschalten der Fulgidmoleküle ins transparente E-Isomer. Fluoreszenz und Absorption korrelieren, wenn die Änderungsraten gleich sind. Das erwartete normierte Signalverhalten bei Beleuchtung einer Fulgidstruktur ist in Abb. 7.13(b) dargestellt.

Modelliert werden kann sowohl die Fluoreszenz- als auch die Transmissionsänderung durch eine biexponentielle Zerfallsfunktion:

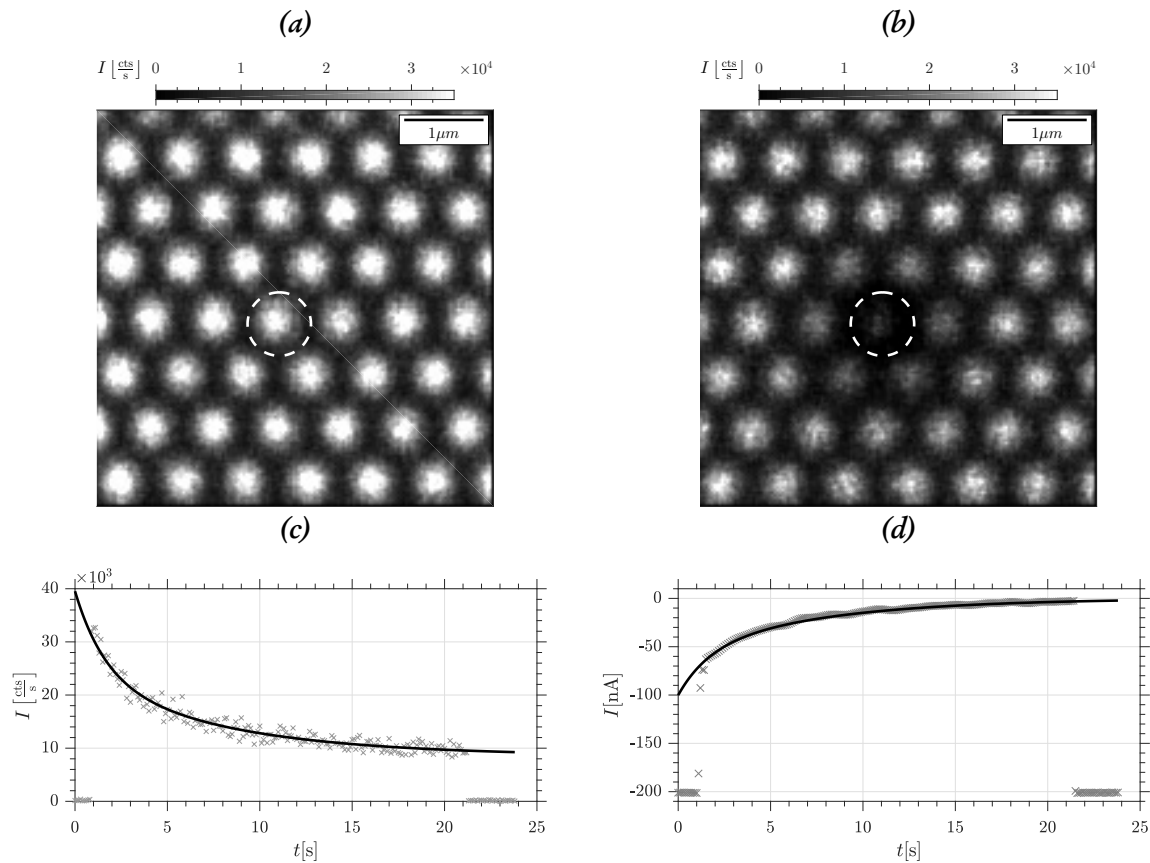
$$I(t) = a_1 \cdot \exp(-k_1 \cdot t) + a_2 \cdot \exp(-k_2 \cdot t)$$

hierbei sind  $a_i$  die Amplituden der Zerfälle und  $k_i$  die Änderungsraten. Es gilt weiter  $k_i = \frac{I}{A} \cdot \tau_i$  mit der Anregungsintensität  $I$ , der beleuchteten Fläche  $A$  und der Schaltrate  $\tau_i$  des Fulgids.

<sup>7</sup>HAMAMATSU – R446 mit S20-Multialkali Kathode

<sup>8</sup>SCHOTT – S8022 2mm

<sup>9</sup>KEITHLEY INSTRUMENTS 410A – Picoammeter



**Abb. 7.14:** konfokale Fluoreszenzbilder, zeitliche Fluoreszenzabnahme und zeitlicher Anstieg der Transmission einer regelmäßigen Ph-T-F-Probe.

### Ph-T-F

Um zu untersuchen ob bei Ph-T-F-Strukturen im C-Isomer ein Zusammenhang zwischen der zeitlichen Abnahme der Fluoreszenzemission und der Photoreaktion besteht wird eine strukturierte Fulgid-Probe (S145 Ph-T-F  $8 \times 10^{-3} \mu\text{m}$ ) mit regelmäßig angeordneten Dots im Konfokalmikroskop untersucht. Abb. 7.14(a) zeigt die Ausgangssituation. Im Anschluss wird die markierte Struktur mit grünem Licht ( $\lambda_e = 514 \text{ nm}$ ,  $P_e = 5 \mu\text{W}$ ) für  $t_e = 20 \text{ s}$  beleuchtet.

Während der Beleuchtung wird gleichzeitig die Fluoreszenzemission und die Transmission aufgezeichnet. In Abb. 7.14(c) ist die zeitliche Abnahme der Fluoreszenz dargestellt in Abb. 7.14(d) die Zunahme der Transmission. Die Zunahme der Transmission entspricht der Abnahme der Absorption. Der Zerfall der Fluoreszenz und die Transmissionsänderung kann durch ein biexponentielles Modell beschrieben werden. Die nichtlineare Anpassung liefert die Amplituden und Raten:

$$a_{1,F} = 9230 \pm 1263 \text{ cts s}^{-1}$$

$$a_{2,F} = 13836 \pm 1063 \text{ cts s}^{-1}$$

$$a_{3,F} = 8538 \pm 345 \text{ cts s}^{-1}$$

$$k_{1,F} = 0.623 \pm 0.091 \text{ s}^{-1}$$

$$k_{2,F} = 0.129 \pm 0.016 \text{ s}^{-1}$$

$$a_{1,T} = -22.586 \pm 1.028 \text{ nA}$$

$$a_{2,T} = -49.357 \pm 0.855 \text{ nA}$$

$$a_{3,T} = 0.121 \pm 0.277 \text{ nA}$$

$$k_{1,T} = 0.616 \pm 0.027 \text{ s}^{-1}$$

$$k_{2,T} = 0.133 \pm 0.004 \text{ s}^{-1}$$

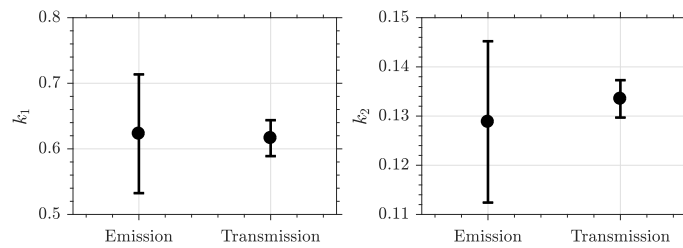


Abb. 7.15: Korrelation von Absorption und Fluoreszenz eines Ph-T-F-Dots. Modellparameter  $k_1$  und  $k_2$  mit 95 % Konfidenzintervall.

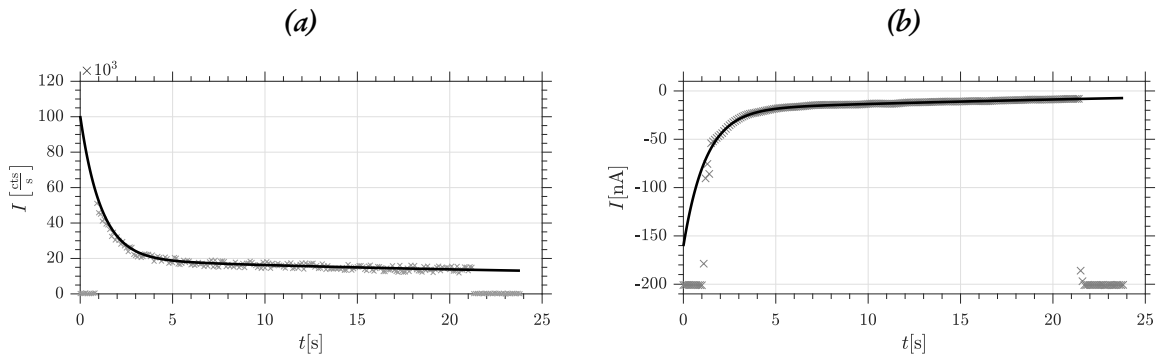


Abb. 7.16: zeitliche Fluoreszenzabnahme und zeitlicher Anstieg der Transmission eines einer F-DCP-F-Nanostruktur.

Vergleicht man die Raten von Fluoreszenzabnahme  $k_{i,F}$  und Transmissionsänderung  $k_{i,T}$ , so zeigt sich bei Berücksichtigung der Konfidenzintervalle für den Anpassungswert, dass  $k_{1,F}$  der Fluoreszenz dem  $k_{1,T}$  der Transmissionsänderung entspricht. Die Konfidenzintervalle überdecken sich. Analog verhält es sich für  $k_{2,F}$  und  $k_{2,T}$ . Grafisch ist dies in Abb. 7.17 dargestellt. Aufgrund der gleichen Änderungsraten existiert ein linearer Zusammenhang zwischen von Transmission und Fluoreszenz. Da die Transmission direkt mit dem Schaltzustand korreliert, korreliert auch die Fluoreszenz mit dem Schaltzustand.

Der biexponentielle Ansatz deutet auf zwei parallel verlaufende Prozesse hin. Diese können folgendermaßen beide der Photoreaktion  $C \rightarrow E$  zugeordnet werden: Die schnelle Komponente entspricht dem Prozess ungestörter Ringöffnung analog zum Reaktionsverhalten der Fulgide in Lösung, die langsame kann mit einer sterischen Behinderung der Reaktion der dicht gepackten Fulgidmoleküle im amorphen Dot erklärt werden. Begründet werden kann dies mit dem Auftreten beider Komponenten sowohl im Absorptionssignal als auch im Fluoreszenzsignal lediglich in amorphen Fulgiddots.

## F-DCP-F

Um zu untersuchen ob bei F-DCP-F-Strukturen im C-Isomer analog zu Ph-T-F-Strukturen ein Zusammenhang zwischen der zeitlichen Abnahme der Fluoreszenzemission und der Photoreaktion besteht wird eine strukturierte Fulgid-Probe (S135 F-DCP-F  $20 \times 10^{-3} \mu\text{m}$ ) mit regelmäßig angeordneten Dots im Konfokalmikroskop untersucht. Die Ausgangssituation entspricht der in Abb. 7.14(a). Im Anschluss wird ein einzelner Dot mit grünem Licht ( $\lambda_e = 514 \text{ nm}$ ,  $P_e = 5 \mu\text{W}$ ) für  $t_e = 20 \text{ s}$  beleuchtet.

In Abb. 7.16 ist die zeitliche Abnahme der Fluoreszenz und die Zunahme der Transmission dargestellt. Das Zeitverhalten beider Signale kann durch eine biexponentielle Modellfunktion beschrieben werden.

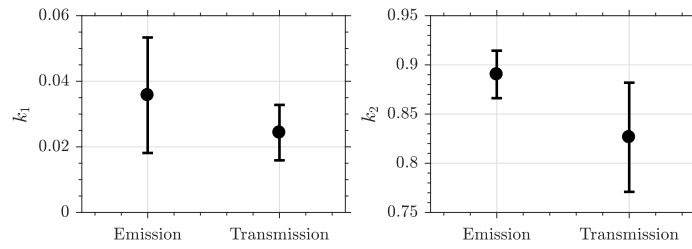


Abb. 7.17: Korrelation von Absorption und Fluoreszenz eines F-DCP-F-Dots. Modellparameter  $k_1$  und  $k_2$  mit 95 % Konfidenzintervall.

Die nichtlineare Anpassung ergibt:

$$\begin{aligned}
 a_{1,F} &= 38\,185 \pm 485 \text{ cts s}^{-1} & a_{1,T} &= -42.262 \pm 0.341 \text{ nA} \\
 a_{2,F} &= 11\,247 \pm 3186 \text{ cts s}^{-1} & a_{2,T} &= -26.311 \pm 6.492 \text{ nA} \\
 a_{3,F} &= 8173 \pm 3568 \text{ cts s}^{-1} & a_{3,T} &= 7.924 \pm 6.801 \text{ nA} \\
 k_{1,F} &= 0.890 \pm 0.024 \text{ s}^{-1} & k_{1,T} &= 0.826 \pm 0.075 \text{ s}^{-1} \\
 k_{2,F} &= 0.036 \pm 0.018 \text{ s}^{-1} & k_{2,T} &= 0.024 \pm 0.009 \text{ s}^{-1}
 \end{aligned}$$

Durch Vergleich der Raten von Fluoreszenzabnahme  $k_{i,F}$  und Transmissionsänderung  $k_{i,T}$  ergibt sich bei Berücksichtigung der Konfidenzintervalle für den Anpassungswert ein gleichartiges Verhalten von Fluoreszenz und Transmission. Die Konfidenzintervalle überdecken sich in Abb. 7.17. Daher existiert ein Korrelation zwischen Transmission und Fluoreszenz und Schaltzustand.

#### 7.2.4 Vergleich von Absorptions- und Fluoreszenz-SNOM

In den Vorarbeiten von Mager und Rath [18, 19] wurde das transmittierte Licht im optische Nahfeldmikroskop aufgezeichnet. der Bildkontrast entsteht bei dieser Methode aufgrund der unterschiedlichen Absorption der einzelnen Probenbereiche. In diesem Abschnitt wird die Detektion über Absorption mit der Detektion über Fluoreszenz anhand der Vermessung eines unregelmäßig strukturierten Bereichs einer Fulgid-Dot-Probe (S112 Ph-T-F,  $d = 10 \times 10^{-3} \mu\text{m}$ ) verglichen. Abb. 7.18 zeigt das Absorptions- und Fluoreszenzbild der Probe im SNOM, sowie die simultan aufgezeichnete Topographie. Die Messung erfasst mit  $150 \text{ px} \times 150 \text{ px}$  einen Probenbereich von  $1.5 \mu\text{m} \times 1.5 \mu\text{m}$ . Die Anregung erfolgte mit  $\lambda_e = 514 \text{ nm}$  bei einer Leistung von  $P_e = 5 \mu\text{W}$  am Eingang der Faser mit der SNOM-Spitze. Integriert wurde je Messpunkt für  $t_i = 25 \text{ ms}$ .

Rein visuell ausgewertet zeigt das Transmissionsbild (Abb. 7.18(a)) lediglich einen geringen Kontrast. Im direkten Vergleich zur Fluoreszenzaufnahme (Abb. 7.18(b)) wird erkennbar, dass über Absorption lediglich die größeren Fulgid-Dots erkennbar sind. Über den Fluoreszenznachweis gelingt auch die optische Detektion kleinster Fulgidstrukturen. Die Bestätigung des Fluoreszenzsignals erfolgt qualitativ über die Deckungsgleichheit der optischen Strukturen mit den Strukturen im Topographiebild (Abb. 7.18(c)).

Zur quantitativen Analyse werden den SNOM-Messungen Linienschnitte entlang der eingezeichneten Markierung entnommen. Diese sind in Abb. 7.19 dargestellt. Zur Auswertung des Signal-Kontrasts

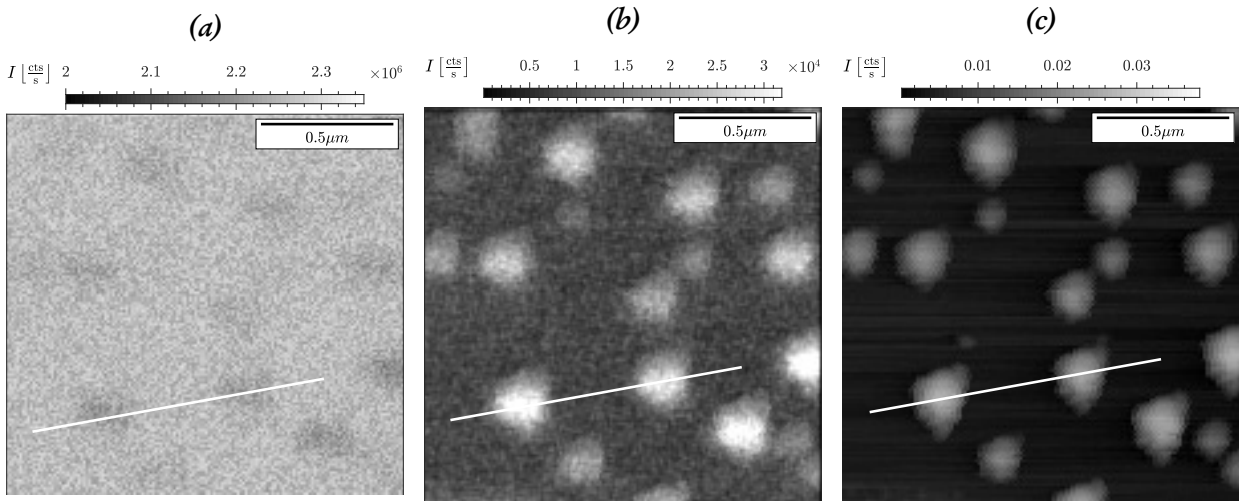


Abb. 7.18: Topographie, Absorptions- und Fluoreszenz-SNOM einer unregelmäßig strukturierten Fulgidprobe.

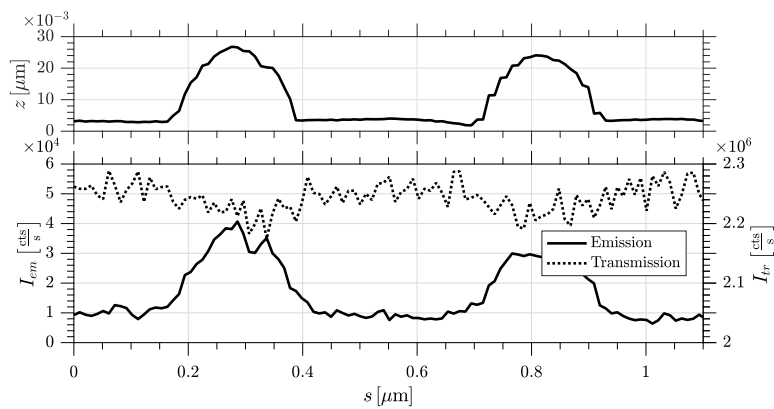


Abb. 7.19: Linienschnitte des Transmissions- und Fluoreszenz-SNOM, sowie der Topographie.

werde die Linienschnitte anhand der Topographie in Segmente ohne und mit Fulgid-Nanostruktur aufgeteilt. Ohne Struktur wird der Bereich  $B_o$  von  $s = 0.00 \dots 0.10 \mu\text{m}$ ,  $0.50 \dots 0.70 \mu\text{m}$  und  $1.00 \dots 1.10 \mu\text{m}$  zusammengefasst. Mit Struktur ist der Bereich  $B_m$  für  $s = 0.25 \dots 0.40 \mu\text{m}$  und  $0.75 \dots 0.90 \mu\text{m}$ . Diese Einteilung gilt sowohl für die Transmission als auch für die Fluoreszenz. Für die Transmission ergibt sich folgende statistische Zusammenfassung. Im Bereich ohne Struktur beträgt der Intensitätsmittelwert  $\overline{I_{t,o}} = 2.257 \pm 0.032 \times 10^6 \text{ cts s}^{-1}$  mit einer Standardabweichung von  $\sigma_{t,o} = 1.858 \times 10^4 \text{ cts s}^{-1}$ . Mit Struktur beträgt die mittlerer Transmission  $\overline{I_{t,m}} = 2.219 \pm 0.041 \times 10^6 \text{ cts s}^{-1}$  und die Standardabweichung ist  $\sigma_{t,m} = 2.045 \times 10^4 \text{ cts s}^{-1}$ . Als Kontrast ergibt sich somit das Intensitätsverhältnis:

$$\Gamma_{t,om} = \frac{\overline{I_{t,o}}}{\overline{I_{t,m}}} = \frac{2.257 \pm 0.003 \times 10^6 \text{ cts s}^{-1}}{2.219 \pm 0.004 \times 10^6 \text{ cts s}^{-1}} = 1.017 \pm 0.003.$$

Der Mittelwertunterschied für die Transmission ist statistisch grenzwertig signifikant.

Für Fluoreszenz der Fulgid-Strukturen ergibt sich ein anderes Bild. Der Fluoreszenzintensitätsmittelwert beträgt ohne Struktur  $\overline{I_{f,o}} = 9.260 \pm 0.239 \times 10^3 \text{ cts s}^{-1}$  bei einer Standardabweichung von  $\sigma_{f,o} = 1.514 \times 10^3 \text{ cts s}^{-1}$  und  $\overline{I_{f,m}} = 2.887 \pm 0.111 \times 10^4 \text{ cts s}^{-1}$  beziehungsweise  $\sigma_{t,m} = 6.059 \times 10^3 \text{ cts s}^{-1}$  mit Struktur. Der Kontrast im SNOM ist somit:

$$\Gamma_{f,mo} = \frac{\overline{I_{t,m}}}{\overline{I_{t,o}}} = \frac{9.260 \pm 0.239 \times 10^3 \text{ cts s}^{-1}}{2.887 \pm 0.111 \times 10^4 \text{ cts s}^{-1}} = 3.201 \pm 0.021.$$

Mit dem guten Kontrastverhältnis  $\geq 3$  im SNOM lassen sich statistisch sicher auch kleine, schwach fluoreszierende Dots nachweisen.

## 7.3 Lokales Schalten in unstrukturierter Fulgid-Polymer-Schicht

In der Literatur wurden optische Speichermedien durch Einbettung photochromer Moleküle in Polymermatrix diskutiert. Die prinzipielle Eignung dieses Verfahrens wurde von Matsui bereits im Jahr 1994 gezeigt [46]. Im Rahmen mehrerer Abschlussarbeiten [1, 24, 28] in unserer Arbeitsgruppe wurden die in Polymer eingebetteten Fulgide hinsichtlich ihrer photophysikalischen Eigenschaften näher charakterisiert. Insbesondere Eggersperger [1] befasst sich mit den Fluoreszenzeigenschaften der in der Matrix gelösten Fulgide. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Dünnschicht-Proben mit in Polymermatrix gelöstem Fulgid auf ihre Eignung als optischer Speicher näher untersucht.

### 7.3.1 Proben

Die untersuchten Dünnschicht-Proben wurden durch Rotationsbeschichtung<sup>10</sup> von Quarzglasplättchen mit Polymer-Fulgid-Mischung hergestellt. Polymer und Fulgid werden hierfür im Lösungsmittel in definiertem Mischungsverhältnis gelöst. Im Anschluss wird die Lösung auf ein mit Plasma gereinigtes

<sup>10</sup>Rotationsbeschichtung - engl. Spin-Coating

Quarzglasplättchen im Zentrum aufgetropft. Dieses rotiert mit hoher Geschwindigkeit. Die Zentrifugalkraft verteilt das Gemisch gleichmäßig über das Plättchen. Überschüssiges Lösungsmittel wird radial weggeschleudert beziehungsweise verdunstet. Zurück bleibt ein dünner Film aus Polymer und Fulgid. Durch Wahl der Konzentration von Polymer im Lösungsmittel, das heißt durch Veränderung der Viskosität, kann die Filmdicke eingestellt werden.

Die Konzentration der Fulgidmoleküle relativ zum Polymer bestimmt die Optische Dichte des Dünnsfilms. Berechnet werden kann dies mit Hilfe des Lambert-Beer-Gesetz<sup>11</sup>. Es beschreibt die Absorption des eingestrahnten Lichts durch ein Medium mit bekannter Dicke und Konzentration einer Substanz.

$$OD = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon_\lambda \cdot c \cdot d \Leftrightarrow c = \frac{OD}{\varepsilon_\lambda \cdot d} \quad (7.9)$$

Parameter sind die gewünschte Optische Dichte  $OD$ , der wellenlängenabhängige Extinktionskoeffizient des Fulgids  $\varepsilon_\lambda$  und die Filmdicke  $d$ . Die Materialparameter des Fulgids sind in Tabelle Tbl. 6.2 aufgelistet. Aus der Konzentration  $c$  lässt sich bei bekanntem Volumen  $V$  und der molaren Masse  $M$  die Einwaage des Fulgids relativ zum Polymer durch  $m = c \cdot V \cdot M$  berechnen.

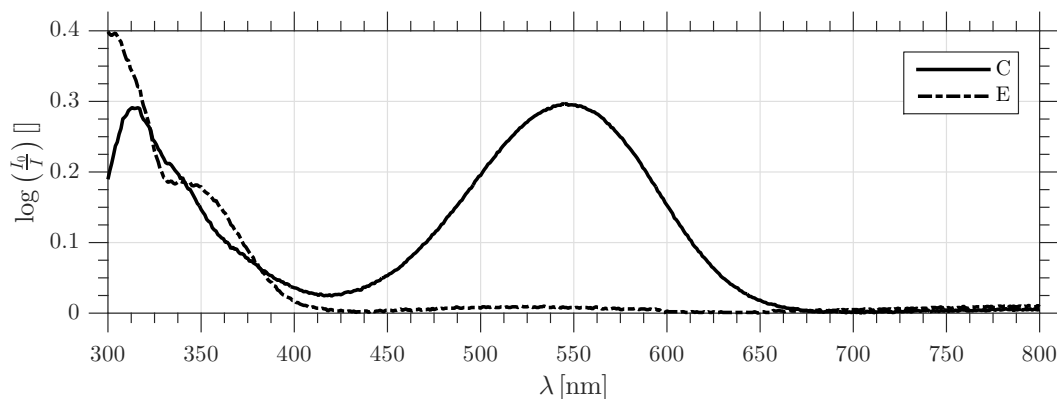


Abb. 7.20: Absorptionsspektrum der Dünnschichtprobe mit in **PMMA**-Matrix gelöstem **Ph-T-F**.

Als Polymer wird Polymethylmethacrylat **PMMA**<sup>12</sup> verwendet. Dieses wird gemeinsam mit dem Fulgid in Dichlormethan<sup>13</sup> gelöst. Mit einem **PMMA**-Konzentration von  $c_{P/S} = 0.239 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und einer Schleudergeschwindigkeit  $n = 20000 \text{ min}^{-1}$  wurden so Proben mit Filmdicken von  $d = 280 - 320 \text{ nm}$  hergestellt. Die Filmdicke wurde mit einem Profilometer<sup>14</sup> überprüft. In der im Folgenden untersuchten Probe beträgt die Konzentration von **Ph-T-F** zu **PMMA**  $c_{F/P} = 0.985 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ . Es wurden  $m_F = 14.3 \mu\text{g}$  **Ph-T-F** mit  $m_P = 50.0 \mu\text{g}$  **PMMA** in  $V_S = 2.4 \text{ ml}$  Dichlormethan gelöst. Da **Ph-T-F** im C-Isomer vorliegt wurde der gesamte Prozess im Dunkeln unter Rotlicht durchgeführt um keine Schaltreaktion auszulösen. Das Absorptionsspektrum der Probe im C- und E-Isomer ist in Abb. 7.20 dargestellt.

<sup>11</sup>Nach den Physikern Johann Heinrich Lambert (1728–+1777) und August Beer (1825–+1863). Lambert beschreibt 1760 die Grundlagen der Intensitätsmessung des Lichts. Beer erweitert diese 1852 um die Konzentrationsabhängigkeit des absorbierenden Mediums.

<sup>12</sup> RÖHM 7N PLEXIGLAS – Polymethylmethacrylat (**PMMA**)

<sup>13</sup>MERCK UVASOL 106048 – Dichlormethan  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

<sup>14</sup>VEECO/SLOAN DEKTAK II – Profilometer



### 7.3.2 Speichern

Im Folgenden Abschnitt wird die in Abs. 7.3.1 beschriebenen Probe auf ihre Eignung als Speichermedium untersucht. Hierzu wird die Probe initialisiert. Sie wird integral beleuchtet um das photostationäre Gleichgewicht von C- und E-Isomer herzustellen. Dies erfolgt durch Beleuchtung mit einem auf 10 mm Durchmesser aufgeweiteten, ultraviolettem Laserstrahl ( $\lambda_e = 367 \text{ nm}$ ,  $P_e = 5 \text{ mW}^{15}$ ). Im Anschluss wurde ein rechteckiger Bereich durch lokale Beleuchtung im konfokalen Mikroskop mit grünem Laserlicht ( $\lambda_e = 514.3 \text{ nm}$ ) bei einer Leistung von  $P_e = 20 \mu\text{W}$ , einem Punktabstand von  $d = 0.6 \mu\text{m}$  und einer Beleuchtungsdauer von  $t_e = 2 \text{ s}$  je Punkt ins nicht fluoreszierende E-Isomer umgeschaltet.

Zur Bildgebung wurde eine Konfokalmikroskopie-Aufnahme des Grenzbereichs zwischen C- und E-Isomer erstellt (Abb. 7.21(a)). Hierzu wurde die Fluoreszenz des im Polymer gelösten Ph-T-F mit grünem Licht ( $\lambda_e = 514.3 \text{ nm}$ ,  $P_e = 100 \text{ nW}$ ) angeregt. Im Nachweis wurde ein Langpass-Filter<sup>16</sup> verwendet um die Fluoreszenz vom Anregungslicht zu isolieren.

In beide Flächen wurde Programmgesteuert der Schriftzug „uni“ geschrieben. Der Punktabstand der Schrift beträgt  $D_s = 1.2 \mu\text{m}$ . Die Parameter zum Schreiben waren:

- E→C (oben): Beleuchtung für  $t_{s,UV} = 2 \text{ s}$  mit UV ( $\lambda_{w,UV} = 367 \text{ nm}$ ,  $P_{w,UV} = 4 \mu\text{W}$ ).
- C→E (unten): Beleuchtung für  $t_{w,vis} = 2 \text{ s}$  mit grünem Licht ( $\lambda_{w,vis} = 514.3 \text{ nm}$ ,  $P_{w,vis} = 10 \mu\text{W}$ ).

Nach dem vollständigen Schreibvorgang in beide Flächen wurde ein weiteres Konfokalmikroskop-Bild aufgenommen (Abb. 7.21(b)). Es sind deutlich die zwei Schriftzüge „uni“ zu erkennen. Entlang der Markierungen in Abb. 7.21 wurden Linienschnitte der Fluoreszenzbilder erstellt. Diese sind in Abb. 7.22 dargestellt.

Die im oberen Bereich positiv geschriebenen Punkte haben eine Halbwertsbreite von  $d_{C \rightarrow E} = 0.779 \mu\text{m}$ . Das detektierte Fluoreszenzsignal hat im Punkt eine Amplitude von  $I_{P,E} = 2.2 \times 10^5 \text{ cts s}^{-1}$ . Der Untergrund fluoresziert mit  $I_{U,E} = 0.3 \times 10^5 \text{ cts s}^{-1}$ . Der Kontrast ist somit

$$\Gamma_{P,E} = \frac{I_{P,E}}{I_{U,E}} = \frac{2.2 \times 10^5 \text{ cts s}^{-1}}{0.31 \times 10^5 \text{ cts s}^{-1}} = 7.1.$$

Zwischen 3 direkt nebeneinander liegenden Punkten sinkt das Signal auf  $I_{PP,E} = 1.15 \times 10^5 \text{ cts s}^{-1}$  ab. Dies ergibt eine Punkt zu Punkt Kontrast von

$$\Gamma_{PP,E} = \frac{I_{P,E}}{I_{PP,E}} = \frac{2.2 \times 10^5 \text{ cts s}^{-1}}{1.15 \times 10^5 \text{ cts s}^{-1}} = 1.9.$$

Analysiert man die im unteren Teil negativ geschriebenen Punkte im Linienschnitt, so sind diese breiter als die positiv geschriebenen. Die Halbwertsbreite beträgt  $d_{E \rightarrow C} = 1.14 \mu\text{m}$ . Diese gegenüber  $d_{C \rightarrow E}$  um 46 % breitere Struktur ist durch den Wellenlängenunterschied von  $\lambda_{w,UV}$  zu  $\lambda_{w,vis}$  von 40 % und

<sup>15</sup>CORHERENT MIRA 900B, gepulst,  $f = 78 \text{ MHz}$ , frequenzverdoppelt im BBO-Kristall

<sup>16</sup>OMEGA AELP540 – Langpassfilter

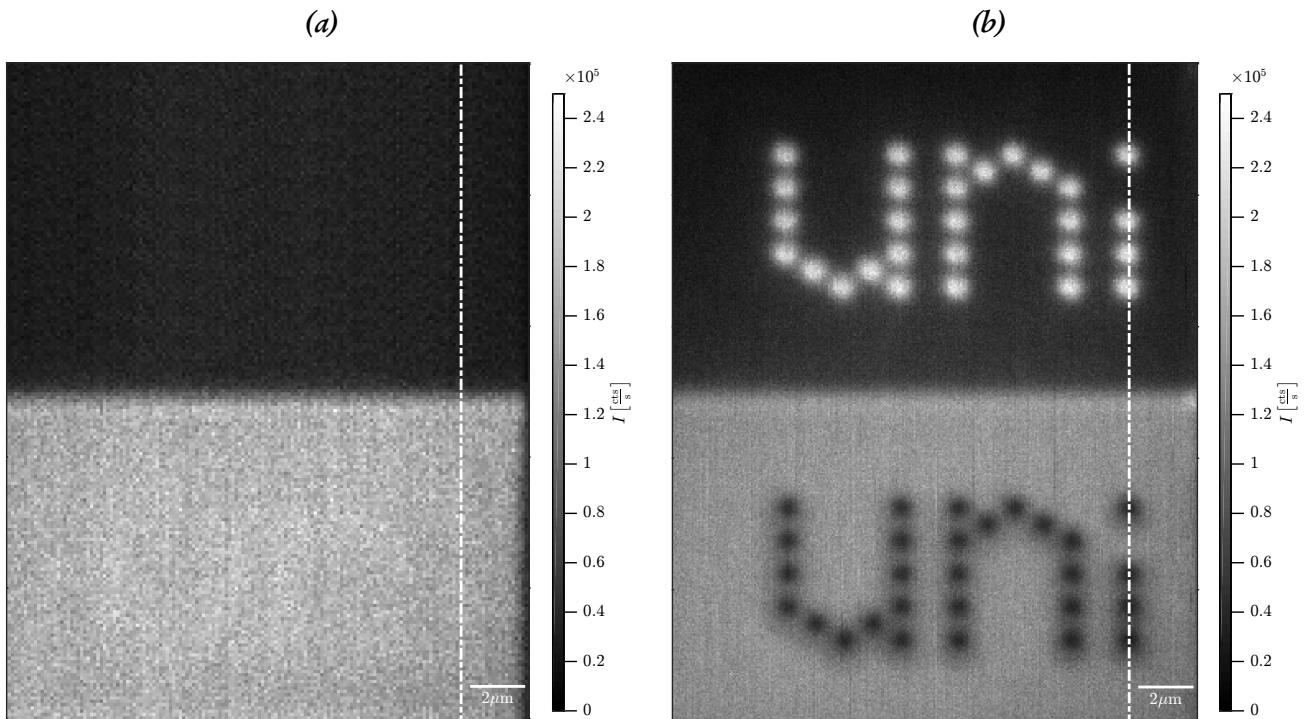


Abb. 7.21: Speicherversuch in Ph-T-F in PMMA.

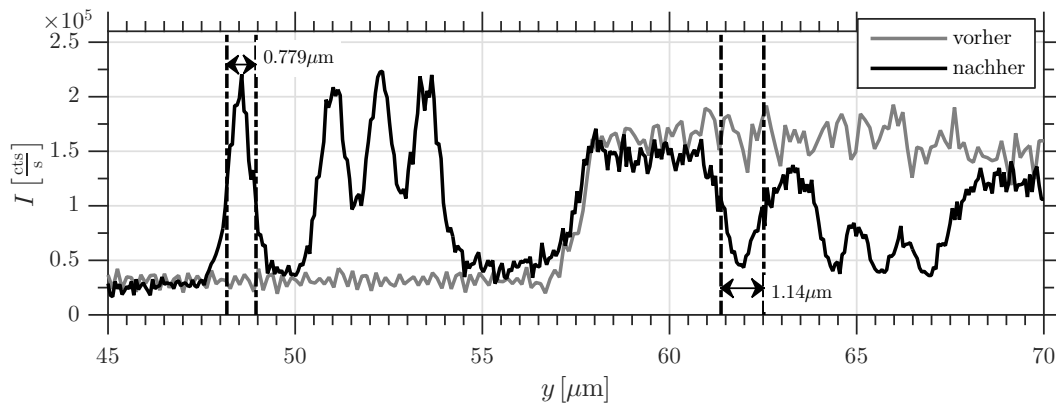


Abb. 7.22

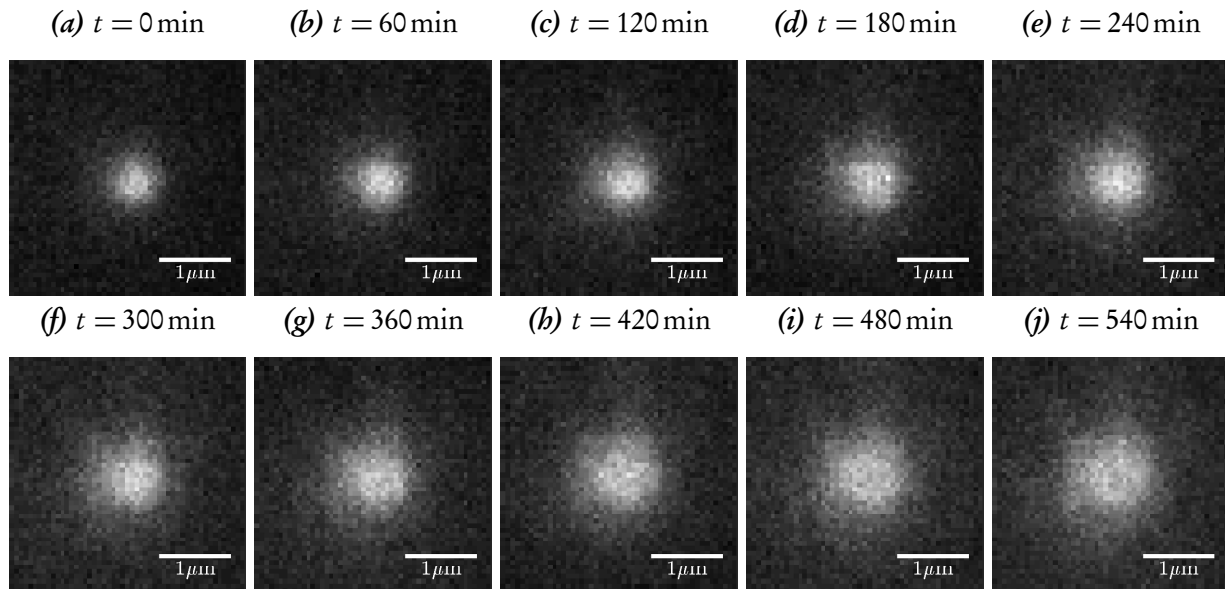


Abb. 7.23: Zeitverhalten im Konfokalmikroskop

der höheren Anregungsleistung zum  $C \rightarrow E$ -Schreiben zu erklären. Die Signalhöhe beträgt im Punkt  $I_{P,C} = 0.46 \times 10^5 \text{ cts s}^{-1}$  zu  $I_{U,C} = 1.7 \times 10^5 \text{ cts s}^{-1}$  der umgebenden Bereiche mit einem hohen Anteil von  $\text{Ph-T-F}_C$ . Es ergibt sich ein Kontrast von

$$\Gamma_{P,C} = \frac{I_{U,C}}{I_{P,C}} = \frac{1.7 \times 10^5 \text{ cts s}^{-1}}{0.46 \times 10^5 \text{ cts s}^{-1}} = 3.7.$$

Dieser sinkt im Bereich der drei direkt nebeneinander liegenden Punkte weiter ab. Der Signalhub ist mit absolut  $\Delta I_{PP,C} = 0.41 \times 10^5 \text{ cts s}^{-1}$  eher gering. Als Kontrast ergibt sich ein Verhältnis von:

$$\Gamma_{PP,C} = \frac{I_{PP,C}}{I_{P,C}} = \frac{0.81 \times 10^5 \text{ cts s}^{-1}}{0.46 \times 10^5 \text{ cts s}^{-1}} = 1.76.$$

Als Ergebnis dieses Speicherversuchs ergibt sich, dass in dünne  $\text{Ph-T-F}$  in  $\text{PMMA}$ -Matrix-Schichten erfolgreich gespeichert und ausgelesen werden kann. Der erzielbare Kontrast erreicht hohe Werte von  $\Gamma_{P,E} = 7.1$ . Die gespeicherten Strukturen sind abhängig von der Ausgangskonfiguration unterschiedlich breit.

### 7.3.3 Zeitliche Stabilität

Da in der untersuchten Probe das Fulgid lediglich in Polymer gelöst, nicht aber chemisch verbunden ist können Diffusionseffekte auftreten. In der Diskussion in unserer Arbeitsgruppe entstand so der Verdacht, dass sich Fulgidmoleküle innerhalb der Schicht umordnen können, und so in der Anwendung als Speicher, Informationen durch Positionsänderung verloren gehen. Aufgrund dessen wurde die zeitliche Stabilität der Probe und der gespeicherten Informationen über einen Arbeitstag verfolgt und ausgewertet. Im Konfokalmikroskop wurde die Probe über den Tag in regelmäßigen Abständen vermessen. Der Bildbereich umfasst  $3.2 \mu\text{m} \times 3.2 \mu\text{m}$  mit  $50 \text{ px} \times 50 \text{ px}$ . Vor Beginn der Messungen wurde die Probe

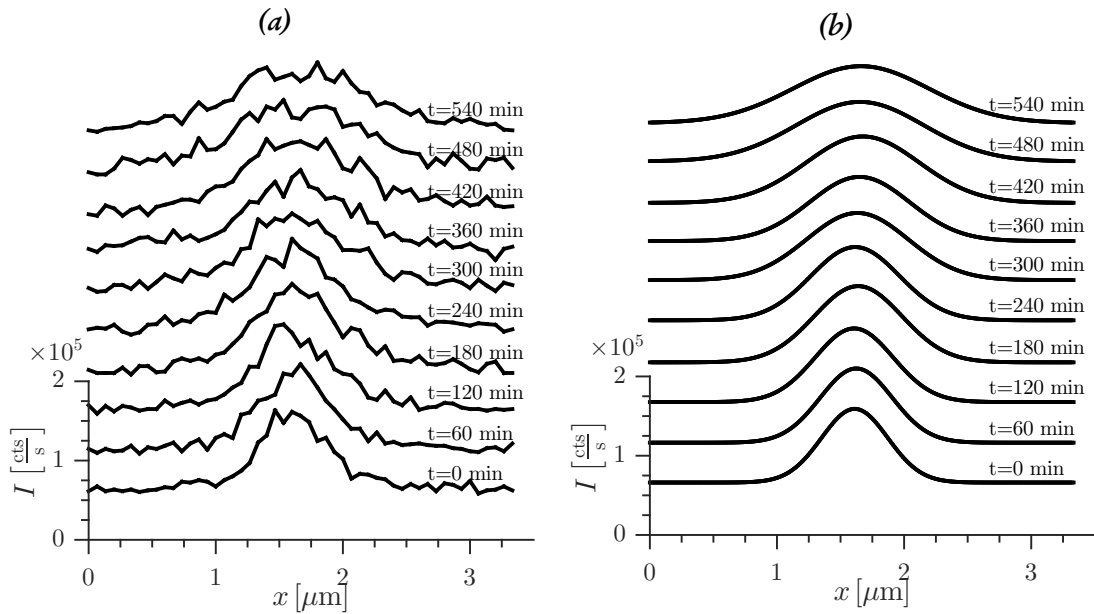


Abb. 7.24: Diffusion Ph-T-F in PMMA über 6 Stunden. Zentrale Linienschnitte in  $X$  und numerische Anpassung.

analog zu Abs. 7.3.2 im E-Isomer initialisiert. Im Anschluss wurde im Bildbereich vor Beginn ein einzelner Punkt durch Beleuchtung mit ultraviolettem Licht ( $\lambda_{w,UV} = 367 \text{ nm}$ ,  $P_{w,UV} = 4 \mu\text{W}$ ,  $t_{w,UV} = 2 \text{ s}$ ) positiv geschrieben. Als Anregung zur Bildgebung wurde sichtbares Licht mit  $\lambda_e = 514.3 \text{ nm}$ ,  $P_e = 100 \text{ nW}$  verwendet. Es ergeben sich die in Abb. 7.23 dargestellten Bilder des gespeicherten Punkts. Die Abnahme der maximalen Fluoreszenzintensität und die Verbreiterung des Punkts über die Zeit sind deutlich zu erkennen.

Die in Abb. 7.24(a) dargestellten Linienschnitte des Fluoreszenzsignals lassen sich durch eine Gauss-Kurven mit Offset mathematisch beschreiben. Es gilt

$$y = a \cdot e^{\left(\frac{x-b}{c}\right)^2} + d \quad (7.10)$$

hierbei ist  $a$  die Amplitude,  $b$  die Verschiebung des Mittelpunkts und  $c$  ein Maß für die Breite der Glockenkurve. In Abb. 7.25 ist wurde dieses mathematische Modell an die Messdaten angepasst. Hierzu wurde der Levenberg-Marquardt-Algorithmus zur nichtlinearen Anpassung verwendet. Dargestellt sind die Kurven zum Beginn  $t = 0 \text{ min}$  und am Ende der Messreihe  $t = 540 \text{ min}$ . Die Halbwertsbreite wächst über diesen Zeitraum von  $b_0 = 0.591 \mu\text{m}$  auf  $b_{540} = 1.239 \mu\text{m}$  an. Die maximale Fluoreszenzintensität sinkt von  $I_0 = 9.29 \pm 0.57 \times 10^4 \text{ cts s}^{-1}$  auf  $I_{540} = 9.29 \pm 0.57 \times 10^4 \text{ cts s}^{-1}$  ab.

Die Fit-Parameter für die einzelnen Messzeitpunkte sind in Tbl. 7.4 aufgelistet. Die Verbreiterung der Struktur im Konfokalmikroskop-Bild entspricht der Bewegung von Fulgid-Molekülen innerhalb der Polymer-Matrix, das heißt **Ph-T-F** ist in **PMMA** bei Raumtemperatur beweglich. Anhand der Anpassungs-Parameter in Tbl. 7.4 lässt sich die Diffusionsgeschwindigkeit für **Ph-T-F** in **PMMA** errechnen. Hierzu wird die Halbwertsbreite  $b_{FWHM}$  linear angepasst:

$$b_{FWHM} = a \cdot t + b$$

mit der Diffusionsgeschwindigkeit  $a = 1.169 \pm 0.179 \times 10^{-3} \mu\text{m min}^{-1}$  und der ursprünglichen Strukturweite  $b = 0.565 \pm 0.057 \mu\text{m}$ . Die lineare Anpassung ist in Abb. 7.26 dargestellt. Aufgrund dieser

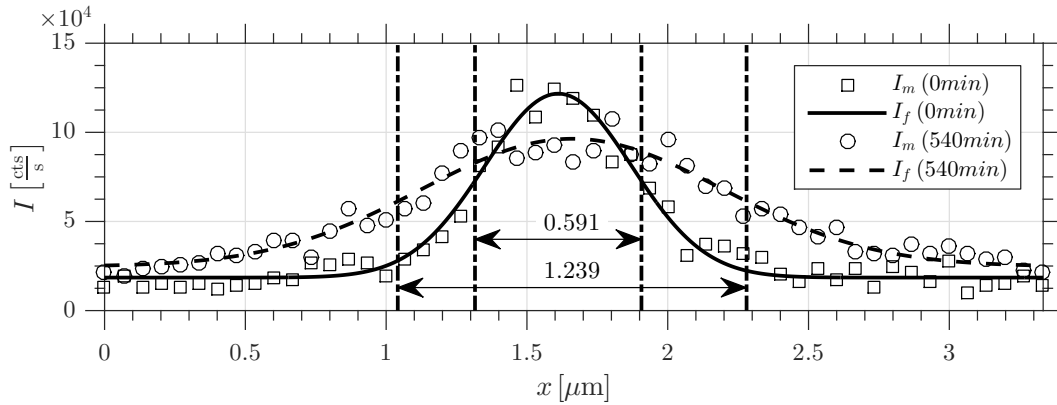


Abb. 7.25: Anpassung der Gauss-Kurve (Gl. (7.10)) an die Messdaten.

Zeit $t$ [min]	Amplitude $a \times 10^4$ [ctss $^{-1}$ ]	Position $b$ [μm]	Breite $c$ [μm]	Offset $d \times 10^4$ [ctss $^{-1}$ ]	FWHM $b_{FWHM}$ [μm]
0	$9.29 \pm 0.57$	$1.61 \pm 0.02$	$0.369 \pm 0.028$	$1.68 \pm 0.22$	$0.591 \pm 0.012$
60	$9.35 \pm 0.52$	$1.62 \pm 0.02$	$0.401 \pm 0.028$	$1.78 \pm 0.21$	$0.646 \pm 0.011$
120	$9.28 \pm 0.62$	$1.61 \pm 0.03$	$0.434 \pm 0.036$	$1.98 \pm 0.27$	$0.705 \pm 0.038$
180	$9.61 \pm 0.58$	$1.64 \pm 0.02$	$0.488 \pm 0.038$	$2.06 \pm 0.29$	$0.803 \pm 0.065$
240	$9.23 \pm 0.59$	$1.62 \pm 0.03$	$0.493 \pm 0.040$	$2.46 \pm 0.29$	$0.796 \pm 0.039$
300	$8.46 \pm 0.54$	$1.63 \pm 0.04$	$0.566 \pm 0.048$	$2.61 \pm 0.33$	$0.921 \pm 0.065$
360	$8.08 \pm 0.58$	$1.65 \pm 0.03$	$0.557 \pm 0.052$	$2.62 \pm 0.34$	$0.914 \pm 0.065$
420	$8.37 \pm 0.59$	$1.67 \pm 0.03$	$0.630 \pm 0.060$	$2.50 \pm 0.40$	$1.02 \pm 0.13$
480	$7.50 \pm 0.61$	$1.65 \pm 0.04$	$0.711 \pm 0.082$	$2.84 \pm 0.50$	$1.17 \pm 0.11$
540	$7.17 \pm 0.61$	$1.66 \pm 0.04$	$0.755 \pm 0.079$	$2.75 \pm 0.46$	$1.24 \pm 0.12$

Tab. 7.4: Parameter in Gl. (7.10) zur Modellierung der Diffusion von Ph-T-F in PMMA.

Diffusionsbewegung ist eine dünne Ph-T-F in PMMA-Schicht für optische Speicheranwendungen ungeeignet.

## 7.4 Lokales Schalten in regelmäßig strukturierten Schichten

In [19] wurde der Schaltzustand einer Fulgid-Struktur durch Messung der Absorption bestimmt. Das sehr geringe Signal-Rausch-Verhältnis und der hohe Streuuntergrund der Nanostrukturen erforderten einen differentiellen Nachweis. Hierzu wurde die Absorption vor und nach der Schalthandlung bestimmt und miteinander verglichen. Geringere Absorption bedeutet, dass die Nanostruktur im E-Isomer vorliegt. Dies entspricht dem Speicherzustand 0. Höhere Absorption zeigt eine logische 1 und das C-Isomer in der Nanostruktur an.

In Abs. 6.4 wird die Korrelation zwischen Absorption und Fluoreszenz und der Isomeren Form von

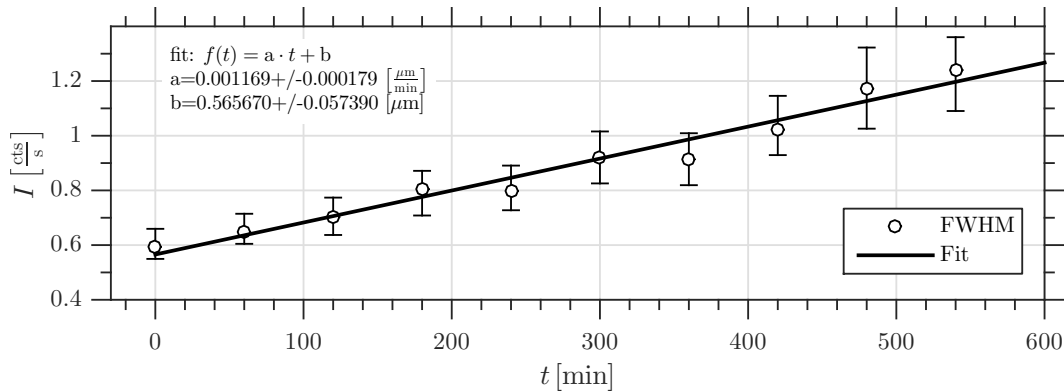


Abb. 7.26: Bestimmung der Diffusionsgeschwindigkeit

Fulgiden beschrieben. Weitergehende detaillierte Analysen finden sich in der Diplomarbeit von M. Eggenberger [1]. Diese Korrelation ermöglicht den Schaltzustand eines Dots über dessen Fluoreszenz zu bestimmen, da nur das C-Isomer bei Anregung mit sichtbarem Licht ( $\lambda_{ex} = 476 \text{ nm} \dots 532 \text{ nm}$ ) fluoresziert. Das E-Isomer fluoresziert aufgrund fehlender Absorption im Sichtbaren nicht.

In den folgenden Abschnitten werden Experimente zur optischen Datenspeicherung in aus Fulgid bestehenden Nanostrukturen beschrieben. Der Nachweis des Speicherinhalts erfolgt durch Detektion des emittierten Fluoreszenzlichts der Fulgide im C-Isomer bei Anregung mit sichtbarem Licht.

#### 7.4.1 Wiederholbarkeit

In Abs. 7.2.1 wird das reversible An- und Ausschalten der Fluoreszenz eines einzelnen Fulgid-Dots gezeigt. Dieser Dot befindet sich vollständig auf der Oberfläche des Quarzsubstrats. In diesem Abschnitt wird nun das lokale Umschalten eines Fulgid-Dots in hexagonal dichter Packung untersucht. Das Fulgid befindet sich vollständig in einer Lochstruktur mit  $d_L = 430 \times 10^{-3} \mu\text{m}$  Durchmesser und einer Tiefe von  $h_L = 68 \times 10^{-3} \mu\text{m}$ . Zwei benachbarte Löcher haben einen Mittenabstand von  $D_L = 800 \mu\text{m}$ . Die Löcher sind zu 90 % mit Fulgid gefüllt. Bei der untersuchten Probe S141 handelt es sich um eine Ph-T-F-Schicht.

Ziel des hier beschriebenen Versuchs ist das reversible An- und Ausschalten der Fluoreszenz einer einzelnen eingebetteten Fulgid-Nanostruktur. Hierzu werden die Fulgidmoleküle im Dot abwechselnd durch Beleuchtung mit ultraviolettem und grünem Licht zwischen E-Isomer und C-Isomer hin- und hergeschaltet. Bei Anregung mit grünem Licht zur Bildgebung fluoreszieren die Fulgidmoleküle im C-Isomer. Die Fulgidmoleküle im E-Isomer fluoreszieren nicht.

Vor der ersten Schalthandlung wird der Probenbereich initialisiert. Hierbei werden der zu untersuchende Dot und die 6 nächsten Nachbarn lokal mit grünem Licht mit  $\lambda_{w,vis} = 514.3 \text{ nm}$  bei einer Leistung von  $P_{w,vis} = 100 \mu\text{W}$  für jeweils  $t_{w,vis} = 2 \text{ s}$  beleuchtet. Die Moleküle in den beleuchteten Dots werden hierdurch ins E-Isomer umgeschaltet. Als Ergebnis ergibt sich die in Abb. 7.27(a) dargestellte Ausgangssituation. Das Fluoreszenzbild wurde im Konfokalmikroskop aufgenommen. Die Anregung erfolgt mit sichtbarem Licht mit  $\lambda_e = 514.3 \text{ nm}$  und einer Leistung  $P_e = 1 \mu\text{W}$ .

Im Anschluss wird der zentrale Dot für  $t_{w,UV} = 4 \text{ s}$  mit UV ( $\lambda_{w,UV} = 367 \text{ nm}$ ) bei einer Leistung von

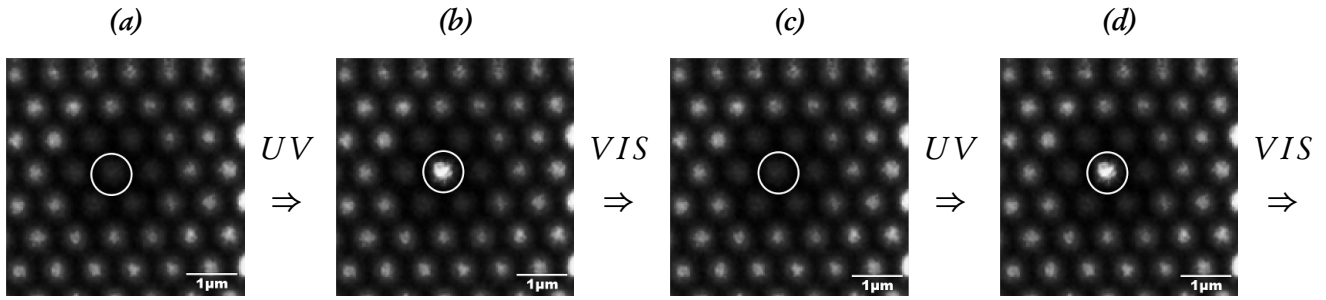


Abb. 7.27: Sequenz aus 4 Fluoreszenzbildern zum reversiblen Speichern in regelmäßige Fulgid-Strukturen.

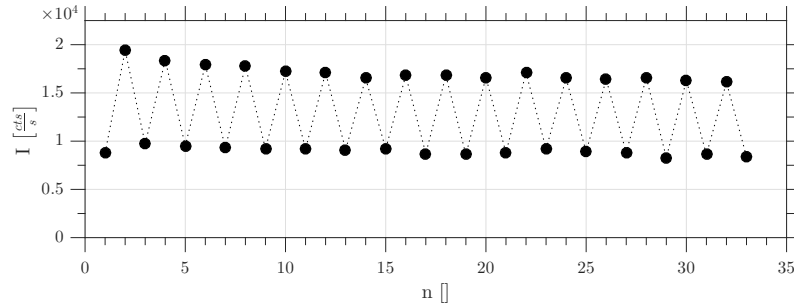


Abb. 7.28: Fluoreszenzintensität des zentralen Dots aus Abb. 7.27 bei 32 Schalthandlungen

$P_{w,UV} = 50 \mu\text{W}$  beleuchtet. Die Moleküle im Dot werden bis zum Erreichen des photostationären Gleichgewichts von C- und E-Isomer ins fluoreszierende C-Isomer umgeschaltet. Es ergibt sich das Fluoreszenzbild in Abb. 7.27(b). Die Parameter zur Bildgebung entsprechen den Parameter in (a).

Im nächsten Schritt wird für  $t_{w,vis} = 2\text{s}$  der zentrale Dot lokal mit sichtbarem Licht beleuchtet ( $\lambda_{w,vis} = 514.3\text{ nm}$ ,  $P_{w,vis} = 100 \mu\text{W}$ ). Die Fulgidmoleküle werden ins E-Isomer umgeschaltet. Die Moleküle fluoreszieren somit bei Anregung im Sichtbaren nicht. Es ergibt sich ein der Ausgangssituation (a) ähnliche Abbildung (c). Anschließend beginnt der Zyklus von neuem mit der Beleuchtung mit ultraviolettem Licht.

Auf diese Art wurde die Fluoreszenz des zentralen Dots 32 Mal an- und ausgeschaltet. Der Intensitätsverlauf des Dots über die Sequenz ist in Abb. 7.28 dargestellt. Zu Beginn der Sequenz beträgt der absolute Signalunterschied zwischen Fluoreszenz an und aus  $\Delta I_{1 \rightarrow 2} = 10.61 \times 10^3 \text{ cts s}^{-1}$  bei einem Untergrund von  $I_{E,1} = 8.79 \times 10^3 \text{ cts s}^{-1}$  des Dots im E-Isomer. Es ergibt sich ein Kontrast zwischen Schalthandlung 1 und 2 von

$$\Gamma_{1 \rightarrow 2} = \frac{I_2}{I_1} = \frac{19.40 \times 10^3 \text{ cts s}^{-1}}{8.79 \times 10^3 \text{ cts s}^{-1}} = 2.21.$$

Nach 32 Schalthandlungen ist der absolute Signalunterschied auf  $\Delta I_{31 \rightarrow 32} = 7.52 \times 10^3 \text{ cts s}^{-1}$  leicht abgesunken. Der Untergrund liegt bei  $I_{E,32} = 8.40 \times 10^3 \text{ cts s}^{-1}$ . Der Dot zeigt zum E-Isomer einen Kontrast von

$$\Gamma_{31 \rightarrow 32} = \frac{I_{32}}{I_{31}} = \frac{16.108 \times 10^3 \text{ cts s}^{-1}}{8.40 \times 10^3 \text{ cts s}^{-1}} = 1.92.$$

Das Absinken des Signalunterschieds tritt in den ersten Schalthandlungen auf, insbesondere ist die Amplitude der ersten E→C-Isomer Umschaltung höher als die weiteren. Der Versuch zeigt, dass die

Fluoreszenz eines einzelnen, in Löchern eingebetteten Dot reversibel an- und ausgeschaltet werden kann. Der Schaltzustand ohne Fluoreszenz korrespondiert mit dem E-Isomer von Ph-T-F. Der fluoreszierende Zustand entspricht dem photostationären Gleichgewicht von C- und E-Isomer von Ph-T-F im Dot. Hierbei emittieren nur die Moleküle im C-Isomer Fluoreszenz.

## 7.4.2 Stabilität

Eine für optische Speicher notwendige Eigenschaft ist die Stabilität der gespeicherten Daten beim Lesevorgang (vgl. Abs. 2.2.1). Bei den in dieser Arbeit verwendeten Photochromen initiiert die Einstrahlung von Licht in die charakteristische Absorptionsbande im sichtbaren Wellenlängenbereich sowohl die Schaltreaktion als auch die Fluoreszenzemission. Das bedeutet, dass bei jedem Lesevorgang ein gewisser Anteil der beleuchteten Moleküle in der Speicherzelle in den anderen Schaltzustand wechselt. Der Kontrast zwischen beiden Speicherzuständen nimmt so nach und nach ab.

Als alternatives Detektionsverfahren beschreibt Seibold den störungsfreie Nachweis des Schaltzustands im Mittleren Infrarot [54]. Hierbei treten jedoch andere Schwierigkeiten, wie beispielsweise das deutlich geringere laterale Auflösungsvermögen auf.

Im Folgenden Kapitel werden Untersuchungen zur Lesestabilität regelmäßiger Fulgid-Nanostrukturen dargestellt. Aufgenommen wurde das Fluoreszenzbild einer nanostrukturierten Ph-T-F-Schicht. Diese wurde zu Beginn durch integrale Beleuchtung mit ultraviolettem Licht ( $\lambda_{UV} = 350 \text{ nm}$ ) ins C-Isomer umgeschaltet. Anregung und Nachweis erfolgte im Konfokalmikroskop. Untersucht wurde ein  $20 \times 20 \mu\text{m}$  großer Probenbereich mit  $400 \text{ nm}$ -Löchern im hexagonalen Abstand von  $800 \text{ nm}$ . Gemessen wurden  $200 \times 200$  Punkte mit einer Integrationszeit  $t_{px} = 5 \cdot 20 \text{ ms}$ . In aufeinander folgenden Messungen desselben Probenausschnitts wurde die emittierte Fluoreszenz aufgezeichnet. Exemplarisch sind in Abbn. 7.29(a) bis 7.29(c) Bilder der Konfokalmikroskop-Messung nach 1, 15 und 30 Wiederholungen dargestellt.

Variiert wurde die Anregungsleistung im Bereich zwischen  $P_{exc} \in [5 \dots 40] \mu\text{W}$  bei konstanter Anregungswellenlänge  $\lambda_{exc} = 514 \text{ nm}$ . Ausgewertet wurde die gemittelte Fluoreszenzintensität im Messbereich. Die Abnahme der Fluoreszenz in Abhängigkeit von der Anregungsleistung ist in Abb. 7.29(d) dargestellt.

Nach Eggersperger [1] existieren bei Ph-T-F zwei Fluoreszenzkomponenten, das heißt zwei Zerfallskanäle. Die Anpassung kann daher mit einer biexponentiellen Zerfallsfunktion erfolgen:

$$\overline{I_{fluo}}(z) = a_1 \cdot e^{-b_1 \cdot z} + a_2 \cdot e^{-b_2 \cdot z} \quad (7.11)$$

Zur Identifikation der Leistungsabhängigkeit der Fluoreszenzabnahme wurde die biexponentielle Anpassung anhand normierter Messdaten durchgeführt. Dies ist in Abb. 7.29(e) grafisch und in Tbl. 7.5 tabellarisch dargestellt. Die eingestrahlte Leistung geht in die Koeffizienten  $b_i$   $i \in [1, 2]$  der Exponentialfunktionen ein. Dieses Verhalten im Fit nahezu linear zur eingestrahlten Leistung.

Die Parameter  $b_i$  hängen von der eingestrahlten Lichtleistung  $P$ , der bestrahlten Fläche  $A$ , der Beleuchtungsdauer  $t$  und der Rate der Fluoreszenzabnahme  $k_i$  ab:  $b_i = \frac{P}{A} \cdot k_i \cdot t$ .



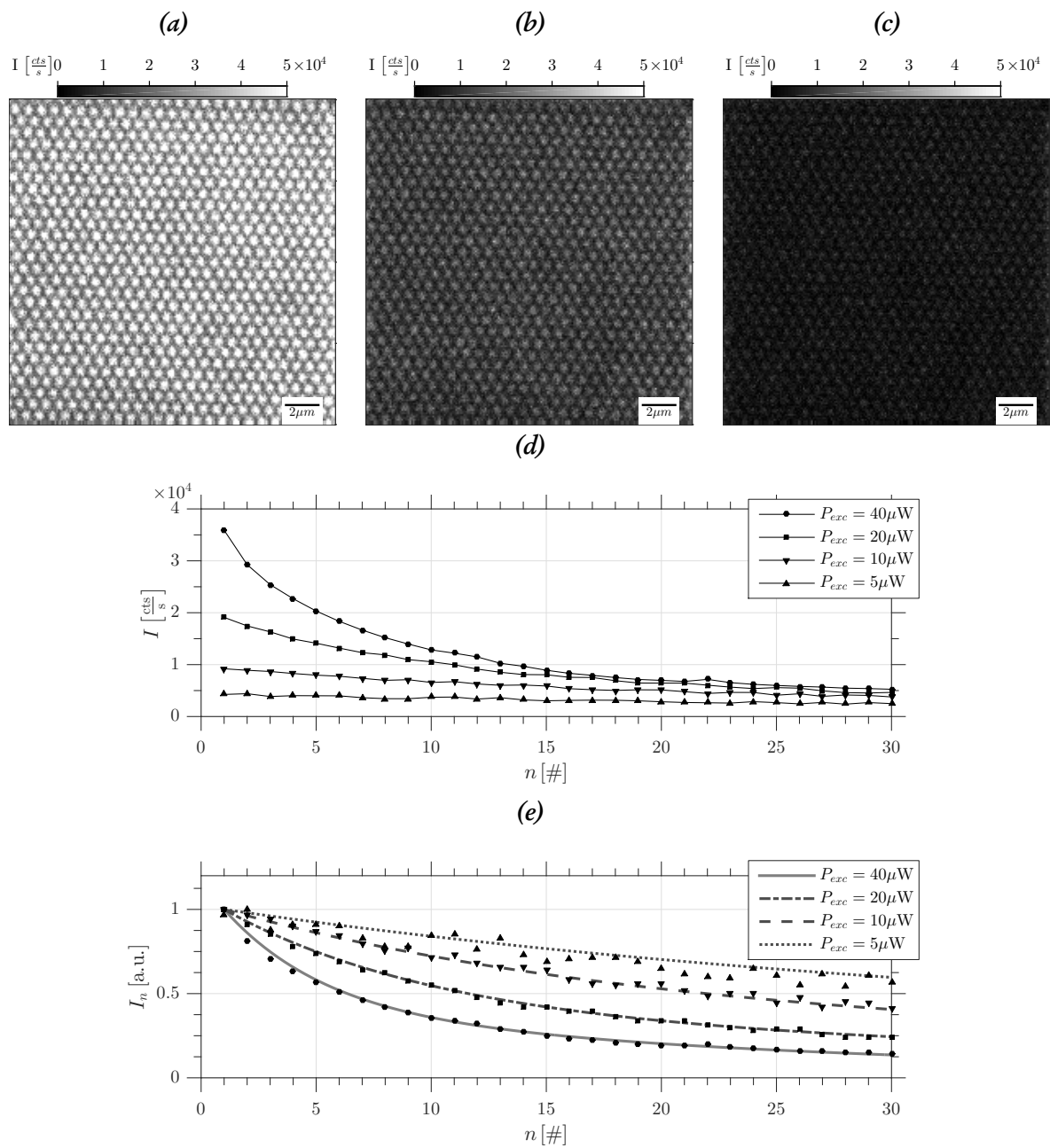


Abb. 7.29: Dargestellt sind Messungen zur Untersuchung der Lesestabilität einer Ph-T-F-Probe mit regelmäßigen Strukturen. Abbn. 7.29(a) bis 7.29(c) zeigen das Fluoreszenzbild nach 1, 15 und 30 Messungen. Die Abnahme der gemittelten Fluoreszenzintensität über die Messungen für unterschiedliche Anregungsleistungen zeigt Abb. 7.29(d). Die normierte Darstellung in Abb. 7.29(e) zeigt die Messdaten und die biexponentielle Anpassung der Fluoreszenzabnahme.

$P_{exc}$ [ $\times 10^{-6}$ W]	$a_1$ [W m $^{-2}$ ]	$b_1$ [m $^2$ W $^{-1}$ s $^{-1}$ ]	$a_2$ [W m $^{-2}$ ]	$b_2$ [m $^2$ W $^{-1}$ s $^{-1}$ ]
40	$0.7473 \pm 0.0885$	$0.2289 \pm 0.0383$	$0.3963 \pm 0.0993$	$0.0367 \pm 0.0074$
20	$0.7462 \pm 0.3438$	$0.1104 \pm 0.0721$	$0.3986 \pm 0.3876$	$0.0181 \pm 0.0142$
10	$0.7480 \pm 0.5627$	$0.0545 \pm 0.0580$	$0.4065 \pm 0.6461$	$0.0096 \pm 0.0123$
5	$0.7131 \pm 0.6185$	$0.0293 \pm 0.0358$	$0.4224 \pm 0.7762$	$0.0046 \pm 0.0068$

Tab. 7.5: Leseinstabilität in Abhängigkeit der Anregungsleistung.

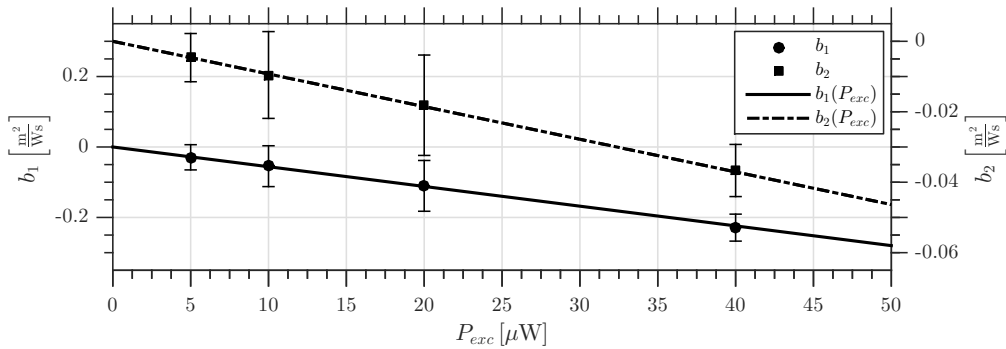


Abb. 7.30: Darstellung der Leistungsabhängigkeit der Leseinstabilität einer Ph-T-F-Probe. Die Parameter  $b_1$  und  $b_2$  aus Gl. (7.11) verhalten sich linear über der eingestrahlt Leistung  $P_{exc}$ .

### 7.4.3 Übersprechen

Mit Übersprechen wird die gegenseitige Beeinflussung benachbarter Strukturen bei lokalen Schaltvorgängen adressiert. Insbesondere bei Fulgid-Dots, die sich in Vertiefungen im Substrat befinden findet kein nachweisbarer Materialaustausch mit benachbarten Dots statt. In der Diskussion befindet sich der Dot- zu Dot Austausch über eine homogene dünne Benetzungsschicht auf der gesamten Substratoberfläche. Dieser sogenannte „Wetting-Layer“ wurde von Sauer [10] und Rath [9] nachgewiesen. Dieser theoretisch mögliche Materialaustauschpfad und seine Auswirkung auf lokale Schaltzustände konnte im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht nachgewiesen beziehungsweise verworfen werden.

Die Untersuchung des Übersprechen konzentriert sich daher auf die geometrisch-optischen Eigenschaften der lokalen Beleuchtung der einzelnen Fulgidstruktur. Im Konfokalmikroskop ist die Dimension des Fokus in der Probenebene linear abhängig von der Wellenlänge und reziprok zur numerischen Apertur NA. Die axiale Länge des konfokalen Spots ist mit  $\approx 1.5 \mu\text{m}$  Länge eine Größenordnung größer als die Strukturen auf der Probe  $h_{\text{ätz,max}} = 68 \times 10^{-3} \mu\text{m}$  (vgl. Tbl. 6.4). Hierdurch ist sichergestellt, dass der gesamte Fulgid-Dot beleuchtet und angeregt wird. Der Öffnungswinkel des fokussierten Lichtstrahls für ein Luftobjektiv mit einer numerischen Apertur  $NA = 0.7$  beträgt  $\alpha_s \approx 90^\circ$ . Daher vergrößert sich der Durchmesser der beleuchteten Probenfläche linear mit der Defokussierung des Spots. Hierdurch kann bei dicht gepackten Strukturen und grenzwertiger Auflösung Übersprechen entstehen. Dies ist Beispielsweise in Abb. 7.14(b) erkennbar. Dieser Effekt ist jedoch nicht eine Eigenschaft der Probe, sondern eher abhängig von der Justage. Ein gewisser Anteil der Defokussierung muss je-

doch als Kompromiss in Kauf genommen werden, da die axiale Fokusslage für ultraviolettes und grünes Anregungslicht, sowie gelb-rotes Fluoreszenzlicht in den in dieser Arbeit verwendeten Mikroskopobjektiven unterschiedlich ist.

Eine andere Situation zeigt sich im SNOM. Bei den kleinsten Dots im Durchmesser  $d = 40 \times 10^{-3} \mu\text{m}$  und Abstand  $D = 100 \times 10^{-3} \mu\text{m}$  tritt eine Beeinflussung der benachbarten Strukturen aufgrund der Strukturhöhe auf. Der Beleuchtungsdurchmesser liegt in der selben Dimension wie die Strukturhöhe. Dieser Effekt wird in Abs. 7.5 messtechnisch, sowie in Abs. 8.5 rechnerisch erfasst und diskutiert.

#### 7.4.4 Programmgesteuerte Speicherversuche

Das in dieser Arbeit untersuchte Speicherkonzept verwendet einzelne Fulgid-Nanostrukturen als Speicherzelle. Die einzelne Struktur trägt hierbei die Information von einem Bit. Der Information entspricht der jeweilige Schaltzustand der Fulgid-Moleküle in der Nanostruktur, das heißt ob sich Moleküle im fluoreszierenden C-Isomer beziehungsweise im nicht fluoreszierenden E-Isomer befinden. Zur Verwendung als Speicher muss die Position der Speicherzellen relativ zueinander bekannt sein. Idealerweise lässt sich die Position der benachbarten Speicherzelle ausgehend von einer Referenz berechnen. Diese Anforderung ist in den regelmäßig geordneten Dot-Bereiche der Fulgid-schichten auf strukturiertem Substrat optimal erfüllt. Diese Bereiche eignen sich somit ideal um das Speicherkonzept zu überprüfen. Die Funktion als optisches Speichermedium wird hierbei getestet. In den nächsten Abschnitten werden Versuche zum Programm-gesteuerten Schreiben und Lesen von Informationen in diese strukturierten Bereiche dargestellt. Als Grundstruktur wird das hexagonale Lochmuster mit Löchern im Durchmesser  $d_L = 0.420 \mu\text{m}$  und einem Mittenabstand  $D_L = 0.800 \mu\text{m}$  verwendet. Die strukturierte Fulgid-Probe kann somit im Konfokalmikroskop analysiert und manipuliert werden.

#### Ansteuerung

Die Ansteuerung der einzelnen Speicherzellen zum Schreiben erfolgt Computergesteuert. Die Speichersequenz wurde am Steuerrechner des Mikroskops entsprechend programmiert. Die Positionen der Speicherzellen wird abhängig vom Abstand  $D$  der hexagonal dicht gepackten Speicherstrukturen berechnet. Notwendig hierfür sind zwei Referenzspeicherzellen der Ursprung  $P_{00}$  und  $P_{01}$  zur Bestimmung des Verdrehwinkels der Speicherstrukturen relativ zum Messkoordinatensystem.  $P_{ij}$  bezeichnet die Speicherzelle in der  $i$ -ten Spalte und der  $j$ -ten Zeile. Im an den Speicherstrukturen ausgerichteten Koordinatensystem gilt für einen Punkt  $\mathcal{P}_{ij}$ :

$$\mathcal{P}_{ij} = \begin{pmatrix} X_{ij} \\ Y_{ij} \end{pmatrix} \quad \text{mit} \quad X_{ij} = \frac{\sqrt{3}}{2} D \cdot i \quad \text{und} \quad Y_{ij} = \begin{cases} i & \text{gerade:} & (j + 1/2) \cdot D \\ i & \text{ungerade:} & j \cdot D \end{cases} \quad (7.12)$$

Es gilt für einen beliebigen Punkt  $P_{ij}$  im Messkoordinatensystem:

$$P_{ij} = \frac{1}{D} \cdot \begin{pmatrix} \Delta x & \Delta y \\ -\Delta y & \Delta x \end{pmatrix} \cdot \mathcal{P}_{ij} + \begin{pmatrix} x_{00} \\ y_{00} \end{pmatrix} = \frac{1}{D} \cdot \begin{pmatrix} x_{01} - x_{00} & y_{01} - y_{00} \\ -y_{01} + y_{00} & x_{01} - x_{00} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} X_{ij} \\ Y_{ij} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} x_{00} \\ y_{00} \end{pmatrix} \quad (7.13)$$

		<i>i</i>																			
		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	...
<i>j</i>	7																				
	6																				
	5			0								0					0				
	4			0	0	0	0	0		0	0		0				0				...
	3			0					0				0	0			0	0	0		
	2			0					0	0	0		0				0		0		
	1			0					0			0	0	0			0	0			
	0																				

Tab. 7.6: Teil des Speichermusters „nature“ in Koordinaten  $i, j$ .

Durch Wahl von  $i$  und  $j$  in Gl. (7.12), sowie dem Einsetzen der Referenzkoordinaten in Gl. (7.13) sind die Positionen aller Speicherzellen im Messkoordinatensystem berechenbar.

Für die im Folgenden dargestellten Messungen wurde die mit Fulgid gefüllte hexagonal gepackte Lochstruktur mit einer Periodizität  $D = 0.80 \mu\text{m}$  gewählt. Die Dots haben hierbei einen Durchmesser von  $d = 0.42 \mu\text{m}$ . Zur Berechnung der Koordinaten der Speicherzellen wurde  $P_{00}$  und  $P_{01}$  als die untersten Dots am linken Rand von Abb. 7.31(a) gewählt. Diese Strukturen können mit dem verwendeten Objektiv (NA = 0.7 noch gut aufgelöst werden.

### 1 → 0-Schreiben

Die Probe besteht aus Furyl-Adamatyriden-Fulgid auf strukturiertem Substrat (S152, F-Ad-F, 8 nm). Untersucht wird ein  $6.5 \mu\text{m} \times 25.5 \mu\text{m}$  großer Bereich. Dieser wird mit  $250 \text{ px} \times 500 \text{ px}$  gerastert. Zur Ermittlung des Fluoreszenzbildes wird mit sichtbarem Licht  $\lambda = 532 \text{ nm}$  und einer Leistung von  $P_a = 3 \mu\text{W}$  angeregt. In jedem Messpunkt wird das Fluoreszenzsignal für  $t_{px} = 5 \text{ ms}$  integriert. Die Aufzeichnung eines gesamten Bildes dauert ungefähr  $t_{im} = 10 \text{ min}$ .

Um eine definierte Ausgangssituation zu erzeugen wird die Probe integral für  $t_i = 45 \text{ min}$  mit dem aufgeweiteten ultravioletten Laserstrahl ( $\lambda_{UV} = 367 \text{ nm}$ ,  $I_{UV} = 10 \text{ mW cm}^{-2}$ ) beleuchtet. Im Anschluss an diese Initialisierung ist in allen Speicherzellen das photostationäre Gleichgewicht zwischen C- und E-Isomer erreicht, das heißt es liegt die maximal mögliche Konzentration von fluoreszierendem C-Isomer in den Nanostrukturen vor. Das konfokale Bild der Ausgangssituation ist in Abb. 7.31(a) dargestellt. Alle Speicherzellen fluoreszieren und enthalten so als Wert eine logische „1“. Am linken Rand von Abb. 7.31(a) sind die  $i, j$ -Koordinaten der Speicherzellen beispielhaft beschriftet.

In den folgenden Abschnitten wird das programmierte Löschen einzelner Speicherzellen, das heißt das 1 → 0 Schalten gezeigt. Geschrieben wird der Schriftzug „nature“ als lesbares Bitmuster. Die zu schreibenden Speicherzellen sind in Tbl. 7.6 in  $i, j$ -Koordinaten exemplarisch aufgelistet. Es werden

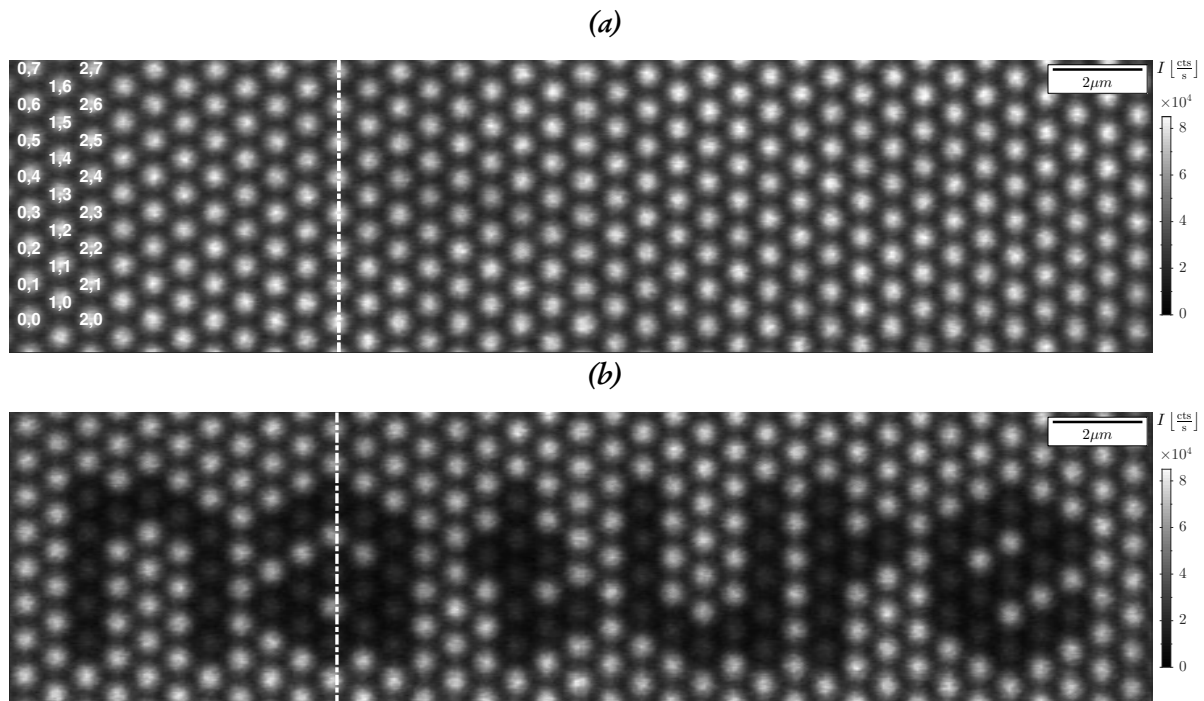


Abb. 7.31: Programmgesteuertes Speichern von Daten  $1 \rightarrow 0$  in regelmäßig angeordnete Fulgid-Dots. Nachweis durch Detektion der Fluoreszenz des C-Isomers.

nur die Zellen verändert, die eine „0“ enthalten. Alle anderen Zellen bleiben unverändert.

Das Schreib-Programm erhält zwei Referenzpunkte. Die Vorgabe der zu manipulierenden Punkte erfolgt über eine Liste in  $i, j$ -Koordinaten analog zu Tbl. 7.6. Die Umrechnung der  $i, j$ -Koordinaten ins Messkoordinatensystem erfolgt dann in der Software. Der Speichervorgang erfolgt im Konfokalmikroskop programmgesteuert spaltenweise von unten nach oben (wachsende  $i$ -Koordinate) und von links nach rechts (wachsende  $j$ -Koordinate). Zum Schreiben einer „0“ wird grünes Laserlicht ( $\lambda = 532 \text{ nm}$ ) mit einer Leistung von  $P_w = 10 \cdot P_l = 30 \mu\text{W}$  verwendet. An den zu schreibenden Speicherzellen wird die Beleuchtung für  $t_{1 \rightarrow 1} = 4 \text{ s}$  eingeschaltet. Die Fulgidmoleküle der beleuchteten Speicherzellen werden ist E-Isomer umgeschaltet. Die Fluoreszenzabnahme der 5 zuerst geschriebenen Zellen mit den Koordinaten 1,2 bis 5,2 ist in Abb. 7.32 dargestellt. Die Abnahme lässt sich über eine biexponentielle Zerfallsfunktion beschreiben:

$$I(t) = a_1 \cdot \exp(-k_1 \cdot t) + a_2 \cdot \exp(-k_2 \cdot t) + a_3 \quad (7.14)$$

Durch nichtlineare Anpassung der Zerfälle ergeben sich die Koeffizienten in Tbl. 7.7. Im Mittel gilt  $\bar{a}_1 = 244.80 \pm 10.30 \text{ cts s}^{-1}$ ,  $\bar{a}_2 = 298.52 \pm 9.16 \text{ cts s}^{-1}$  und  $\bar{a}_3 = 122.48 \pm 2.67 \text{ cts s}^{-1}$ , sowie die Zerfallsraten  $\bar{k}_1 = 9.97 \pm 0.96 \text{ s}^{-1}$  und  $\bar{k}_2 = 0.76 \pm 0.04 \text{ s}^{-1}$ .

Nach dem Schreiben der gesamten programmierten Sequenz ergibt sich das in Abb. 7.31(b) dargestellte Muster. Der Schriftzug „nature“ wurde für Menschen lesbar in die Dot-Strukturen geschrieben.

Entlang der in Abbn. 7.31(a) und 7.31(b) eingezeichneten vertikalen Linie wurden Linienschnitte erstellt. Diese sind in Abb. 7.33 abgedruckt. Im Vergleich des Signals im Schnitt vor und nach dem

Nr.	$a_1$ [ctss <sup>-1</sup> ]	$a_2$ [ctss <sup>-1</sup> ]	$a_3$ [ctss <sup>-1</sup> ]	$k_1$ [s <sup>-1</sup> ]	$k_2$ [s <sup>-1</sup> ]
1	265.93 ± 5.71	331.45 ± 2.51	132.01 ± 1.33	13.47 ± 0.56	0.87 ± 0.02
2	261.61 ± 4.87	303.96 ± 2.33	124.53 ± 1.84	9.86 ± 0.37	0.71 ± 0.02
3	256.40 ± 4.72	291.34 ± 2.45	119.10 ± 2.38	7.87 ± 0.30	0.64 ± 0.02
4	217.52 ± 4.66	279.24 ± 2.49	119.47 ± 1.43	10.03 ± 0.43	0.80 ± 0.02
5	222.34 ± 4.78	286.62 ± 2.91	117.28 ± 1.57	8.64 ± 0.38	0.79 ± 0.02
Mittelwert	244.80 ± 10.30	298.52 ± 9.16	122.48 ± 2.67	9.97 ± 0.96	0.76 ± 0.04

Tab. 7.7: Koeffizienten der biexponentiellen Anpassung der Abnahme der Fluoreszenz.

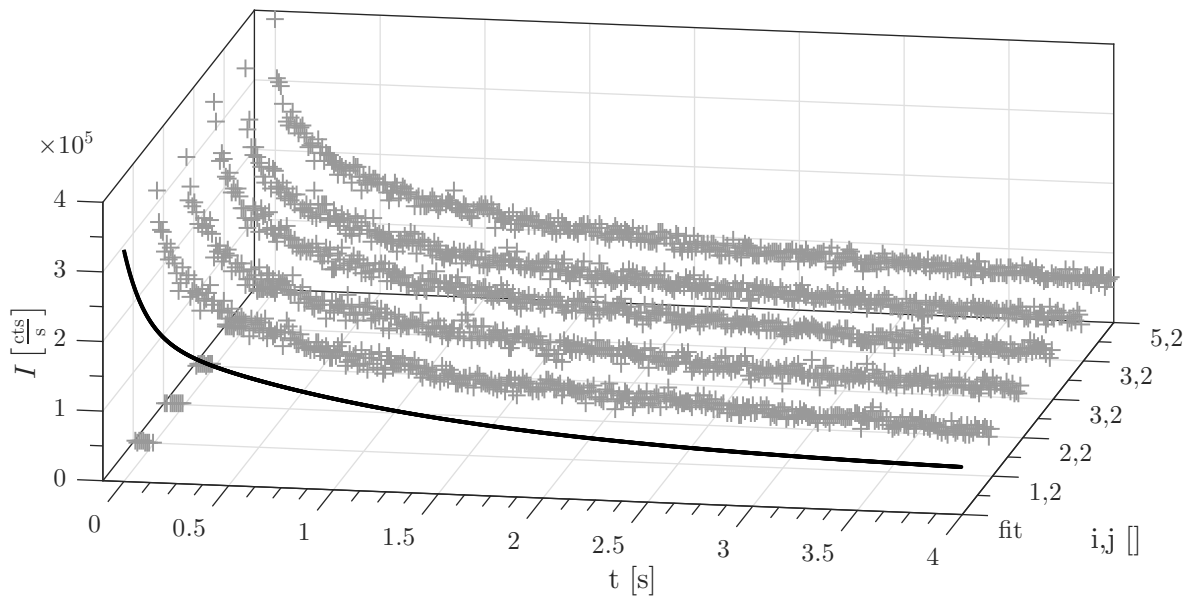


Abb. 7.32: Abnahme des Fluoreszenzsignals bei Schreiben einer logischen „0“.

Schreibvorgang ist der Kontrast gut quantifizierbar. Es ergibt sich ein Schaltkontrast von

$$\Gamma_{CE} = \frac{I_1}{I_0} = \frac{7.512 \times 10^4 \text{ cts s}^{-1}}{2.572 \times 10^4 \text{ cts s}^{-1}} \approx 2.9 \quad (7.15)$$

Der Signalunterschied beträgt absolut  $\Delta I = 4.94 \times 10^4 \text{ cts s}^{-1}$ . Für eine statistisch sichere Detektion des Signals ist die Größe des Rauschen des Untergrundsignals entscheidend. Der Rauschuntergrund der Messung besitzt eine Standardabweichung von  $\sigma_{1 \rightarrow 0} = 4.23 \times 10^3 \text{ cts s}^{-1}$ . Der Signalunterschied nach dem Schreiben ist also mit  $\Delta I = 4.94 \times 10^4 \text{ cts s}^{-1} \geq 2.54 \times 10^4 \text{ cts s}^{-1} = 6 \cdot \sigma_{1 \rightarrow 0}$  größer als die natürliche Streuung. Damit lässt sich mit einer Messung unter bekannten Randbedingungen wie Anregungsleistung, direkt der Schaltzustand einer einzelnen Speicherzelle bestimmen.

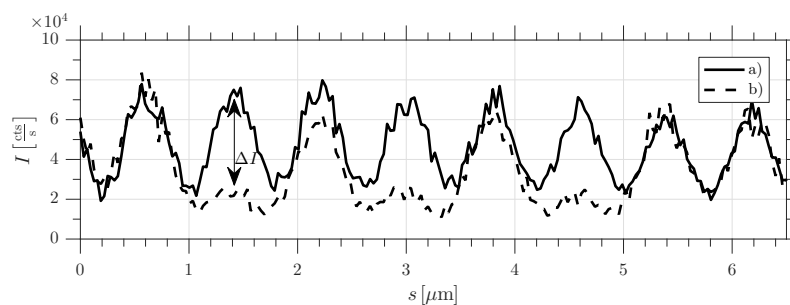


Abb. 7.33: Datenspeicherung  $1 \rightarrow 0$

### $0 \rightarrow 1$ -Schreiben

Der umgekehrte Speichervorgang, das heißt das „Setzen“ eines Bits wird im Folgenden beschrieben. Es wird derselbe Bereich wie im vorhergehenden Abschnitt untersucht. Die Parameter für die Bildgebung sind identische (S152, F-Ad-F, Bereich  $6.5 \mu\text{m} \times 25.5 \mu\text{m}$ ,  $250 \text{ px} \times 500 \text{ px}$ ). Zur Anregung der Fluoreszenz in der bildgebenden Messung wird die Probe mit sichtbarem Licht mit  $\lambda_e = 532 \text{ nm}$  bei einer Leistung von  $P_e = 3 \mu\text{W}$  beleuchtet.

Vor dem Speicherversuch wird die Probe initialisiert, das heißt sie wird vollständig ins E-Isomer umgeschaltet. Dies erfolgt durch integrale Beleuchtung mit sichtbarem Licht ( $\lambda_i = 532 \text{ nm}$ ,  $I_i = 10 \text{ mW cm}^{-2}$  für  $t_i = 30 \text{ min}$ ). In Vorversuchen wurde dieser Parametersatz über Absorptionsmessungen an der F-Ad-F-Probe ermittelt. Die Beleuchtung mit grünem Licht wurde solange fortgesetzt, bis im Spektrum keine Absorption der charakteristischen F-Ad-F<sub>C</sub>-Bande im Sichtbaren mehr zu erkennen war. Nach der Initialisierung ergibt sich das in Abb. 7.34(a) dargestellte konfokale Fluoreszenzbild.

Im Anschluss wird analog zum  $1 \rightarrow 0$ -Speichern das Schreibprogramm gestartet. Geschrieben wird die invertierte Sequenz aus Tbl. 7.6, das heißt alle „0“-Einträge werden negiert zu logischen „1“. Das Schreibprogramm steuert die einzelnen Speicherzellen einzeln an und schreibt die Information durch Einschalten der Beleuchtung mit ultraviolettem Licht der Wellenlänge  $\lambda_w = 367 \text{ nm}$  bei  $P_w = 30 \mu\text{W}$ . Hierbei handelt es sich um die Dauerstrich-Äquivalenzleistung des gepulsten Laserlichts. Die Beleuchtungsdauer je Speicherzelle beträgt  $t_{0 \rightarrow 1} = 10 \text{ s}$ . Die hohe Beleuchtungsdauer ergibt sich aus der Reaktionsquantenausbeute von der Zyklisierungsreaktion von F-Ad-F von  $\Phi_{EC} = 11.3\%$  gegenüber der

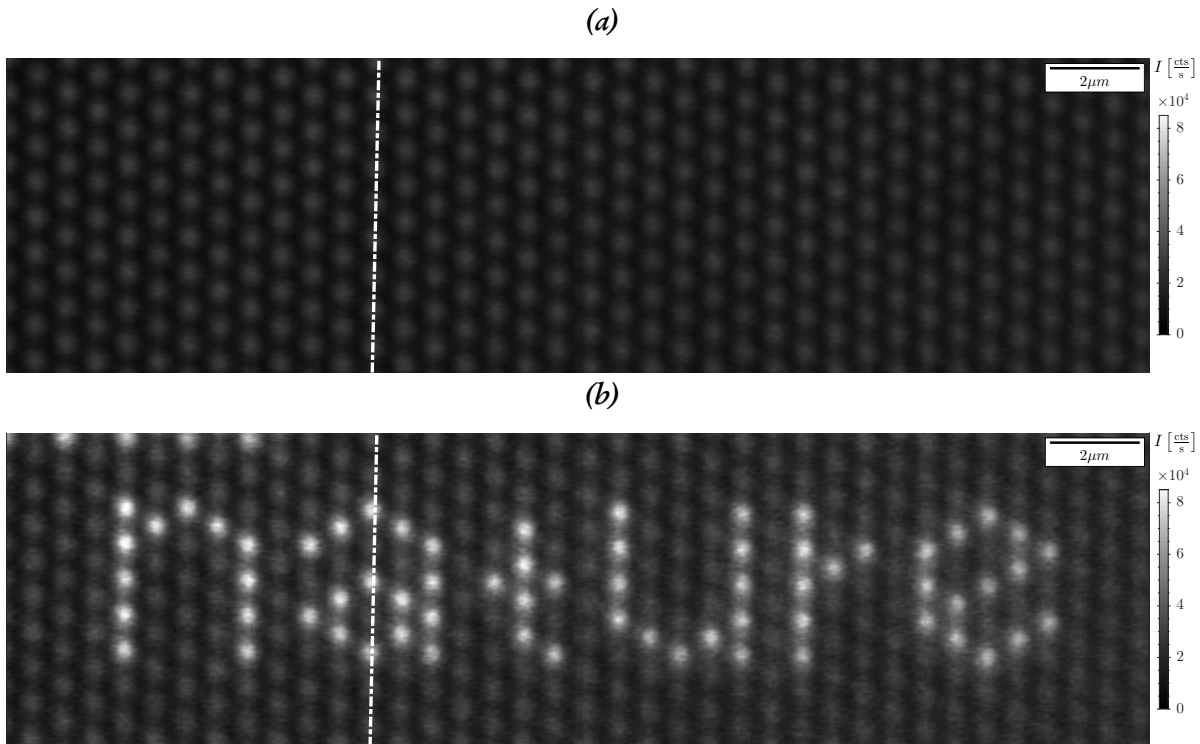


Abb. 7.34: Programmgesteuertes Speichern von Daten  $0 \rightarrow 1$  in regelmäßig angeordnete Fulgid-Dots. Detektion der Fluoreszenz des C-Isomers.

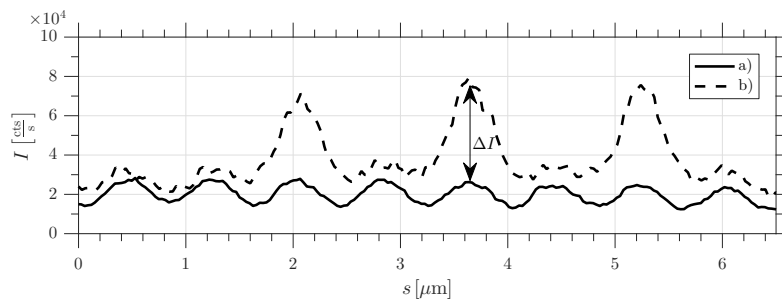


Abb. 7.35: Datenspeicherung  $0 \rightarrow 1$

Ringöffnungsreaktion  $\Phi_{CE} = 33.8\%$ . Die Werte für die Reaktionsquantenausbeute sind aus [25] entnommen. Im Gegensatz zum Schreiben einer „0“ kann während des Schreibvorgangs keine Fluoreszenzabnahme aufgezeichnet werden.

In die Speicherstruktur wurde im beschriebenen Prozess programmgesteuert das lesbare Muster „nature“ eingespeichert. Im Linienschnitt in Abb. 7.35 ist der Signalunterschied zwischen Ausgangssituation und gespeicherter Information direkt ablesbar. Es entsteht ein Kontrast von

$$\Gamma = \frac{I_1}{I_0} = \frac{7.94 \times 10^4 \text{ cts s}^{-1}}{2.61 \times 10^4 \text{ cts s}^{-1}} = 3.1.$$

Das Rauschen des Untergrundsignals hat eine Standardabweichung von  $\sigma_{0 \rightarrow 1} = 5.16 \times 10^3 \text{ cts s}^{-1}$ . Dies ist leicht gegenüber  $\sigma_{1 \rightarrow 0}$  erhöht. Erklärbar ist dies über die Existenz von fluoreszierenden Fulgidmolekülen im C-Isomer in den Speicherzellen. Diese sind aber von so geringer Konzentration, dass sie im



	Abbildung	Bit $i, j$	2,0	2,1	2,2	2,3	2,4	2,5	2,6	2,7	Hex	Dec
$1 \rightarrow 0$	Abb. 7.31	(a) alt	1	1	1	1	1	1	1	1	FF	255
		(b) neu	1	0	1	0	1	0	1	1	D5	213
$0 \rightarrow 1$	Abb. 7.34	(a) alt	0	0	0	0	0	0	0	0	00	0
		(b) neu	0	0	1	0	1	0	1	0	54	84

Tab. 7.8: Digitale Interpretation des  $1 \rightarrow 0$  bzw.  $0 \rightarrow 1$  Speichern.

Absorptionsspektrum nicht diskriminiert werden.

Der Signalsunterschied  $\Delta I = 5.331 \times 10^4 \text{ cts s}^{-1}$  ist größer als die natürliche Streuung des Signals von  $6 \cdot \sigma = 3.07 \text{ cts s}^{-1}$ . Der Schaltzustand eines Dots und damit auch der Speicherinhalt einer einzelnen Speicherzelle ist somit statistisch sicher vom Untergrund zu unterscheiden.

### Zusammenfassung

Aufgrund der hier dargestellten Experimente sind die Grundvoraussetzungen zur Verwendung einer hochdicht gepackten nanostrukturierten Fulgidschicht als optisches Speichermedium erfüllt. Der hexagonale Anordnung ermöglicht die Berechnung der Positionen der Speicherzellen und so einen Programm-gesteuerten Speicherzugriff. Die digitale Interpretation der geschriebenen Signale sind in Tbl. 7.8 dargestellt. Die 8 Speicherzellen werden als 8 Bit = 1 Byte interpretiert und dieses hexadizimal und dezimal ausgewertet. Die Werte sind der in Abbn. 7.31 und 7.34 gekennzeichneten Linien entnommen. Bit 1 entspricht dem ersten vollständig sichtbaren Dot auf der Linie von unten.

Die im Versuch verwendeten Belichtungszeiten zuSchreiben sind für einen realen Einsatz viel zu hoch. Lösungen hierfür sind beispielsweise höhere Leistungen beim Schreiben, bessere Übereinstimmung der Schreibwellenlänge zur Absorption des Fulgid-Materials im jeweiligen Isomer und optimiertes Material mit ähnlich großer Reaktionsquantenausbeute in beide Schaltrichtungen.

## 7.5 Kleinste regelmäßige Fulgid-Dots im optischen Nahfeld

Das dieser Arbeit Zugrunde liegende Speicherkonzept wird in den folgenden Abschnitten anhand der kleinsten verfügbaren, regelmäßig angeordneten Fulgid-Nanostrukturen experimentell untersucht und die Machbarkeit nachgewiesen. Die Probe besteht aus einer  $d_s = 10 \times 10^{-3} \mu\text{m}$  Schicht aus Binaphthol Condensed Indolyl-Fulgid (S148). Diese wurde auf ein vorstrukturiertes Glassubstrat aufgedampft. Durch Entnetzung lagert sich das Material in die Glasstrukturen um. **BN-iF** ist auf die Fluoreszenz im C-isomer optimiert (vgl. Abs. 6.3.5) und emittiert mit einer Fluoreszenzquantenausbeute von bis zu 1% [66]. In den kleinsten hexagonal angeordneten Lochstrukturen mit einem Durchmesser von  $d = 40 \times 10^{-3} \mu\text{m}$  bei einem Mittenabstand von  $D = 100 \times 10^{-3} \mu\text{m}$  entstehen so regelmäßige Nanodots aus Fulgid. Diese werden im Folgenden hinsichtlich ihrer Topographie, optischer Abbildung

und ihrem Schaltverhalten analysiert.

### 7.5.1 Auflösung und Nachweis

Zur Analyse der Topographie und optischen Abbildung wird die **BN-iF**-Probe unter Verwendung des optische Nahfeldmikroskop experimentell untersucht. In Abb. 7.36 sind die Topographie und die Fluoreszenz im SNOM von fünf aufeinander folgenden Messungen der Probe dargestellt.

Das in Abb. 7.36(a) abgebildete Topographie-Bild zeigt, dass die verwendete Spitze für ein detaillierte Abtastung der Probenoberfläche ungeeignet ist. Ursache hierfür ist die Herstellungsprozess der Spitze. Die SNOM-Spitze ist mit einer  $150 \times 10^{-3} \mu\text{m}$  dicken Lage Aluminium beschichtet. Die optische Apertur wurde nach dem in Abs. 4.2.3 beschriebenen Stauch-Verfahren hergestellt. Es entsteht eine räumlich weit ausgedehnte Abplattung der Spitze (vgl. Abb. 4.5(b)) Sie besitzt daher eine sehr gute optische Auflösung bei jedoch eingeschränkter Topographie-Auflösung (vgl. Abb. 7.7). Trotz aller Einschränkungen eignet sich das Topographie-Signal bei flachen Strukturen zur Abstandsregelung. Die Oberflächenstruktur kann erahnt werden.

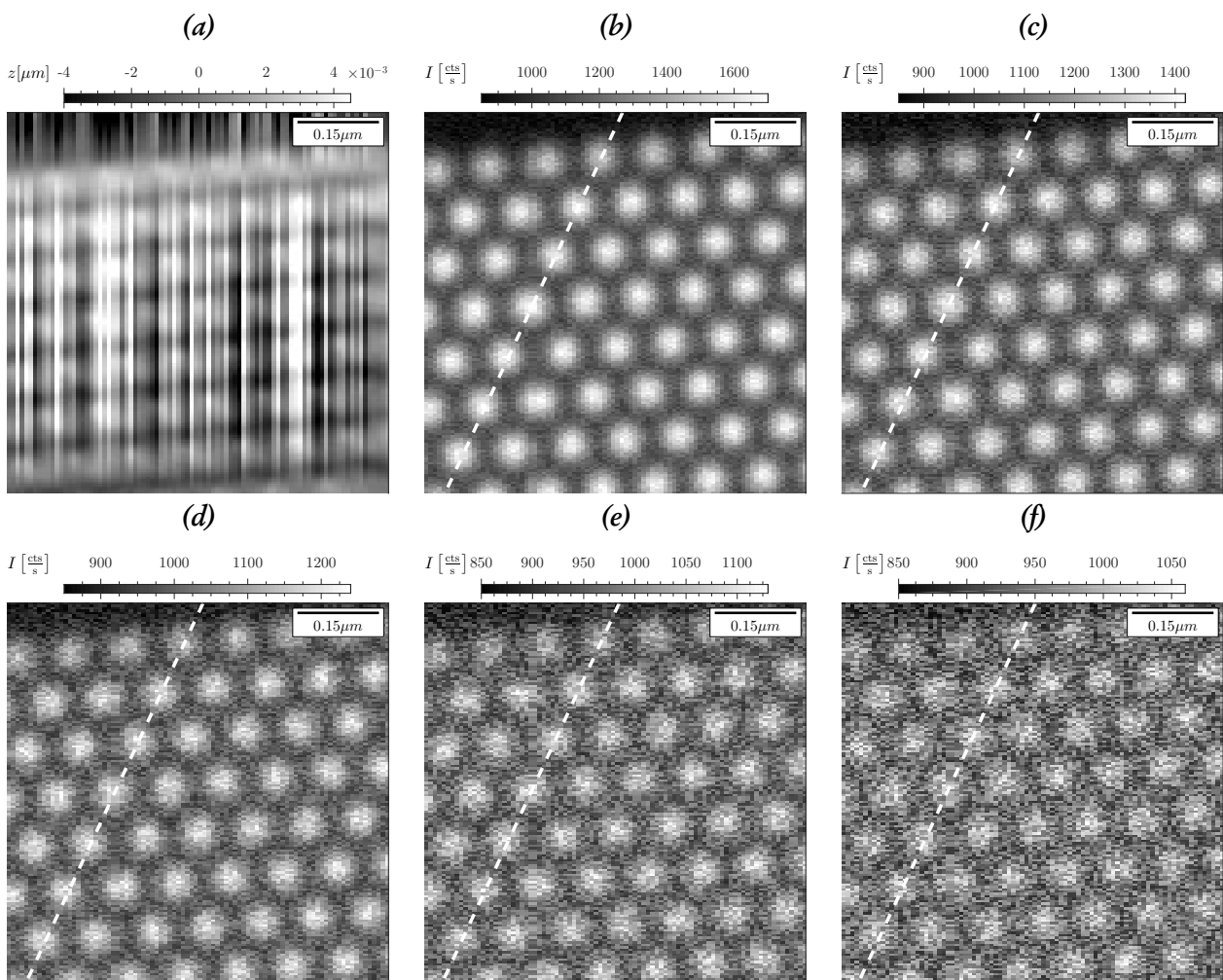


Abb. 7.36: Kleinste regelmäßige Strukturen im SNOM.

Die Bilder Abb. 7.36(b) bis (f) zeigen die nahfeldoptischen Fluoreszenzbilder der Fulgid-Nano-Dots aufeinanderfolgender Messungen. Zur Bildgebung wird grünes Licht mit  $\lambda = 532 \text{ nm}$  bei einer Leistung von  $P_e = 100 \text{ nW}$  in die Faserspitze eingekoppelt. Die Transmission der Spitze liegt zwischen von  $5 \times 10^{-4} \dots 1 \times 10^{-3}$ . Die Anregungsleistung vor der Spitze beträgt  $P_s = 10 \text{ pW}$ . Dies entspricht einer Leistungsdichte von  $I \approx 8 \text{ kW m}^{-2}$ . Nachgewiesen wird die vom Fulgid im C-Isomer emittierte Fluoreszenz.

Die einzelnen Dots erscheinen im SNOM-Bild als rotationsymmetrische Struktur. Der Linienschnitt in Abb. 7.37(a) lässt sich durch eine Gauss-Glockenkurve anpassen. Das Bild der Nanodots besitzt eine Halbwertsbreite von  $s_b = 51 \times 10^{-3} \mu\text{m}$ . Diese Verbreiterung entsteht durch Faltung der Feldverteilung im optischen Nahfeld vor der Apertur und der nach [9] parabolischen Form der Nanodots auf vorstrukturiertem Substrat. Von Messung zu Messung nimmt die Amplitude des Fluoreszenzsignals ab. Die Maxima reduzieren sich von  $I_1 = 1750 \text{ cts s}^{-1}$  auf  $I_5 = 1050 \text{ cts s}^{-1}$  bei konstantem Untergrund von  $I_n = 850 \text{ cts s}^{-1}$ . Ursache hierfür ist die zur Fluoreszenzsemission konkurrierende Schaltreaktion vom C- ins E-Isomer der Fulgide (vgl. Abs. 6.4). Abb. 7.37(b) zeigt die Linienschnitte der SNOM-Bilder (Abb. 7.36(b) bis (f)) entlang der gestrichelten weißen Linien im direkten Vergleich. Gleich skaliert ist die Abnahme des Nutzsignals und damit des Kontrasts der Strukturbilder zum Rausch-Untergrund klar erkennbar. Zur statistischen Analyse der Abnahme des Nutzsignals sind in Tbl. 7.9 die Spannwei-

Untergrund	Standardabweichung	natürliche Streuung	Spannweite Messung					
			$\bar{x}$	$\sigma$	$6 \cdot \sigma$	$s_1$	$s_2$	$s_3$
902	28.7	172.2	581	384	276	204	160	

Tab. 7.9: Spannweite der Signale in  $[\text{cts s}^{-1}]$

ten des Signals  $s_i$  und der Erwartungswert des Rauschuntergrunds  $\bar{x}$  aufgelistet. Die 6-fache Standardabweichung des Rauschuntergrunds wird als natürliche Streuung bezeichnet. 99.7 % der Werte liegen innerhalb dieser Spanne. Ist die Spannweite des Signals kleiner als die natürliche Streuung  $s_i \leq 6 \cdot \sigma$ , so kann nicht mehr sicher zwischen Signal und Rauschen unterschieden werden. Dies ist ab der fünften Messung  $s_5$  der Fall. In Abb. 7.37 sind die einzelnen Dots in der untersten Kurve nicht mehr eindeutig zu identifizieren. Betrachtet man das gesamte optische Bild der fünften Messung in Abb. 7.36(f), so lässt sich Struktur der Probe erahnen. Jedoch ist diese statistisch nicht nachweisbar.

Die Abnahme der Signalspannweite  $s_i$  von Messung zu Messung ist über eine monoexponentielle Zerfallsfunktion

$$s(n) = c \cdot (1 - a \cdot \exp(b \cdot n)) \quad (7.16)$$

zu beschreiben. Hierbei ist  $n$  die Anzahl der Messungen. Unter Verwendung des Least-Square Verfahrens werden die Parameter  $a = -4.841 \pm 0.557$ ,  $b = -0.5106 \pm 0.0237$  und  $c = 99.296 \pm 9.621 \text{ cts s}^{-1}$  bestimmt. Die Anpassung hat einen mit einem p-Wert von 0.979, das heißt es liegt eine guten Übereinstimmung von Messdaten und Modell vor. Die Zerfallsrate der Signalspannweite  $b = 51 \pm 2\%$  entspricht ungefähr eine Halbierung des Nutzsignals von Messung zu Messung.

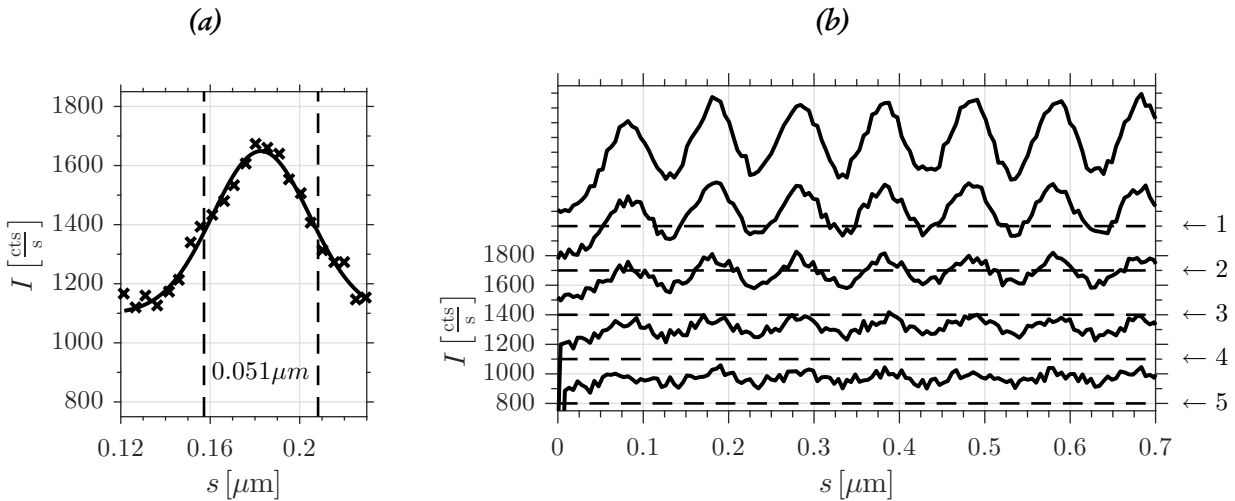


Abb. 7.37: Auflösung und Fluoreszenzabnahme kleinster regelmäßiger Strukturen im SNOM

Diese Abnahme muss bei der Verwendung als optischer Speicher berücksichtigt werden. Ansonsten ist die Detektion der gespeicherten Informationen gefährdet. Eine mögliche Strategie zur Kompensation des Effekts ist das erneute Schreiben der Information nach einer definierten Anzahl von Lesezyklen, ein sogenannter „Refresh“.

## 7.5.2 Speicherversuch im SNOM

Die im vorhergehenden Abschnitt charakterisierte nanostrukturierte Probe wird als Grundlage für die im Folgenden beschriebenen Speicher-Experimente an kleinsten regelmäßigen Fulgid-Dots verwendet. Untersucht werden die hexagonal angeordneten Dots in Lochstrukturen.

Aufgrund der notwendigen hohen optischen Auflösung wird die Probe im SNOM gemessen. Die Glasfaser-SNOM-Sonde wird sowohl als Anregungslichtquelle für die Fluoreszenz der Dots verwendet, als auch zur lokalen optischen Beeinflussung des Schaltzustandes. Zur Bildgebung wird grünes Licht mit  $\lambda = 532 \text{ nm}$  bei einer Leistung von  $P_e = 25 \text{ nW}$  in die Faser eingekoppelt. Durch diese Reduktion wurde eine deutlich geringere Signalabnahme zwischen Messung und Messung erreicht. Im Gegensatz zu Abs. 7.5.1 sind so mehr aufeinanderfolgende Messungen mit ausreichendem Kontrast möglich. Parallel wurde die Nachweisjustage optimiert.

Die resultierenden Aufnahmen sind in Abb. 7.38 abgebildet. Es wurde dieselbe SNOM-Spitze wie in Abs. 7.5.1 verwendet. Erwartungsgemäß ist somit die ermittelte Abbildung der Proben-Topographie Abb. 7.38(a) geometrischen Abmessungen der Spitze mangelhaft und so lediglich aufgrund der Vollständigkeit dargestellt.

Von sehr hoher Qualität ist die optische Abbildung im SNOM. Die im Folgenden verwendeten Speicherzellen sind in Abb. 7.38(b) mit 1...6 gekennzeichnet. Als Konvention wird im Text mit  $(i)$  auf die jeweilige Speicherzelle  $i$  Bezug genommen. Mit „Löschen“ einer Zelle wird das Schreiben einer logischen „0“ und damit das Schalten des Dots ins E-Isomer bezeichnet. Umgekehrt entspricht „Setzen“ eines Bits dem Schreiben einer logischen „1“ und damit der Umschaltung des Dots ins C-Isomer.

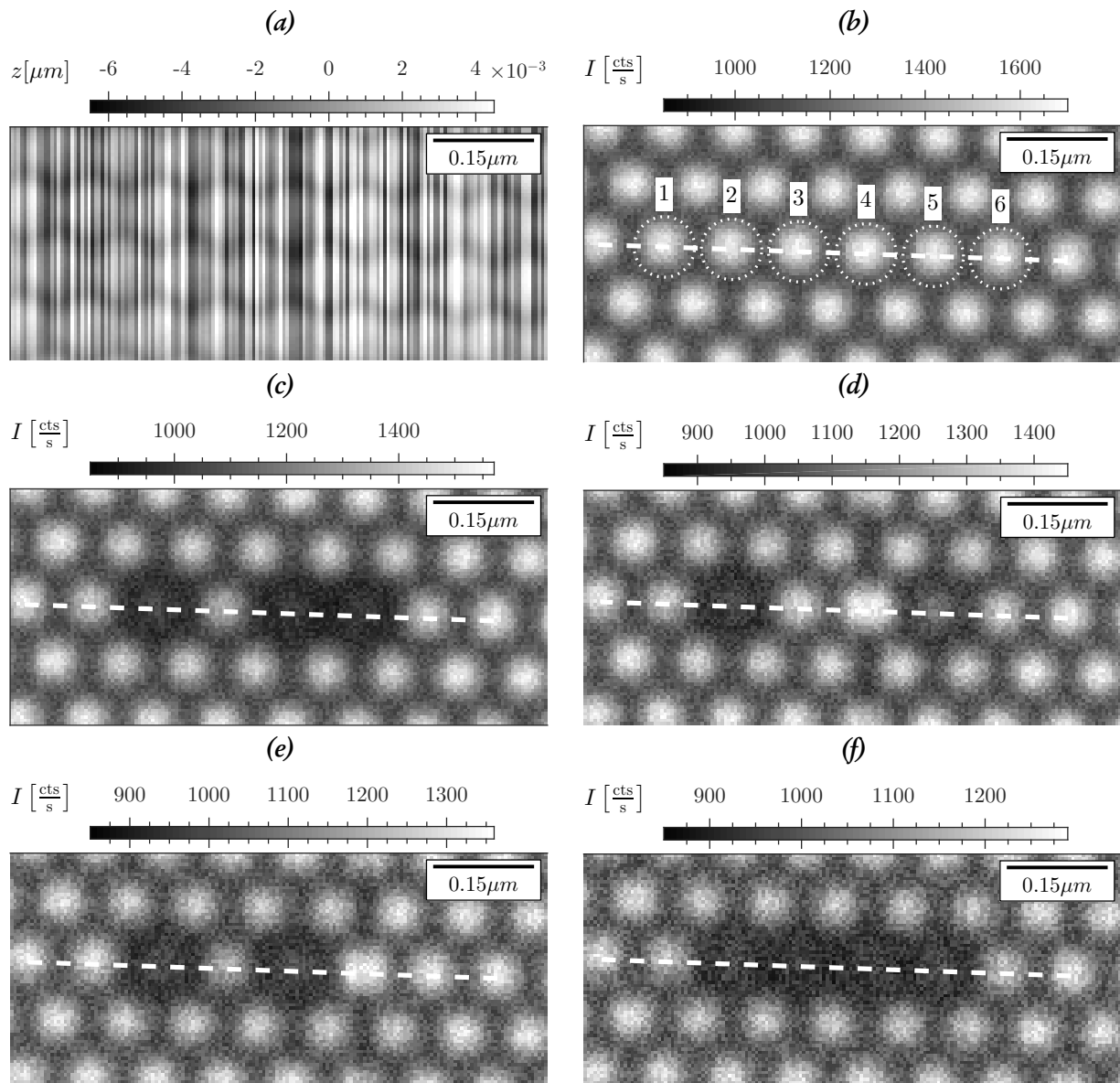


Abb. 7.38: Reversibles Schalten im SNOM mit Fluoreszenznachweis

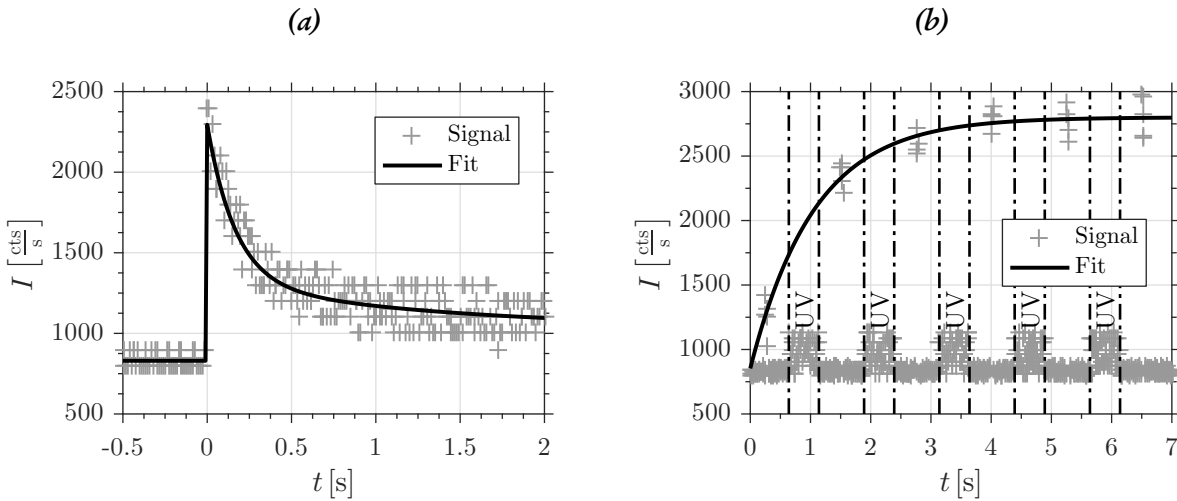


Abb. 7.39: Abnahme und Zunahme der Fluoreszenz beim Schalten von logisch 1 nach 0 beziehungsweise von 0 nach 1.

### „Löschen“ eines Bits

Die Apertur der SNOM-Spitze wird zentral über der Speicherzelle positioniert. Die Bestrahlung erfolgt mit grünem Licht ( $\lambda = 532 \text{ nm}$ ). Die eingekoppelte Leistung in die Faser beträgt  $P_{CE} = 100 \text{ nW}$ . Den Zeitverlauf der emittierten Fluoreszenz für das Löschen von ② ist in Abb. 7.39(a) dargestellt. Nach  $t_{CE} = 2 \text{ s}$  ist die Fluoreszenzamplitude von  $I_C = 2350 \text{ cts s}^{-1}$  auf  $I_E = 1100 \text{ cts s}^{-1}$  abgefallen. Dies ergibt einen statistisch sicheren Kontrast anhand der Signalspannweite von  $s_1 = 125 \text{ cts s}^{-1}$  gegenüber der natürlichen Streuung  $6\sigma = 172.2 \text{ cts s}^{-1}$ . Die Abnahme lässt sich mit einem biexponentiellen Zerfall mathematisch beschreiben:

$$I_{CE}(t) = a_1 \cdot \exp(-k_1 \cdot t) + a_2 \cdot \exp(-k_2 \cdot t) + c \quad (7.17)$$

Die nichtlineare Anpassung der Funktion an die Messdaten liefert die Zerfallsraten  $k_1 = 6.015 \pm 1.392 \text{ s}^{-1}$  und  $k_2 = 0.739 \pm 1.492 \text{ s}^{-1}$ , sowie die Konstanten  $a_1 = 975.2 \pm 173.7 \text{ cts s}^{-1}$ ,  $a_2 = 289.3 \pm 86.3 \text{ cts s}^{-1}$  und  $c = 1103.9 \pm 224.0 \text{ cts s}^{-1}$ . Der hohe Fehler von  $k_2$  ist über die geringe Messdauer von  $t_{CE} = 2 \text{ s}$  zu erklären. Die Raten unterscheiden sich um eine Größenordnung. Dies entspricht dem Schaltverhalten größerer Fulgid-Dots.

### „Setzen“ eines Bits

Das „Setzen“ eines Bits entspricht dem Umschalten des Fulgid-Dots ins C-Isomer, genauer in den Gleichgewichtszustand der Mischung von C- und E-Isomer aufgrund der in beiden Isomeren vorhandenen Absorption im UV (vgl. Abs. 6.2). Hierzu wird die SNOM-Sonde zentral über der Speicherzelle positioniert. Durch Einkopplung von ultraviolettem Licht mit  $\lambda = 385 \text{ nm}$  bei einer Leistung von  $P_{UV} = 350 \text{ nW}$  wird die Schaltreaktion angeregt. Da während der UV-Bestrahlung keine Informationen über den Schaltzustand des Dots gewonnen werden können, wird diese Bestrahlung in kurze Blöcke von  $t_{B(UV)} = 500 \text{ ms}$  unterteilt. Zwischen zwei UV-Blöcken wird durch kurze Beleuchtung mit sichtbarem Licht ( $\lambda = 532 \text{ nm}$ ,  $P_{vis} = 100 \text{ nW}$ ) die C-Fluoreszenz angeregt und so der Schaltzustand des Dots

bestimmt. Das so erfasste „Setzen“ einer Speicherzelle am Beispiel von ④ ist in Abb. 7.39(b) dargestellt. Das Anwachsen der Fluoreszenz folgt der Gesetzmäßigkeit eines beschränkten exponentiellen Wachstums:

$$I_z(t_{UV}) = c - a \cdot \exp(-k \cdot t_{UV}) \quad (7.18)$$

mit  $a = 1538.03 \pm 60.19 \text{ cts s}^{-1}$ ,  $k = 2.358 \pm 0.253 \text{ s}^{-1}$  und  $c = 2800.2 \pm 34.2 \text{ cts s}^{-1}$ . Hierbei ist  $t_{UV} = (t - 0.25)/2.5$  die Bestrahlungsdauer mit ultraviolettem Licht.

### Speicherversuche

Die optische Ausgangssituation im SNOM vor den Speicherversuchen zeigt Abb. 7.38(b). Alle als Speicherzelle verwendeten Dots zeigen C-Fluoreszenz. Jede Zelle ist damit nach Definition im Zustand „1“, beziehungsweise insgesamt ist binär  $[111111]_2$  gespeichert.

Folgende Speicherinhalte wurden sukzessive geschrieben und detektiert.

1.  $[111111]_2$ . Ausgangssituation.
2.  $[101001]_2$ . Löschen von ②, ④ und ⑤.
3.  $[101101]_2$ . Setzen ④.
4.  $[101011]_2$ . Löschen von ④ und Setzen von ⑤.
5.  $[100001]_2$ . Löschen von ③ und ⑤.

Die zugehörigen optischen Bilder sind in Abb. 7.38(c)-(f) dargestellt. Mit zunehmender Leseanzahl nimmt die Amplitude des Fluoreszenzsignals und der Kontrast der einzelnen Speicherzellen ab. Das Signal zu Rausch Verhältnis sinkt.

Abb. 7.40 zeigt Linienschnitte durch die Speicherzellen entlang der gestrichelten Linien in Abb. 7.38. Aufgrund der Abnahme des Kontrasts von Messung wurden die Linienschnitte zum direkten Vergleich normiert. In der Ausgangssituation (Kurve 1) sind die relativen Fluoreszenz-Amplituden aller Speicherzellen ähnlich hoch. Sie umfassen die Werte zwischen 95... 100 % der normierten Signalspannweite.

Nach dem Löschen von ②, ④ und ⑤ im Speicherversuch 2 zeigt der korrespondierende Linienschnitt 2 in Abb. 7.40 das Absinken der relativen Amplitude für ② auf 25 %, ④ und ⑤ auf je 20 %. Obwohl die benachbarten Speicherzellen nicht direkt bestrahlt wurden, zeigen sie ebenfalls eine Abnahme der relativen Fluoreszenzamplitude. Diese sinkt in ① und ⑥ auf 80 %, sowie in ③ auf 70 % ab. Der Kontrast zwischen ② und ③ reduziert sich so auf 45 % des normierten Nutzsignals.

Im 3. Speicherversuch wird ④ gesetzt, das heißt die Speicherzelle wird durch die SNOM-Spitze lokal mit ultraviolettem Licht beleuchtet. Kurve 3 zeigt das Ergebnis dieses Schreibvorgangs. ④ zeigt ein auf 100 % angewachsenes Fluoreszenz-Signal. Die relativen Amplituden von ③ und ⑤ sind ebenfalls um  $\approx 20\%$  erhöht.

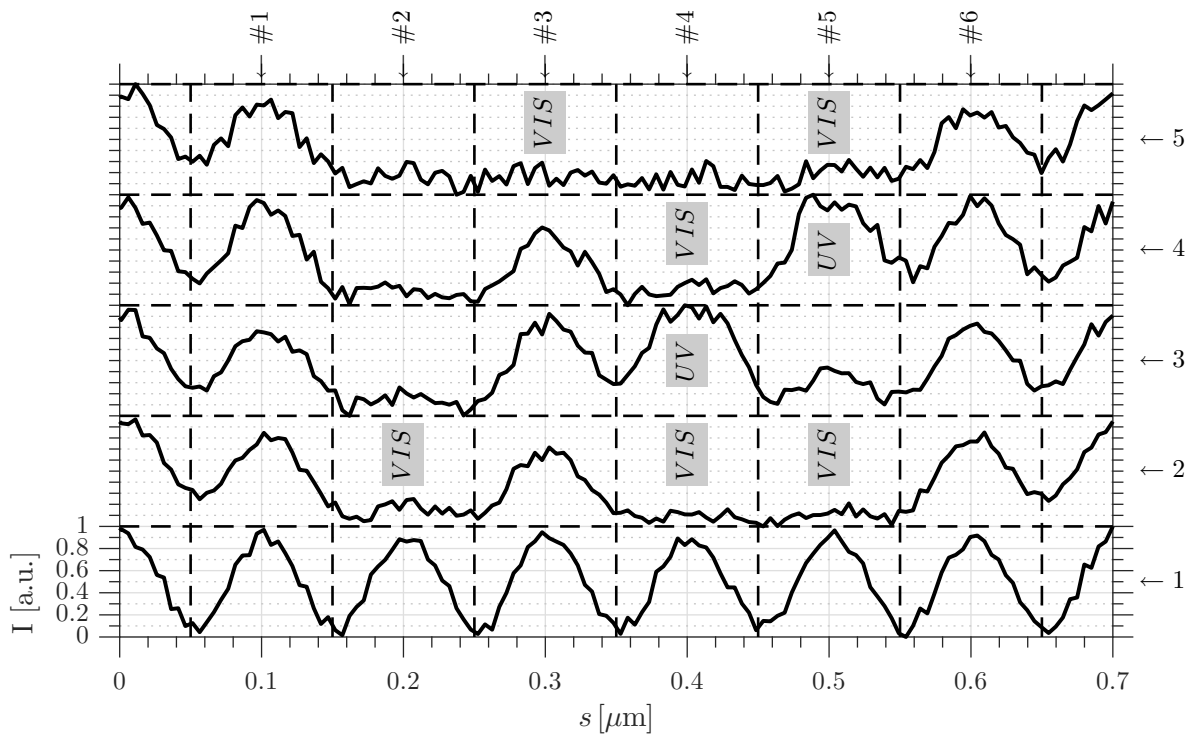


Abb. 7.40: Linienschnitte - Reversibles Schalten im SNOM mit Fluoreszenznachweis

Aus diesen beiden Versuchen lässt sich eine Beeinflussung benachbarter Speicherzellen ableiten. Die gemessenen Fluoreszenzamplituden hängen teilweise vom Speicherinhalt der unmittelbar benachbarten Speicherzellen ab. Erklärbar wird dies durch die Strukturhöhe der einzelnen Speicherzellen, deren Durchmesser und dem geringem Abstand. Die Apertur stellt eine räumlich begrenzte Lichtquelle dar. Das transmittierte elektromagnetische Feld divergiert. Kolasinski berichtet von einer Verdopplung des Durchmessers der beleuchteten Probenfläche bei einer Abstandsänderung von  $30 \times 10^{-3} \mu\text{m}$  [416]. Aufgrund der Strukturhöhe von  $h = 50 \times 10^{-3} \mu\text{m}$  und dem Strukturabstand von  $D = 100 \times 10^{-3} \mu\text{m}$  erklärt die Divergenz des Nahfelds die Anregung der benachbarten Speicherzellen. Der rechnerische Nachweis hierfür wird mit Hilfe der Finiten-Elemente-Methode in Abs. 8.5.3 erbracht.

In den Versuchen 4 und 5 werden weitere Bit-Kombinationen getestet. Das Rauschen nimmt im relativen Signal einen immer größeren Anteil ein. In Linie 5 von Abb. 7.40 bis zu 35% des Nutzsignals. Ursache hierfür ist der von Messung zu Messung sinkende Signalkontrast aufgrund der Abnahme der Fluoreszenz analog zu Abs. 7.5.1. Diese sinkt durch die durch das sichtbare Leselicht angeregte CE-Schaltreaktion und somit durch die geringere Anzahl von Fulgid-Molekülen im fluoreszierenden C-Isomer.

### 7.5.3 Zusammenfassung

Mit den in diesem Kapitel beschriebenen Versuchen ist die prinzipielle Funktion kleinster Fulgid-Nanostrukturen als hochdichtes optisches Speichermedium erfolgreich nachgewiesen. Die optische Auflösung und empfindlichkeit des in dieser Arbeit verwendeten optische Nahfeldmikroskops reicht



aus um regelmäßig angeordnete, dicht gepackte Fulgid-Nanostrukturen mit  $100 \times 10^{-3} \mu\text{m}$  Abstand nachzuweisen und zu adressieren. Das detektierte Fluoreszenzsignal nimmt von Messung zu Messung ab. Um als Speichermedium die Datensicherheit zu gewährleisten muss diese Signalabnahme beim Lesevorgang berücksichtigt werden. Gegebenenfalls müssen die gespeicherten Daten regelmäßig neu geschrieben werden. Die Nanostrukturen lassen sich einzeln adressieren und umschalten. Die Abhängigkeit des detektierten Fluoreszenz-Signals vom Speicherzustand der nächsten Nachbarn muss bei der Interpretation der Daten berücksichtigt werden. Durch die hexagonal angeordneten Dot-Strukturen mit einem Mittenabstand von  $D = 100 \text{ nm}$  und dem Zugriff über ein optische Nahfeldmikroskopie lässt sich ein optisches Speichersystem mit einer Speicherdichte von  $173 \text{ GBit/in}^2$  realisieren.



# Kapitel 8

## Simulation von *SNOM*-Spitzen

Die numerische Simulation komplexer physikalisch-technischer Vorgänge in Forschung und Industrie ist heute Stand der Technik. Durch numerische Nachbildung physikalischer Vorgänge können diese besser verstanden und im Detail untersucht werden. Ausgangspunkt für diese wissenschaftliche Berechnungsmethode ist die mathematische Beschreibung der physikalischen Fragestellung. Diese Beschreibung wird auch als Modell des Systems bezeichnet. Ein Beispiel für eine Modellbildung eines physikalischen Systems ist die Beschreibung von klassischen elektromagnetischen Vorgängen durch die Maxwell-Gleichungen. Die numerische Simulation des Modells ermöglicht die Gewinnung von Information über das Untersuchungsobjekt, auf die im Labor nicht oder nur sehr schwer mit Messmitteln zugegriffen werden kann, beziehungsweise das System durch die Messung selbst stark verändert oder gestört wird. Beispielsweise kann im Computer die Ausbreitung von Licht in einer optische Nahfeldmikroskop-Spitze berechnet und untersucht werden. Weiter ermöglichen Simulationen die schnelle und gezielte Variation vieler Parameter des virtuellen Untersuchungsobjekts ohne das dieses aufwändig in der Realität hergestellt beziehungsweise untersucht werden muss. Hier zum Beispiel Veränderungen der Geometrie oder freie Wahl der Anregungswellenlänge. Diese Eigenschaften motivieren die Verwendung numerischer Simulationsmethoden im Rahmen der vorliegenden Arbeit.

In den folgenden Abschnitten werden nach einer Einführung in die physikalischen Grundlagen und die Berechnungsmethodik, Berechnungen des elektromagnetischen Felds in einer *SNOM*-Spitze durchgeführt und die Bildentstehung im Fluoreszenz-*SNOM* regelmäßiger Strukturen untersucht. Die Ergebnisse werden analysiert, diskutiert und mit einzelnen Messergebnissen verglichen. Abschließend wird die Verwendung von Nano-Diamanten mit Fehlstellen im Kristallgitter als *SNOM*-Sonde modelliert, berechnet und mit Rasterkraftmikroskop-Messungen verglichen.

### 8.1 Physikalische Grundlagen

Die Theorie zur Berechnung der Auflösung von *SNOM*-Spitzen lässt sich in zwei Abschnitte aufteilen. Zum Einen in die theoretische Beschreibung der elektromagnetischen Effekte und zum Anderen in die mathematische Beschreibung der Materialeigenschaften. Die Verbindung zwischen beiden Abschnitten wird durch die komplexe elektrische Dielektrizitätskonstante beziehungsweise Permittivität her-

gestellt. Da diese von der Wellenlänge der einfallenden elektromagnetischen Welle abhängig ist, wird sie in der vorliegenden Arbeit als komplexwertige Dielektrizitätsfunktion beziehungsweise Permittivität bezeichnet.

### 8.1.1 Theoretische Beschreibung der elektromagnetischen Effekte

In diesem Kapitel wird die theoretische Beschreibung der Wechselwirkung zwischen einer ebenen elektromagnetischen Welle und kleinen Partikeln näher betrachtet, insbesondere die Streuung der Welle an diesen. Zur Bewertung der Simulationsergebnisse ist der Vergleich mit einer analytischen Lösung des Streuproblems notwendig. Alternativ wäre der Abgleich mit experimentell ermittelten Messergebnissen möglich.

Als Modellobjekt wird eine Metallkugel betrachtet, deren Durchmesser sehr viel kleiner als die Wellenlänge des eingestrahnten Lichts ist. Für diesen Fall wurde die analytische Beschreibung von G. Mie [417] bereits 1908 veröffentlicht. Für sehr kleine Kugeldurchmesser geht diese in die Beschreibung des Strahlungsverhaltens eines Dipols über. Kalkbrenner et al. [166] berichtet über Messungen an einzelnen Goldpartikeln, die exakt mit der theoretischen Beschreibung übereinstimmen.

Eine komplexere Geometrie kann zumindest näherungsweise aus vielen einzelnen Kugeln zusammengesetzt werden. Dies motiviert die detaillierte Untersuchung der Eigenschaften einer sehr kleinen Metallkugel als Einzelelement komplexerer Spitzengeometrien. Die elementaren Kugeln können entweder analytisch beschrieben oder durch einen Dipol angenähert werden. Es wird folgendes gezeigt, dass für kleine Kugeldurchmesser die analytische Lösung des Streuproblems und die einfacheren Dipol-Näherung gleichwertig sind.

#### 8.1.1.1 Analytische Lösung des Streuproblems nach Mie

Das Problem der Beschreibung einer auf eine Metallkugel einfallenden elektromagnetischen Welle wurde von Mie 1908 analytisch gelöst und veröffentlicht [417]. Mie modelliert das Streuproblem mathematisch durch die ersten zwei Maxwell-Gleichungen:

$$\nabla \times \vec{E}(\vec{r}, t) = -\frac{\partial}{\partial t} \vec{B}(\vec{r}, t) \quad \nabla \times \vec{H}(\vec{r}, t) = \vec{J}(\vec{r}, t) + \frac{\partial}{\partial t} \vec{D}(\vec{r}, t). \quad (8.1)$$

Unter der Annahme harmonischer Felder können diese in zeitunabhängige Gleichungen umgewandelt werden. Es muss die zugehörige Leitfähigkeit ( $J = \sigma E$ ), Magnetisierbarkeit ( $B = \mu H$ ) und Polarisierbarkeit ( $E = \varepsilon D$ ) des Materials berücksichtigt werden.

$$\nabla \times \vec{E}(\vec{r}) = k_2 \cdot \vec{H}(\vec{r}) \quad \nabla \times \vec{H}(\vec{r}) = -k_1 \cdot \vec{E}(\vec{r}). \quad (8.2)$$

Hierbei ist  $k_2 = i\omega\mu$  und  $k_1 = -\sigma + i\omega\varepsilon = i\omega(\varepsilon + i\frac{\sigma}{\omega})$ . Durch Anwendung des  $\nabla$ -Operators auf Gl. (8.2), durch Umsortieren und Einführen des Wellenvektors  $k$  ergeben sich die entkoppelten Gleichungen für das elektrische und magnetische Feld:

$$0 = \nabla^2 \vec{E}(\vec{r}) - k^2 \vec{E}(\vec{r}) \quad 0 = \nabla^2 \vec{H}(\vec{r}) - k^2 \vec{H}(\vec{r}) \quad (8.3)$$

Für den Wellenvektor  $k$  gilt  $k^2 = -k_1 \cdot k_2$ . Die Lösung von Gl. (8.3) kann als störungsfreie Überlagerung zweier linear unabhängiger Felder interpretiert werden: der transversal-elektrischen Welle  $te$  und der transversal-magnetischen Welle  $tm$ .

$$\underbrace{E_r^{te} = 0 \quad H_r^{te} = H_r}_{te} \quad \underbrace{E_r^{tm} = E_r \quad H_r^{tm} = 0}_{tm} \quad (8.4)$$

Die Darstellung der Analytischen Lösung wird durch Transformation der Gleichungen in Kugelkoordinaten  $(r, \vartheta, \varphi)$  (vgl. Anh. C.2) stark vereinfacht.

### Einführung von Vektorpotentialen

Aus mathematischer Sicht ist es naheliegend Potentiale einzuführen. Es kann gezeigt werden, dass eine skalare Funktion  $\psi$  existiert, die die skalare Wellengleichung  $\nabla^2 \psi + k^2 \psi = 0$  erfüllt und gleichzeitig die vektorwertige Wellengleichung durch die Vektorpotentiale

$$\vec{\mathcal{M}} = \nabla \times (\vec{\mathcal{C}} \cdot \psi) \quad \vec{\mathcal{N}} = \frac{1}{k} \cdot (\nabla \times \vec{\mathcal{M}}) \quad (8.5)$$

löst. Hierbei sind  $\vec{\mathcal{M}}$  und  $\vec{\mathcal{N}}$  orthogonal zueinander.  $\vec{\mathcal{C}}$  ist ein frei wählbarer konstanter Vektor. Die Lösungsvektoren  $\vec{\mathcal{M}}$  und  $\vec{\mathcal{N}}$  besitzen somit alle Eigenschaften einer elektromagnetischen Welle:

- Beide Vektoren erfüllen die vektorielle Wellengleichung
- $\nabla \cdot \vec{\mathcal{M}} = 0$  und  $\nabla \cdot \vec{\mathcal{N}} = 0$
- $\nabla \times \vec{\mathcal{M}} = k \cdot \vec{\mathcal{N}}$  und  $\nabla \times \vec{\mathcal{N}} = k \cdot \vec{\mathcal{M}}$

Durch Überlagerung der Vektorpotentiale  $\vec{\mathcal{M}}$  und  $\vec{\mathcal{N}}$  können die elektromagnetischen Felder  $\vec{E}$  und  $\vec{H}$  dargestellt werden. Wird  $\vec{\mathcal{C}}$  als Radiusvektor  $\vec{r}$  gewählt, dann sind  $\vec{\mathcal{M}}$  und  $\vec{\mathcal{N}}$  Lösungen der vektorwertigen Wellengleichung in Kugelkoordinaten. Beide Potentiale können direkt aus der skalaren Funktion  $\psi$  abgeleitet werden können. Die Problemstellung vereinfacht sich daher auf die Lösung einer skalaren Wellengleichung in Kugelkoordinaten:

$$\left[ \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2 \sin \vartheta} \cdot \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} \cdot \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \cdot \psi = k^2 \cdot \psi. \quad (8.6)$$

Durch die Methode „Separation der Variablen“ lässt sich Gl. (8.6) umschreiben:

$$\psi(t, \vartheta, \varphi) = R(r) \cdot \Theta(\vartheta) \cdot \Phi(\varphi) \quad (8.7)$$

Das unabhängige Differentialgleichungssystem ergibt sich mit den Separationsparametern  $l(l+1)$  und  $m$ :

$$0 = \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \Phi(\varphi) + m^2 \cdot \Phi(\varphi) \quad \dots \varphi\text{-Anteil} \quad (8.8)$$

$$0 = \frac{1}{\sin \vartheta} \cdot \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) \Theta(\vartheta) + \left( l(l+1) - \frac{m^2}{\sin^2 \vartheta} \right) \cdot \Theta(\vartheta) \quad \dots \vartheta\text{-Anteil} \quad (8.9)$$

$$0 = \left[ r^2 \cdot \frac{\partial^2}{\partial r^2} + 2r \cdot \frac{\partial}{\partial r} + (k^2 \cdot r^2 - l(l+1)) \right] \cdot R(r) \quad \dots r\text{-Anteil.} \quad (8.10)$$

Jede der Komponenten wird im Folgenden unabhängig gelöst.

**$\varphi$ -Anteil**

Die linear unabhängigen Lösungen von Gl. (8.8) sind:

$$\Phi_1(\varphi) = \cos(m\varphi) \qquad \Phi_2(\varphi) = \sin(m\varphi) \qquad (8.11)$$

Dies entspricht einer stehenden Welle um die Kugel, das heisst die Welle muss periodisch zu  $2\pi$  sein.  $m$  muss daher eine positive ganze Zahl sein ( $m = 1, 2, 3, \dots$ ).

 **$\vartheta$ -Anteil**

Gl. (8.9) ist auch als Kugelflächenfunktion<sup>1</sup> bekannt. Durch Variablensubstitution  $\xi = \cos \vartheta$ ,  $\sin \vartheta = \sqrt{1 - \xi^2}$  und  $d\xi = \sin \vartheta \cdot d\vartheta$  in Gl. (8.9) wird diese zur Legendre-Differentialgleichung

$$\frac{\partial}{\partial \xi} \left( (1 - \xi^2) \frac{\partial}{\partial \xi} \right) \Theta(\xi) + \left( l(l+1)^2 - \frac{m^2}{1 - \xi^2} \right) \Theta(\xi) = 0 \qquad (8.12)$$

deren Lösung die zugeordneten Legendre-Polynome<sup>2</sup> sind:

$$P_l^{(m)}(\xi) = \frac{(-1)^m}{2^l \cdot l!} (1 - \xi^2)^{m/2} \left( \frac{d}{d\xi} \right)^{l+m} (\xi - 1)^l \qquad (8.13)$$

Hiermit folgt:

$$\Theta(\vartheta) = P_l^{(m)}(\xi) = P_l^{(m)}(\cos \vartheta). \qquad (8.14)$$

 **$r$ -Anteil**

Durch Einführung der Variablen  $\varrho = k \cdot r$  und der Funktion  $Z(\varrho) = \sqrt{\varrho} \cdot R(r)$  kann die Gl. (8.10) in eine Bessel-Differentialgleichung umgeschrieben werden:

$$\varrho^2 \frac{d^2 Z(\varrho)}{d\varrho^2} + \varrho \frac{dZ(\varrho)}{d\varrho} + [\varrho^2 - (l + 1/2)^2] \cdot Z(\varrho) = 0 \qquad (8.15)$$

Dies ist eine Differentialgleichung zweiter Ordnung. Es existieren daher zwei linear unabhängige Lösungen. Zum Einen wird sie durch die Bessel-Funktion  $J_\nu(\varrho)$  gelöst, zum Anderen durch die Neumann-Funktion  $Y_\nu(\varrho)$ . Für beide gilt  $\nu = l + \frac{1}{2}$ .

$$J_\nu(\varrho) = \frac{\varrho^\nu}{2^\nu \cdot \Gamma(\nu + 1)} \cdot \left\{ 1 - \frac{\varrho^2}{2(2\nu + 2)} + \frac{\varrho^4}{2 \cdot 4(2\nu + 2)(2\nu + 4)} - \dots \right\} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^{\nu+2k}}{k! \cdot \Gamma(\nu + k + 1)} \qquad (8.16)$$

$$Y_\nu(\varrho) = \lim_{p \rightarrow \nu} \frac{J_p(\varrho) \cdot \cos(p\pi) - J_{-p}(\varrho)}{\sin(p\pi)} \qquad (8.17)$$

<sup>1</sup>Mathematisch: Kugelflächenfunktionen sind ein vollständiger orthonormaler Satz von Eigenfunktionen des Laplace-Operators. Der Winkelanteil tritt bei der Darstellung in Kugelkoordinaten auf.

<sup>2</sup>Legendre-Polynome: Kugelfunktionen, die in einem bestimmten Intervall ein orthogonales Funktionensystem bilden.

Durch die Einführung der Riccati-Bessel-Funktionen analog zu [399] ergibt sich die allgemeine Lösung zeitabhängiger, harmonischer elektromagnetischer Felder durch eine Hankel-Funktion<sup>3</sup>:

$$R(r) = \frac{1}{\sqrt{k \cdot r}} \cdot Z(kr) = \sum_{l=0}^{\infty} \alpha_l \cdot \varsigma_l(kr) + \beta_l \chi_l(kr) \quad (8.18)$$

mit der Konvention:

$$\varsigma(\varrho) = \sqrt{\frac{\pi \varrho}{2}} \cdot J_{l+1/2}(\varrho) \quad \chi_l = \sqrt{\frac{\pi \varrho}{2}} \cdot Y_{l+1/2}(\varrho) \quad \zeta(\varrho) = \chi_l(\varrho) + i \chi_l(\varrho). \quad (8.19)$$

Die zwei allgemeinen Lösungen des skalaren Potentials  $\psi(r, \vartheta, \varphi) = R(r)\Theta(\vartheta)\Phi(\varphi)$  sind somit

$$\psi_1 = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l (\alpha_l \cdot \varsigma_l(kr) + \beta_l \cdot \chi_l(kr)) \cdot P_l^{(m)}(\cos \vartheta) \cos(m \cdot \varphi) \quad (8.20)$$

$$\psi_2 = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l (\alpha_l \cdot \varsigma_l(kr) + \beta_l \cdot \chi_l(kr)) \cdot P_l^{(m)}(\cos \vartheta) \sin(m \cdot \varphi). \quad (8.21)$$

Unter Verwendung von Gl. (8.5) erhält man die zugehörigen Vektorpotentiale:

$$\vec{\mathcal{M}}_n = \nabla \times \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}^T \cdot \psi_n \quad \vec{\mathcal{N}}_n = \frac{1}{k} \cdot \nabla \times \vec{\mathcal{M}}_n. \quad (8.22)$$

Hierbei ist  $n \in [1, 2]$ . In Komponenten ergeben sich  $\vec{\mathcal{M}}_n$  und  $\vec{\mathcal{N}}_n$  für  $n = 1$ :

$$\vec{\mathcal{M}}_1(r, \vartheta, \varphi) = \begin{pmatrix} 0 \\ \frac{1}{r \sin \vartheta} \cdot \frac{\partial}{\partial \vartheta} \cdot \cos(m \varphi) P_l^{(m)}(\cos \vartheta) \cdot R(r) \\ -\frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial \varphi} \end{pmatrix} \quad (8.23)$$

$$\vec{\mathcal{N}}_1(r, \vartheta, \varphi) = \begin{pmatrix} -\frac{1}{k \cdot r^2 \sin \vartheta} \cdot \left( \frac{\partial}{\partial \vartheta} (\sin \vartheta) \cdot \frac{\partial}{\partial \vartheta} - \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) \left( \cos(m \varphi) P_l^{(m)}(\cos \vartheta) R(r) \right) \\ \frac{1}{k \cdot r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \cos(m \varphi) P_l^{(m)}(\cos \vartheta) R(r) \right) \\ \frac{1}{k \cdot r \sin \vartheta} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \frac{\partial}{\partial \varphi} \left( \cos(m \varphi) P_l^{(m)}(\cos \vartheta) R(r) \right) \end{pmatrix}. \quad (8.24)$$

Durch die Verwendung von  $\psi_2$  anstelle von  $\psi_1$  und Ersetzen von  $\cos(m \varphi)$  durch  $\sin(m \varphi)$ , ergibt sich die zweite Lösung analog.

### 8.1.1.2 Multipolentwicklung in Kugelkoordinaten

Die in den vorangestellten Abschnitten erklärten mathematischen Methoden und Formulierungen sind die Grundlage zur analytischen Beschreibung der „Streuung an kleinen Partikeln“. Zur Vereinfachung wird das Problem im Vakuum betrachtet. Es gilt daher:  $\mu = 1$ ,  $\varepsilon_r^{vac} = 1$  und  $k^{vac} = k$ . Für die streuende Kugel wird  $\mu = 1$ ,  $\varepsilon_r^{sph} = \varepsilon(\omega)$  und  $k^{sph} = n \cdot k$  gewählt. Hierbei ist  $n$  der komplexe Brechungsindex des Kugelmaterials.

<sup>3</sup>Hankel-Funktion: Linearkombination der Bessel Gl. (8.16) und Neumann-Funktion Gl. (8.17)

Im kartesischen Koordinatensystem beschreiben die Felder

$$\vec{E}^{(e)} = \begin{pmatrix} e^{ikz} & 0 & 0 \end{pmatrix}^T \quad \vec{H}^{(e)} = \frac{1}{i\omega} \cdot \frac{\partial}{\partial z} \begin{pmatrix} e^{ikz} & 0 & 0 \end{pmatrix}^T = \frac{k}{\omega} \cdot e^{ikz} \quad (8.25)$$

die einfallende elektromagnetische Welle. Durch Transformation in Kugelkoordinaten und die Entwicklung in Kugelflächenfunktionen

$$\vec{E}^{(e)} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \left( B_{1lm} \vec{\mathcal{M}}_{1lm} + A_{1lm} \vec{\mathcal{N}}_{1lm} + B_{2lm} \vec{\mathcal{M}}_{2lm} + A_{2lm} \vec{\mathcal{N}}_{2lm} \right) \quad (8.26)$$

ergibt sich folgende Darstellung:

$$\vec{E}^{(e)} = E_0 \cdot \sum_{l=1}^{\infty} i^l \cdot \frac{2l+1}{l(l+1)} \cdot \left( \vec{\mathcal{M}}_{2l1} - i \vec{\mathcal{N}}_{1l1} \right) \quad \vec{H}^{(e)} = \frac{k}{\omega} \cdot E_0 \cdot \sum_{l=1}^{\infty} i^l \cdot \frac{2l+1}{l(l+1)} \cdot \left( \vec{\mathcal{M}}_{1l1} + i \vec{\mathcal{N}}_{2l1} \right). \quad (8.27)$$

Bei der Entwicklung des Feldes innerhalb der Kugel  $E^{(i)}$  und  $H^{(i)}$  muss beachtet werden, dass die Neumann-Funktion am Ursprung eine Polstelle besitzt. Sie wird daher unterdrückt ( $\beta_l = 0$ ). Im Medium gilt für die elektromagnetischen Wellen

$$\begin{aligned} \vec{E}^{(i)} &= E_0 \cdot \sum_{l=1}^{\infty} i^l \cdot \frac{2l+1}{l(l+1)} \cdot \left( c_l \cdot \vec{\mathcal{M}}_{2l1} - i d_l \cdot \vec{\mathcal{N}}_{1l1} \right) \Big|_{\beta_l=0} \\ \vec{H}^{(i)} &= -\frac{nk}{\omega} \cdot E_0 \cdot \sum_{l=1}^{\infty} i^l \cdot \frac{2l+1}{l(l+1)} \cdot \left( d_l \cdot \vec{\mathcal{M}}_{1l1} + i c_l \cdot \vec{\mathcal{N}}_{2l1} \right) \Big|_{\beta_l=0}. \end{aligned} \quad (8.28)$$

Die gestreuten Felder  $E^{(s)}$  und  $H^{(s)}$  werden durch

$$\begin{aligned} \vec{E}^{(s)} &= -E_0 \cdot \sum_{l=1}^{\infty} i^l \cdot \frac{2l+1}{l(l+1)} \cdot \left( b_l \cdot \vec{\mathcal{M}}_{2l1} - i a_l \cdot \vec{\mathcal{N}}_{1l1} \right) \\ \vec{H}^{(s)} &= \frac{k}{\omega} \cdot E_0 \cdot \sum_{l=1}^{\infty} i^l \cdot \frac{2l+1}{l(l+1)} \cdot \left( b_l \cdot \vec{\mathcal{M}}_{1l1} + i a_l \cdot \vec{\mathcal{N}}_{2l1} \right) \end{aligned} \quad (8.29)$$

beschrieben. Unter Verwendung der Randbedingungen  $E^{(i)} = E^{(e)} + E^{(s)}$  und  $H^{(i)} = H^{(e)} + H^{(s)}$  lassen sich die fehlenden Koeffizienten  $a_l$ ,  $b_l$ ,  $c_l$  und  $d_l$  bestimmen. Weiter sind die tangentialen Feldkomponenten des elektrischen und magnetischen Feld an der Kugeloberfläche  $r_s = a$  stetig:

$$\begin{aligned} E_{\vartheta}^{(e)}(r_s) + E_{\vartheta}^{(s)}(r_s) &= E_{\vartheta}^{(i)}(r_s) & E_{\varphi}^{(e)}(r_s) + E_{\varphi}^{(s)}(r_s) &= E_{\varphi}^{(i)}(r_s) \\ H_{\vartheta}^{(e)}(r_s) + H_{\vartheta}^{(s)}(r_s) &= H_{\vartheta}^{(i)}(r_s) & H_{\varphi}^{(e)}(r_s) + H_{\varphi}^{(s)}(r_s) &= H_{\varphi}^{(i)}(r_s) \cdot \xi \end{aligned} \quad (8.30)$$

Das elektrische Streufeld wird durch folgende Gleichungen beschrieben:

$$E_r^{(s)} = \frac{\cos \varphi}{k^2 r^2} \cdot E_0 \cdot \sum_{l=1}^{\infty} i^{l+1} (2l+1) a_l \rho_l^{(1)}(kr) P_l^{(1)}(\cos \vartheta) \quad (8.31)$$

$$E_{\vartheta}^{(s)} = -\frac{\cos \varphi}{kr} E_0 \sum_{l=1}^{\infty} i^{l+1} \frac{2l+1}{l(l+1)} \left[ a_l \rho_l^{(1)'}(kr) P_l^{(1)'}(\cos \vartheta) \sin \vartheta - \frac{i b_l \rho_l^{(1)}(kr) P_l^{(1)}(\cos \vartheta)}{\sin \vartheta} \right] \quad (8.32)$$

$$E_{\varphi}^{(s)} = -\frac{\sin \varphi}{kr} E_0 \sum_{l=1}^{\infty} i^{l+1} \frac{2l+1}{l(l+1)} \left[ \frac{a_l \rho_l^{(1)'}(kr) P_l^{(1)'}(\cos \vartheta)}{\sin \vartheta} - i b_l \rho_l^{(1)}(kr) P_l^{(1)}(\cos \vartheta) \sin \vartheta \right] \quad (8.33)$$



Für jedes  $l$  existieren zwei unterschiedliche Moden. Zum Einen die transversale magnetische Mode und zum Anderen eine transversale elektrische Mode. Bei beiden ist keine radiale Feldkomponente vorhanden. Dies entspricht den in Gl. (8.4) formulierten Randbedingungen.

Die zu Gln. (8.31) bis (8.33) gehörenden Koeffizienten  $a_l$  und  $b_l$  sind definiert durch

$$a_l = \frac{n \cdot \zeta_l(nka) \cdot \zeta_l'(ka) - \zeta_l(ka) \cdot \zeta_l'(nka)}{n \cdot \zeta_l(nka) \cdot \rho_l'(ka) - \rho_l(ka) \cdot \zeta_l'(nka)} \quad b_l = \frac{\zeta_l(nka) \cdot \zeta_l'(ka) - n \cdot \zeta_l(ka) \cdot \zeta_l'(nka)}{\zeta_l(nka) \cdot \rho_l'(ka) - n \cdot \rho_l(ka) \cdot \zeta_l'(nka)}. \quad (8.34)$$

Wenn der Nenner von  $a_l$  oder  $b_l$  zu 0 wird treten Pol-Stellen auf:

$$\begin{aligned} n \cdot \zeta_l(nka) \rho_l'(ka) - \rho_l(ka) \zeta_l'(nka) &= 0 \\ \zeta_l(nka) \rho_l'(ka) - n \cdot \rho_l(ka) \zeta_l'(nka) &= 0. \end{aligned} \quad (8.35)$$

Diese Signalüberhöhungen werden als Mie-Resonanz [418–420] bezeichnet.

Die Mie-Theorie ist nicht nur für kleine, als Dipol beschreibbare Kugelstrukturen anwendbar [420–422]. Verallgemeinert ermöglicht sie auch die Beschreibung komplexer Geometrien [423–425].

### 8.1.2 Dipolstrahlung

Die Reaktion eines kleinen Körpers auf eine einfallende elektromagnetische Welle ist in Abb. 8.1 dargestellt. Das Verhalten kann durch die Beschreibung über einen strahlenden Dipol angenähert werden. Eine einfallende elektromagnetische Welle induziert eine Verschiebung der Elektronen relativ zu den Atomrümpfen. Diese Verschiebung bildet an der Partikeloberfläche einen positiv geladenen Bereich und einen negativ geladenen Bereich, das heißt einen induzierten Dipol. Diese Ladungen schwingen synchron zum Feld der einfallenden elektromagnetischen Welle und emittieren daher ebenfalls elektromagnetische Wellen.

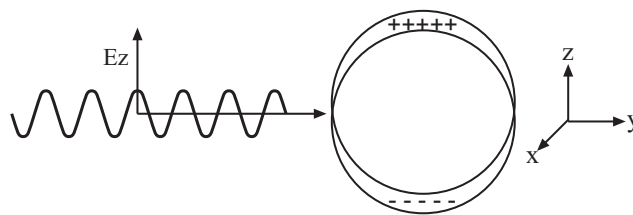


Abb. 8.1: Durch eine elektromagnetische Welle induzierter Dipol einer kleinen Metallkugel.

Dieses Schwingungsverhalten wird im Folgenden mathematisch beschrieben:

$$\vec{E} = -\nabla\phi - \frac{\partial}{\partial t}\vec{A} \quad \vec{B} = \nabla \times \vec{A}. \quad (8.36)$$

Hierbei ist  $\vec{A}$  das Vektorpotential des elektromagnetischen Feldes und  $\phi$  das zugehörige skalare Potential. Das zugehörige inhomogene lineare Differentialgleichungssystem

$$\left(\nabla^2 - \frac{1}{c^2} \cdot \frac{\partial^2}{\partial t^2}\right)\vec{A} = -\mu_0 \cdot \vec{j} \quad \left(\nabla^2 - \frac{1}{c^2} \cdot \frac{\partial^2}{\partial t^2}\right)\phi = -\frac{\rho}{\varepsilon_0} \quad (8.37)$$

lässt sich mit Hilfe der Green-Funktion lösen:

$$G(\vec{r}, \vec{r}_0, t) = \frac{\delta(t - |\vec{r} - \vec{r}_0|/c)}{4\pi \cdot |\vec{r} - \vec{r}_0|}. \quad (8.38)$$

Sie beschreibt den Einfluss einer einzelnen infinitesimal kleinen Quelle am Punkt  $\vec{r}$  auf den Punkt  $\vec{r}_0$ . Das Vektorpotential  $\vec{A}$  erhält man durch Integration der Green-Funktion über das Partikelvolumen:

$$\vec{A} = \frac{\mu}{4\pi} \cdot \int_V G(\vec{r}, \vec{r}_0, t) \cdot dV_0. \quad (8.39)$$

### 8.1.2.1 Elektrischer Dipol

Der elektrische Dipol besteht aus zwei Ladungen mit entgegengesetzter Polarität. Sie sind leitfähig miteinander verbunden. Die oszillierende Bewegung der Ladungen mit der Frequenz  $\omega$  führt zu einem Strom

$$I(t) = \frac{dq}{dt} = q_0 \cdot \omega \cos(\omega t) \quad (8.40)$$

und emittiert eine elektromagnetische Welle. Unter Verwendung der Green-Funktion (Gl. (8.39)) folgt für das Vektorpotential eines in Richtung  $\vec{e}_z$  ausgedehnten Dipols der Länge  $l$ :

$$A = \frac{\mu}{4\pi} \cdot \int_V I \frac{e^{-ikr}}{r} \cdot dV' = \frac{\mu}{4\pi} \cdot \int_z I \frac{e^{-ikr}}{r} dz' \vec{e}_z = \frac{\mu I_0 \cdot l}{4\pi r} e^{-ikr} \vec{e}_z. \quad (8.41)$$

Der Strom  $I_0 = q_0 \cdot \omega$  ist abhängig von der Ladung und der Oszillationsfrequenz. Durch Transformation in Kugelkoordinaten und einsetzen der der Potentiale aus Gl. (8.36) ergibt sich das magnetische Feld:

$$\vec{H}(r, \vartheta) = \begin{pmatrix} H_r \\ H_\vartheta \\ H_\varphi \end{pmatrix} = \frac{\mu I_0 \cdot l}{4\pi} \cdot \frac{e^{-ikr}}{r} \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ -ik + \frac{1}{r} \end{pmatrix}. \quad (8.42)$$

Das zugehörige E-Feld ergibt sich durch die Anwendung von  $\vec{E} = \frac{1}{i\omega\epsilon} \nabla \times \vec{H}$  auf Gl. (8.42):

$$\vec{E} = \frac{\mu I_0 \cdot l}{4\pi\epsilon \cdot i\omega} \cdot \frac{e^{-ikr}}{r} \cdot \begin{pmatrix} \left(\frac{1}{r} - \frac{ik}{r^2}\right) \cdot \cos\vartheta \\ \left(k^2 - \frac{ik}{r} + \frac{1}{r^2}\right) \cdot \sin\vartheta \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (8.43)$$

### 8.1.2.2 Polarisierbarkeit von kleinen Metallkugeln

Bei kleinen Partikelgrößen dringt eine einfallende elektromagnetische Welle relativ zur Größe der Metallkugel weit in diese ein. Der Einfluss ist daher nicht mehr zu vernachlässigen. Klein bedeutet hier, dass der Durchmesser  $l$  sehr viel kleiner als die Wellenlänge  $\lambda$  der einfallenden elektromagnetischen

Welle ist. Diese Eindringtiefe wird auch als Skin-Tiefe bezeichnet (vgl. Abs. 8.1.3.6). Sie ist von der Wellenlänge abhängig und liegt für das Edelmetall Gold im Bereich von  $\delta_{skin} = 15\text{nm}$ . Da die Skin-Tiefe in der Größenordnung des Kugeldurchmessers liegt ist deren Einfluss auf das umgebende Feld gering. Die Kugel kann somit in einem homogenen elektrischen Feld  $\vec{E}$  angenommen werden. Das Teilchen wird durch das umgebende Feld polarisiert. Es erzeugt ein Feld, welches wiederum das Gesamtfeld am Ort der Kugel verändert. Für isotrope Materialien ist das induzierte elektrische Dipolmoment  $\vec{p}$  proportional zum elektrischen Feld der einfallenden Welle:

$$\vec{p} = \alpha \vec{E} \quad (8.44)$$

Der Proportionalitätsfaktor  $\alpha$  beschreibt die Polarisierbarkeit der Kugel. Sie wird durch die Lorentz-Lorentz-Formel<sup>4</sup> analytisch dargestellt. Es gilt: [399]:

$$\alpha_{Kugel} = 4\pi \cdot a^3 \varepsilon_0 \cdot \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_m}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m}. \quad (8.45)$$

Der Parameter  $a$  beschreibt den Kugelradius und  $\varepsilon_m$  die Dielektrizität des umgebenden Mediums. Da die Dielektrizität  $\varepsilon_1(\omega)$  der Kugel frequenzabhängig ist, können Resonanzstellen der Polarisierbarkeit entstehen. Diese treten auf wenn der Nenner von Gl. (8.45) minimal wird ( $\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_m \rightarrow 0$ ). Für allgemeine Geometrien ist die Polarisierbarkeit nicht mehr isotrop sondern richtungsabhängig.

### 8.1.2.3 Berechnung der Feldüberhöhung im Nahfeld

Abhängig vom Abstand  $r$  dominieren verschiedene Terme aus Gl. (8.43) das elektrische Feld  $\vec{E}$  eines strahlenden Dipols:

- Im Fernfeld ist für  $r \gg a$  die longitudinale Komponente  $E_r \sim \frac{1}{r^2}$ , die transversale  $E_\vartheta \sim \frac{1}{r}$ .
- Im Nahfeld, das heißt für  $r \sim a$ , verhalten sich beide Komponenten analog  $\sim \frac{1}{r^3}$ .

Für die Feldüberhöhung im Nahfeld<sup>5</sup> ist dessen Maximalfeld signifikant. Die maximale Feldüberhöhung tritt in der Achse auf, die parallel zur Polarisationsrichtung der einfallenden elektromagnetischen Welle liegt. Es gilt hier  $\vartheta = 0$  oder  $\vartheta = 2\pi$ , das heißt  $E_\vartheta = 0$ . Analytisch wird die maximale Feldüberhöhung durch

$$E_{max.enh.} = E_r(r = a) = \frac{\mu I_0 \cdot l}{4\pi \varepsilon \cdot r \omega} \cdot e^{-ika} \cdot \frac{ik}{a^3} \quad (8.46)$$

beschreiben. Durch Überlagerung der der Feldüberhöhung mit dem einfallenden Feld und Ersetzen von  $I_0 \cdot l$  mit dem Dipolmoment  $\alpha \vec{E}$  ergibt sich die maximale Feldstärke im Nahfeld einer Metallkugel im Vakuum [168]:

$$E_{max}(\omega) = E_0 + E_{max.enh.}(\omega) = E_0 \cdot \left( 1 + \frac{\omega^2}{k^2} e^{-ika} \cdot \varepsilon_0 \cdot \frac{\varepsilon_1(\omega) - 1}{\varepsilon_1(\omega) + 2} \right). \quad (8.47)$$

<sup>4</sup>Die Lorentz-Lorentz-Formel wurde von zwei Forschern mit gleichem Nachnamen ungefähr gleichzeitig, jedoch unabhängig voneinander entdeckt und veröffentlicht (H.A.Lorentz 1880; L.Lorentz 1881).

Eine analoge Beschreibung für statistisch verteilte Felder wurde von Clausius (1879) und Mosotti (1850) veröffentlicht. Die Formel wird in der Literatur daher teilweise auch als Clausius-Mosotti-Relation bezeichnet.

<sup>5</sup>Feldüberhöhung im Nahfeld: engl. nearfield enhancement

### 8.1.2.4 Leistungsdichte

Der Betrag des Poynting-Vektors  $\vec{S}(t)$  beschreibt den zeitlichen Verlauf der Leistungsdichte elektromagnetischer Wellen. Der Poynting-Vektor ist definiert als Kreuzprodukt aus elektrischem und magnetischem Feld:

$$\vec{S}(t) = \vec{E}(t) \times \vec{H}(t) \quad (8.48)$$

Die zeitlich gemittelte Leistungsdichte ist:

$$\langle \vec{S}(t) \rangle = \frac{1}{T} \int_0^T \vec{S}(t) \cdot dt = \frac{1}{T} \int_0^T \vec{E}(t) \times \vec{H}(t) \cdot dt \quad (8.49)$$

hierbei ist  $T$  die Zeit über die gemittelt wird. Sind die elektromagnetischen Felder harmonisch, so lassen sie sich durch ihre komplexen Amplituden beschreiben:

$$\vec{E}(t) = \Re(\vec{\tilde{E}} \cdot e^{i\omega t}) = \Re(\vec{\tilde{E}}) \cdot \cos \omega t - \Im(\vec{\tilde{E}}) \cdot \sin \omega t \quad (8.50)$$

$$\vec{H}(t) = \Re(\vec{\tilde{H}} \cdot e^{i\omega t}) = \Re(\vec{\tilde{H}}) \cdot \cos \omega t - \Im(\vec{\tilde{H}}) \cdot \sin \omega t \quad (8.51)$$

$$\begin{aligned} \vec{S} = \vec{E}(t) \times \vec{H}(t) &= \Re(\vec{\tilde{E}}) \times \Re(\vec{\tilde{H}}) \cdot \cos^2 \omega t + \Im(\vec{\tilde{E}}) \cdot \sin^2 \omega t \\ &\quad - (\Re(\vec{\tilde{E}}) \times \Im(\vec{\tilde{H}}) + \Im(\vec{\tilde{E}}) \times \Re(\vec{\tilde{H}})) \underbrace{\cos \omega t \sin \omega t}_{=1/2 \sin 2\omega t} \end{aligned} \quad (8.52)$$

Durch Integration über eine Schwingungsperiode  $T$  ergibt sich die zeitlich gemittelte Leistungsdichte. Die Vorfaktoren  $\vec{\tilde{E}}, \vec{\tilde{H}}$  aus Gln. (8.50) bis (8.52) sind zeitlich unabhängig. Die zu lösenden Integrale sind somit:

$$\frac{1}{T} \int_0^T \cos^2 \omega t \cdot dt = \frac{1}{T} \left[ \frac{t}{2} + \frac{\sin 2\omega t}{4\omega} \right]_0^T = \frac{1}{2} \quad (8.53)$$

$$\frac{1}{T} \int_0^T \sin^2 \omega t \cdot dt = \frac{1}{T} \left[ \frac{t}{2} - \frac{\sin 2\omega t}{4\omega} \right]_0^T = \frac{1}{2} \quad (8.54)$$

$$\frac{1}{T} \int_0^T \cos \omega t \cdot \sin \omega t \cdot dt = \frac{1}{T} \left[ \frac{\sin^2 \omega t}{2\omega} \right]_0^T = 0 \quad (8.55)$$

Gln. (8.53) bis (8.55) eingesetzt in Gl. (8.52) ergibt sich die zeitlich gemittelte Leistungsdichte:

$$\langle S \rangle = \frac{1}{T} \int_0^T \vec{E}(t) \times \vec{H}(t) \cdot dt = \frac{1}{2} \cdot (\Re(\vec{\tilde{E}}) \times \Re(\vec{\tilde{H}}) + \Im(\vec{\tilde{E}}) \times \Im(\vec{\tilde{H}})) \quad (8.56)$$

### 8.1.3 Optische Materialeigenschaften edeler Metalle

Die Maxwellgleichungen beschreiben die Materialeigenschaften über die Magnetisierbarkeit  $\mu$  und die dielektrische Leitfähigkeit beziehungsweise Permittivität  $\epsilon$ . Erstere beschreibt die magnetische Reaktion des Materials auf eine einfallende elektromagnetische Welle. Zweitere die entsprechende elektrische Reaktion. Diese wird bei Metallen in einem weiten Frequenzbereich durch die freien Elektronen im

Material bestimmt. Für Wellenlängen größer als  $\sim 550\text{nm}$  beschreibt das Drude-Sommerfeld Modell die dielektrischen Eigenschaften eines Metalls sehr gut. Für kürzere Wellenlängen wird der Beitrag der gebundenen Elektronen im Metall stärker. Bei sehr kleinen Partikelgrößen zeigt sich zusätzliche eine Größenabhängigkeit der Dielektrizität.

### 8.1.3.1 Permittivität

Die optischen Eigenschaften von Metallen können durch eine komplexe Permittivitätsfunktion beschrieben werden [399]. Diese ist von der Frequenz des einfallenden Lichts und somit von der Energie der absorbierten Photonen abhängig. Ist diese Energie geringer als die Bandlücke des Metalls, dominiert die Beweglichkeit der Elektronen im Leitungsband die Permittivität des Metalls. Ist sie größer als die Bandlücke des Metalls, so werden Elektronen aus dem Valenzband ins Leitungsband angeregt.

Ein äußeres elektrisches Feld führt mikroskopisch zu einer Verschiebung  $\vec{r}$  eines einzelnen Elektrons mit dem dazugehörigen Dipolmoment  $\vec{\mu} = e \cdot \vec{r}$ . Makroskopisch ergibt sich eine Polarisation des Metalls  $\vec{P} = n \cdot \vec{\mu}$ . Wobei  $n$  die Anzahl der freien Elektronen ist. Aus der Definition der dielektrischen Verschiebung ergibt sich die Permittivität  $\varepsilon$ :

$$\vec{D}(\omega) = \varepsilon_0 \vec{E}(\omega) + \underbrace{\vec{P}(\omega)}_{ne\vec{r}(\omega)} = \varepsilon_0 \varepsilon \vec{E}(\omega) \quad \Leftrightarrow \quad \varepsilon(\omega) = 1 + \frac{|ne\vec{r}(\omega)|}{\varepsilon_0 |\vec{E}(\omega)|} = 1 + \chi_e(\omega) \quad (8.57)$$

Die induzierte Verschiebung  $\vec{r}$  kann durch Lösung der Bewegungsgleichung der Elektronen berechnet werden. Implizit folgen dann die makroskopische Polarisation  $\vec{P}$  und elektrische Suszeptibilität  $\chi_e$ .

### 8.1.3.2 Drude-Sommerfeld Modell

Die Drude-Sommerfeld-Theorie beschreibt die freien Elektronen in einem Metall. Ein äußeres elektrisches Feld beschleunigt die freien Elektronen. Drude setzt voraus, dass die Beschleunigung der Elektronen durch Streueffekte gedämpft wird. Diese Dämpfung wird durch  $\Gamma = v_F/l$  beschrieben und ist umgekehrt proportional zur mittleren freien Weglänge  $l$  der Elektronen. Die Bewegungsdifferentialgleichung für das freie Elektronengas ist nach [82]:

$$m_e \frac{\partial^2 \vec{r}}{\partial t^2} + m_e \Gamma \frac{\partial \vec{r}}{\partial t} = e \vec{E}_0 \cdot e^{-i\omega t} \quad (8.58)$$

Eine Lösung dieser Gleichung ist  $\vec{r}(t) = r_0 e^{-i\omega t}$  mit  $r_0 = -\frac{e \vec{E}_0}{m_e(\omega^2 + i\omega\Gamma)}$ . Mit Gl. (8.57) und  $\vec{P} = n \cdot e \cdot \vec{r}$  folgt für die Permittivität:

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{|\vec{P}|}{\varepsilon_0 |\vec{E}|} = 1 + \frac{ne}{\varepsilon_0 |\vec{E}|} \cdot \frac{e \cdot \vec{E}_0}{-m_e(\omega^2 + i\omega\Gamma)} \cdot e^{-i\omega t} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\Gamma} \quad \text{mit} \quad \omega_p^2 = \frac{n \cdot e^2}{m_e \varepsilon_0}. \quad (8.59)$$

Hier ist  $\omega_p$  die von der Elektronendichte des Metalls abhängige Plasmafrequenz im Volumen. Für Gold ist  $\omega_p \approx 6,3 \cdot 10^{15}$  Hz beziehungsweise  $\lambda_p \approx 300\text{nm}$ .

### 8.1.3.3 Bandübergänge

Das Drude-Sommerfeld-Modell beschreibt die optischen Eigenschaften von Metallen im roten bis infraroten Wellenlängenbereich gut. Für kürzere Wellenlängen im sichtbaren Bereich ( $\lambda \leq 550$  nm) muss der Einfluss der gebundenen Elektronen der Metalle berücksichtigt werden, da höherenergetische Photonen Bandübergänge von Valenzelektronen ins Leitungsband induzieren können. Gebundene Elektronen existieren in niederenergetischen Schalen der Metallatome. Klassisch angesetzt ergibt sich die Bewegungsdifferentialgleichung:

$$\hat{m}_e \cdot \left( \frac{\partial^2 \vec{r}}{\partial t^2} + \gamma \frac{\partial \vec{r}}{\partial t} \right) + \alpha \vec{r} = e \vec{E}_0 e^{-i\omega t}. \quad (8.60)$$

Hierbei ist  $\hat{m}_e$  die effektive Masse der gebundenen Elektronen und  $\gamma$  die Dämpfung der Bewegung. Das Potential der Bindung (Coulombpotential) wird durch die Federkonstante  $\alpha$  berücksichtigt. Analog zur Lösung im Drude-Sommerfeld-Modell ergibt sich die Permittivität:

$$\hat{\epsilon}(\omega) = 1 - \frac{\hat{\omega}_p^2}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\gamma\omega} \quad \text{mit} \quad \hat{\omega}_p = \sqrt{\frac{\hat{n} \cdot e^2}{\hat{m}_e \epsilon_0}}. \quad (8.61)$$

$\hat{\omega}_p$  ist die Plasmafrequenz der gebundenen Elektronen und  $\omega_0 = \sqrt{\alpha/\hat{m}_e}$  das Coulombpotential.

Die Kombination beider Modelle durch Summieren von Gln. (8.59) und (8.61) ergibt das Drude-Lorenz-Modell für die Permittivität von Metallen [426]:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{korrr} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\Gamma} - \frac{\hat{\omega}_p^2}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\gamma\omega}. \quad (8.62)$$

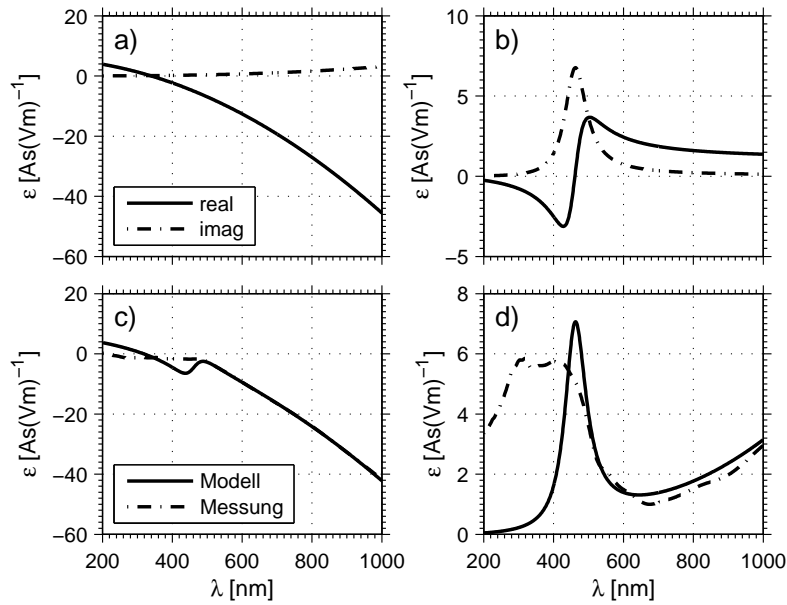
$\epsilon_{korrr}$  beschreibt einen konstanten Korrekturterm.

In Abb. 8.2 sind die berechneten Permittivität für Gold unter Verwendung der in diesem Abschnitt entwickelten Modelle dargestellt. Die Parameter  $\Gamma, \omega_p, \hat{\omega}_p, \dots$  sind [426] entnommen. Der Vergleich des Drude-Lorenz-Modells mit Messungen erfolgt durch Verwendung der Literaturdaten von Johnson und Christy [427].

### 8.1.3.4 Drude-Sommerfeld-Modell für Nano-Partikel

Für kleine Objekte, das heißt für Partikel deren Größe im Bereich der mittleren freien Weglänge  $l$  der Leitungselektronen, beziehungsweise darunter liegt, muss das Drude-Sommerfeld-Modell korrigiert werden. In dieser Größenordnung treten bei Polarisierung beispielsweise Veränderungen an der atomaren Struktur des Partikels auf. Darüberhinaus besitzen die Leitungselektronen eine höhere Aufenthaltswahrscheinlichkeit an der Oberfläche im Vergleich zum ausgedehnten Medium [428].

Ein möglicher Ansatz diese Effekte zu berücksichtigen, ist eine von der Objektgröße  $R$  abhängige Anpassung der Dämpfungskonstante  $\tilde{\Gamma}(R) = \Gamma + \mathcal{A} \cdot \frac{v_F}{R}$  des Drude-Sommerfeld-Modells. Der Parameter  $\mathcal{A}$  ist theorieabhängig und im Bereich von 1. Die  $1/R$ -Abhängigkeit spiegelt das Verhältnis der



**Abb. 8.2:** Berechnete komplexe Permittivität von Gold: (a) Drude-Sommerfeld-Modell. (b) Berücksichtigung der Bandübergänge. (c) Drude-Lorentz-Modell Realteil und (d) Imaginärteil verglichen mit Messdaten [427].

Streuwahrscheinlichkeit an der Oberfläche zur Anzahl der Elektronen wieder. Die größenabhängige Permittivität ergibt sich somit:

$$\tilde{\varepsilon}(\omega, R) = \varepsilon_{bulk}(\omega) + \omega_p^2 \left( \frac{1}{\omega^2 + \Gamma^2} - \frac{1}{\omega^2 + \tilde{\Gamma}(R)^2} \right) + i \frac{\omega_p^2}{\omega} \cdot \left( \frac{\tilde{\Gamma}(R)}{\omega^2 + \tilde{\Gamma}(R)^2} - \frac{\Gamma}{\omega^2 + \Gamma^2} \right). \quad (8.63)$$

Durch Einführung des Parameters  $\mathcal{A}$  können Effekte basierend auf der reduzierten freien Weglänge und Effekte durch Streuung der Elektronen an der Oberfläche im Modell berücksichtigt werden. Kreibitz und Vollmer [428] beschreiben weitergehende detailliertere Modelle durch eine quantenmechanischen Betrachtung des Gesamtsystems.

### 8.1.3.5 Oberflächenplasmonen

Der Definition nach sind Oberflächenplasmonen<sup>6</sup> Schwingungsquanten der Oberflächenladungsdichte. Diese werden auch als Polariton bezeichnet. Dieselbe Terminologie wird allgemein auch für kollektive Schwingungen der Ladungsdichten an der Oberfläche von Metallen verwendet. Die Bezeichnung Polariton rührt von ihrer Entstehung durch Kopplung an einfallende elektromagnetische Wellen und der Quantifizierung her.

In Abb. 8.3 trifft eine ebene Welle in mit den E-Feld-Komponenten  $\vec{e}_x$  und  $\vec{e}_z$  auf eine ebene Grenzfläche zwischen einem Isolator und einem (metallischen) Leiter. Ein Teil der Welle wird abhängig vom Einfallswinkel  $\theta_1$  transmittiert beziehungsweise reflektiert. Der zweite Teil propagiert als Oberflächenwelle auf der Grenzfläche. Mathematisch betrachtet wird eine homogene Lösung der Maxwell-Gleichungen in der Grenzschicht gesucht. Eine homogene Lösung ist eine Eigenmode des Systems

<sup>6</sup>Oberflächenplasmonen - engl. Surface Plasmon Polaritons

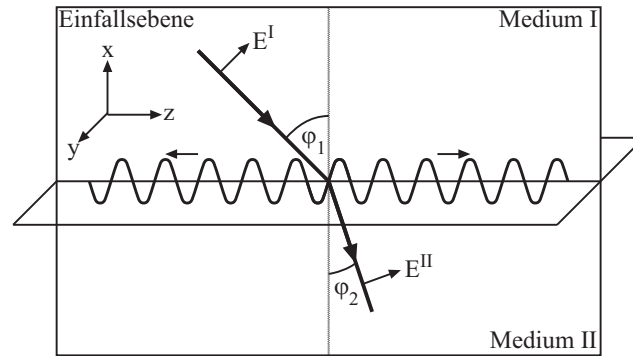


Abb. 8.3: Erzeugung eines Oberflächenplasmons an der Grenzfläche zwischen Isolator und Leiter

und existiert daher auch ohne Anregung:

$$\nabla \times \nabla \times \vec{E}(\vec{r}, \omega) - \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon(\vec{r}, \omega) \vec{E}(\vec{r}, \omega) = 0. \quad (8.64)$$

Eine auf eine Grenzfläche fallende, ebene, elektromagnetische Welle wird beschrieben durch:

$$\vec{E}^I = \begin{pmatrix} E_x^I \\ 0 \\ E_z^I \end{pmatrix} \cdot e^{i(k_x^I \cdot x + k_z^I \cdot z + \omega t)} \quad \vec{E}^{II} = \begin{pmatrix} E_x^{II} \\ 0 \\ E_z^{II} \end{pmatrix} \cdot e^{i(k_x^{II} \cdot x + k_z^{II} \cdot z + \omega t)} \quad (8.65)$$

An der Grenzfläche ( $z = 0$ ,  $e^{i k_z \cdot z} = 1$ ) müssen die Randbedingungen  $E_x^I = E_x^{II} = E_x$  und  $\varepsilon_1 \cdot E_z^I = \varepsilon_2 \cdot E_z^{II}$  erfüllt sein. Hierbei beschreiben  $\varepsilon_1$  und  $\varepsilon_2$  die Permittivität (Abs. 8.1.3.1) im jeweiligen Medium. Durch Enkopplung der Maxwell-Gleichungen und Einsetzen von Gl. (8.65) erhält man die Dispersionsrelationen in beiden Medien:

$$k_x^2 + (k_z^I)^2 = \varepsilon_1 \cdot \frac{\omega^2}{c^2} \quad k_x^2 + (k_z^{II})^2 = \varepsilon_2 \cdot \frac{\omega^2}{c^2} \quad (8.66)$$

Mit der 3. Maxwell-Gleichung ( $\nabla \cdot \varepsilon \vec{E} = 0$ ) folgt:

$$\left. \begin{array}{l} k_x E_x + k_z^I E_z^I = 0 \\ k_x E_x + k_z^{II} E_z^{II} = 0 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \varepsilon_1 \cdot E_z^I = \varepsilon_2 \cdot E_z^{II} \\ \Rightarrow \varepsilon_2 \cdot k_z^I = \varepsilon_1 \cdot k_z^{II} \end{array} \quad (8.67)$$

Aus Gln. (8.66) und (8.67) lässt sich der Wellenvektor  $k_x^2$  berechnen:

$$k_x^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \cdot \frac{\varepsilon_2^2 \varepsilon_1 - \varepsilon_1^2 \varepsilon_2}{\varepsilon_2^2 - \varepsilon_1^2} = \frac{\omega^2}{c^2} \cdot \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \quad (8.68)$$

Für reelwertige  $k_x$ , das heißt für  $k_x^2 \geq 0$  existieren somit Oberflächenwellen. Diese Bedingung ist erfüllt, wenn  $\varepsilon_1$  und  $\varepsilon_2$  entweder beide positiv sind oder einer positiv, der andere negativ und der Absolutwert des negativen  $\varepsilon$  größer als der Wert des positiven  $\varepsilon$  ist. Der zweite Fall trifft für Edelmetalle wie Gold und Silber zu. Die Wellenlänge des Oberflächenplasmons ist:

$$\lambda_{plasmon} = \frac{2\pi}{k_x} = \sqrt{\frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{\varepsilon_1 \varepsilon_2}} \cdot \frac{c}{\omega}. \quad (8.69)$$



Die Grundlage dieser Herleitung ist eine ebene Grenzfläche zwischen Isolator und Leiter. Sie lässt sich jedoch auf abstrakte Geometrien übertragen. Beispielsweise existieren Oberflächenplasmonen auf Metallspitzen und Goldpartikeln.

Im elektrostatischen Gleichgewichtszustand sind die freien Ladungen eines kleinen Objekts aufgrund der Coulomb-Wechselwirkung an dessen Oberfläche lokalisiert. Bei Bestrahlung eines kleinen Partikels mit Licht werden oszillierende Oberflächenladungen induziert. Allgemein können diese Oberflächenplasmonen durch Lösung des verallgemeinerten Eigenwertproblems

$$s_i \nabla^2 \phi_i(\vec{r}) = \nabla[\theta(\vec{r}) \nabla \phi(\vec{r})] \quad (8.70)$$

berechnet werden. Hierbei ist  $\theta(\vec{r})$  die charakteristische Funktion des Isolatormediums. Diese ist 1 im Medium und gleich 0 im Metallpartikel. Bergmann et al. [429] beschreibt  $s_i$  als Spektralparameter und  $\phi(\vec{r})$  als das lokale Potenzial. Im Allgemeinen kann Gl. (8.70) nicht für jede beliebige Geometrie analytisch gelöst werden, daher werden häufig numerische Näherungsverfahren verwendet [168, 430–432].

#### 8.1.3.6 Skin-Tiefe

Die Skin-Tiefe ist eine wichtige Materialeigenschaft. Sie ist ein Maß für das Eindringen elektromagnetischer Wellen in ein Material. Für ideale Leiter ist die Skin-Tiefe  $\delta_{skin} = 0$ , das heißt das äußere elektromagnetische Feld wird vollständig an der Grenzfläche reflektiert. Bei realen Leitern dringt eine auftreffende elektromagnetische Welle in das Material ein. Sie wird dabei mit  $e^{-\alpha z}$  exponentiell gedämpft. Die Tiefe  $z$ , bei der die Amplitude der eingestrahlten Welle auf  $1/e$  gedämpft ist, wird Skin-Tiefe oder auch London'sche Eindringtiefe genannt [399, 433]. Sie ist abhängig von der Energie der eingestrahlten Welle und kann aus dem komplexen Brechungsindex mit

$$\delta_{skin} = \frac{1}{\alpha} = \frac{\lambda}{4\pi n''} \quad (8.71)$$

berechnet werden.  $n''$  ist der Imaginärteil des komplexen Brechungsindex  $\tilde{n} = n' + i \cdot n'' = n + ik$ .

Die in dieser Arbeit verwendeten Brechungsindizes sind der Literatur entnommen [427, 433, 434] und interpoliert (vgl. Anhang Anh. B.3). In Abb. 8.4 ist die Skin-Tiefe von Gold, Silber, Kupfer und Aluminium im sichtbaren Wellenlängenbereich dargestellt. Für Gold beträgt sie in diesem Bereich 13–22 nm mit einem Maximum von 22 nm bei  $\approx 500$  nm. Für Aluminium ist sie im Sichtbaren mit  $\approx 7.5$  nm nahezu konstant.

#### 8.1.4 Optische Eigenschaften von Diamant

Diamant wird heute in vielen Technologie-Bereichen wegen seiner herausragenden physikalischen Eigenschaften eingesetzt. Zu diesen zählen die extreme Härte des Materials und dessen gute Wärmeleitfähigkeit. Wirtschaftlich hat die industrielle Verwendung von Diamant als Schneidwerkstoff von Schleif- und Bohrwerkzeugen Bedeutung erlangt.

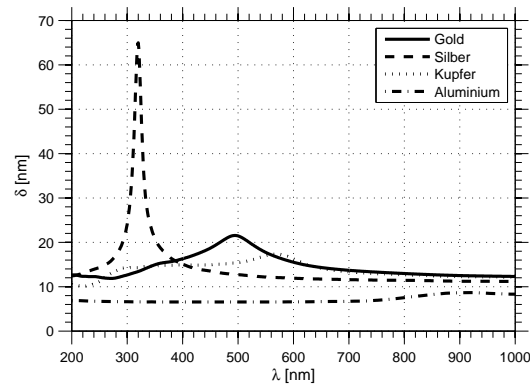


Abb. 8.4: Skin-Tiefe von Gold, Silber, Kupfer und Aluminium.

Aufgrund seiner optischen Eigenschaften wurde Diamant in den letzten Jahren Objekt intensiver Forschungsbemühungen [435–445]. Die photophysikalischen Eigenschaften beruhen hauptsächlich auf dem Vorhandensein von Defekten, Verunreinigungen und Fehlstellen im Kristallgitter. Über 500 solcher optisch aktiver Defekte sind bekannt [446]. Über 100 dieser optischen Zentren werden durch Fremdatome (=Verunreinigungen) im Kohlenstoffkristallgitter verursacht. Ladung, Spin-Konfiguration und Gleichgewichtsbedingungen sind für viele dieser Defekt-Typen untersucht [447]. Eine prominente Variante sind Stickstoff-Fehlstellen<sup>7</sup>.

### Stickstoff-Fehlstellen

Diamanten mit Stickstoff-Fehlstellen (NV-Zentren) sind Kandidaten für Festkörper-basierte Einzelphotonenquellen, wie sie zum Beispiel für Quantencomputer und Quantenkryptographie benötigt werden [440, 443, 448–451]. Eine weitere Anwendungsmöglichkeit ist der Einsatz als Punktlichtquelle für die optische Rastersondenmikroskopie [452–457] (vgl. Abs. 3.4.3)

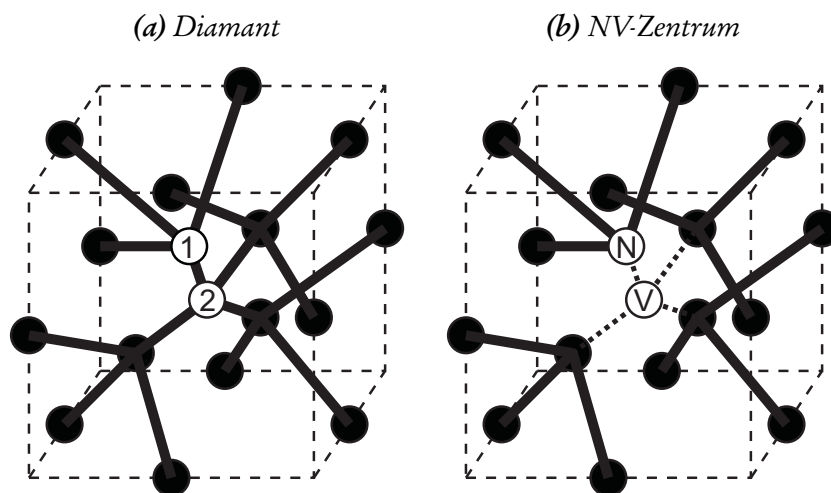


Abb. 8.5: Dargestellt ist die Kristallstruktur von reinem Diamant (a) und mit einer Stickstoff-Fehlstelle (b).

Stickstoff-Fehlstellen existieren abhängig vom Entstehungsprozess, sowohl statistisch in natürlichem

<sup>7</sup>Stickstoff-Fehlstellen - engl. Nitrogen-Vacancies (NV)

als auch in synthetisch hergestellten Diamant. Für die oben genannten Anwendungen werden NV-Zentren an definierten Positionen benötigt. Diese lassen sich entweder durch Bestrahlung und Formieren in Stickstoffatmosphäre herstellen [458, 459] oder positionsgenau durch den hochenergetischen Beschuss mit Stickstoffionen implantieren [438, 452, 460, 461]. Durch die Bestrahlung entstehen Schädigungen in der Kristallstruktur. In Abb. 8.5 ist das Kohlenstoffatom (ⓐ) durch ein Stickstoffatom (Ⓝ) ersetzt. Das Kohlenstoffatom (ⓑ) wurde durch die Bestrahlung entfernt. Es entsteht eine Fehlstelle (Ⓥ).

Bereits seit den 60er Jahren des letzten Jahrhunderts werden Diamanten photophysikalisch untersucht. Male berichtet von Lumineszenzlebensdauern im Millisekundenbereich bei natürlichen Diamanten [462]. 1974 veröffentlicht Collins seine Untersuchungen zur sichtbaren Lumineszenz von Diamanten [463]. Später wird über die Fluoreszenz mit Stickstoff angereicherter synthetischer Diamanten [459, 464, 465] berichtet.

Die Fluoreszenzemission eines einzelnen NV-Zentrums lässt sich energetisch als Dreiniveausystem beschreiben. Das Energieniveauschema ist in Abb. 8.6(a) dargestellt.  ${}^3A$  und  ${}^3E$  repräsentieren den Grundzustand und den ersten angeregten Zustand. Beide sind 3-fach entartet (Triplet). Dies wurde durch paramagnetische Elektronenresonanz [466, 467] und Spektral-Hole-Burning-Experimenten [468–470] nachgewiesen. Der Triplet-Grundzustand lässt sich über ein Zustandsmodell der Stickstoff-Fehlstelle als 6-Elektronensystem erklären [471, 472]. Dies impliziert eine negativ geladene Stickstoff-Fehlstelle  $NV^-$ .  ${}^1A$  ist der metastabile Singulett-Zustand des Systems.  $k_{21}$  ist der Übergang aus dem niedrigsten angeregten Zustand in den Grundzustand (Zero-Phonon-Line). Die Null-Photonen-Linie liegt bei  $\lambda_{ZPL} = 637.2$  nm. Dies entspricht einer Energie von  $\Delta E_{ZPL} = 15671$   $cm^{-1}$ . Weitergehende Informationen liefern [348, 441, 442, 473].

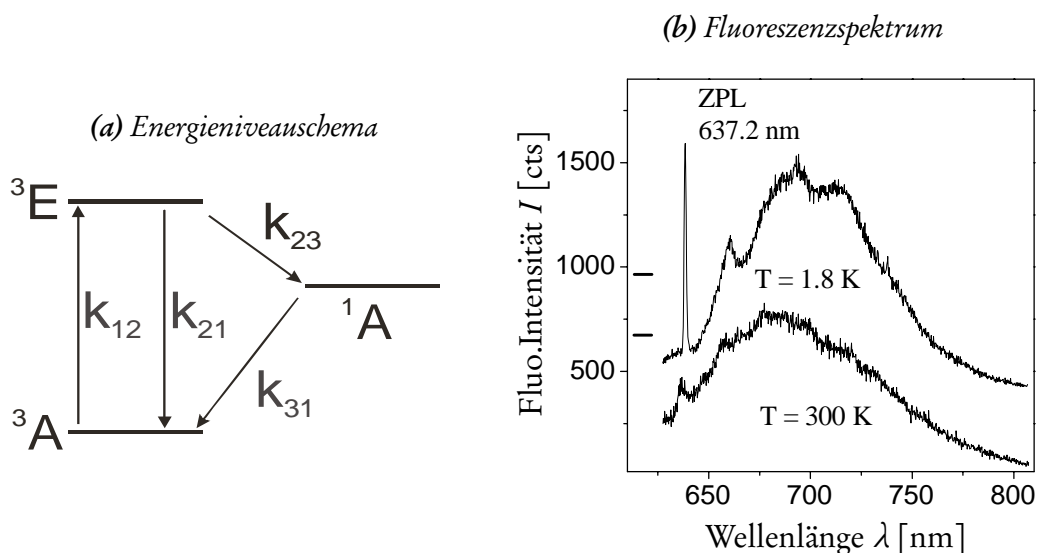


Abb. 8.6: Energieniveauschema und Fluoreszenzspektren eines NV-Zentrums. Die Grafiken sind [442] entnommen.

Das emittierte Fluoreszenzspektrum eines einzelnen NV-Zentrums bei Flüssig-Helium- und Raumtemperatur ist in Abb. 8.6(b) dargestellt. Aufgrund der Wechselwirkung mit dem Kristallgitter zeigt das Spektrum eine breite Fluoreszenzbande, mit einem Maximum bei  $\lambda \approx 680$  nm. Bei Tieftemperatur ist die Null-Photonenlinie prägnant. Bei Raumtemperatur ist sie aufgrund der Wechselwirkung mit

den Phononen im Kristallgitter stark reduziert. Die Fluoreszenzlebensdauer eines NV-Zentrums liegt im Bereich von  $T_{nv} = 10 \text{ ns}$  [464].

In der vorliegenden Arbeit wurden Nano-Diamanten mit Stickstoff-Fehlstellen als Punktlichtquelle an einer Rastersondenmikroskop-Spitze verwendet (vgl. Abs. 8.6).

### 8.1.5 Zusammenfassung

In den vorangehenden Abschnitten wurde die Theorie zur Beschreibung kleiner Teilchen im elektromagnetischen Feld dargestellt. Die Beschreibung durch die Dipolnäherung ist rechentechnisch einfacher und leichter zu verstehen. Sie ist jedoch nur für sehr kleine Teilchen in Relation zur Wellenlänge der Elektromagnetischen Welle gültig.

Für die analytische Beschreibung größerer Objekte muss die aufwändigere Berechnung mit der Mie-Theorie (für Kugeln) beziehungsweise deren Verallgemeinerungen verwendet werden [423–425]. Für allgemeinere Geometrien kann die Feldberechnung nur noch näherungsweise ausgeführt werden. Eine geschlossene analytische Lösung existiert nicht mehr. Das elektromagnetische Verhalten dieser Geometrien ist durch numerische Näherungsverfahren wie beispielsweise der Finite-Elemente-Methode berechenbar (vgl. Abs. 8.2).

Die theoretischen Modelle zur Beschreibung der optischen und elektronischen Eigenschaften (edler) Metalle wurden modelliert und analytisch beschrieben. Der Vergleich der berechneten Permittivitäten mit experimentell gemessenen Werten bestätigen die Gültigkeit des verwendeten Modells. Der Begriff des Oberflächenplasmons wurde eingeführt und Skin-Tiefe der verwendeten Metalle berechnet.

Weiter wurden die optischen Eigenschaften von Diamant dargestellt. Nano-Diamanten mit Stickstoff-Fehlstellen dienten bei einigen, der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente und Simulationen als Lichtquelle im optische Nahfeldmikroskop.

## 8.2 Numerische Berechnungsverfahren

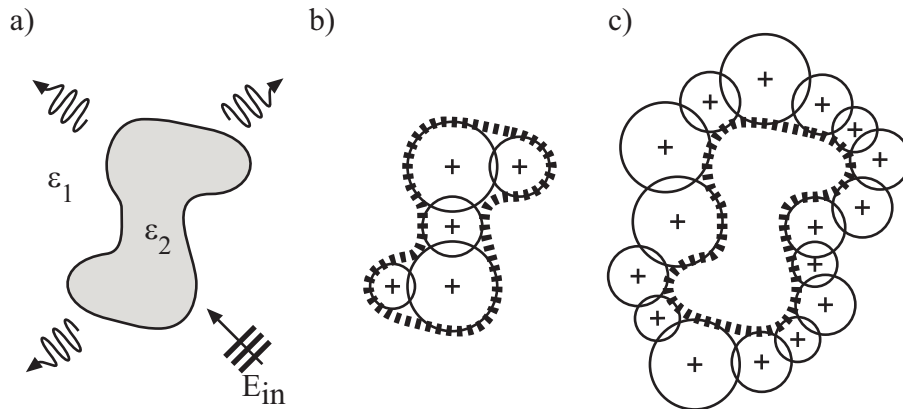
Elektromagnetische Felder und Wellen werden durch die Maxwell'schen Gleichungen beschrieben. Sie können für einfache Geometrien wie Kugeln analytisch gelöst werden. Für Komplexe Geometrien und Strukturen mit verschiedenen Materialien sind die Maxwell'schen Gleichungen nicht mehr geschlossen analytisch lösbar. Numerische Näherungsverfahren sind daher das geeignete Mittel um Feldberechnungen auch für komplexe Geometrien und Fragestellungen zu ermöglichen. Durch die gestiegene Rechenleistung und Größe der Speicher in der Computertechnik können heute physikalische Probleme mit sehr vielen Freiheitsgraden schnell und genau berechnet werden.

Die folgenden Abschnitte beschreiben die gängigsten Verfahren zur numerischen Berechnung elektromagnetischer Felder und deren Wechselwirkung mit Materie.

### 8.2.1 Multiple-Multipol-Methode (MMP)

Die semi-analytische Multiple-Multipol-Methode (MMP) stellt einen Kompromiss zwischen einer rein analytischen Lösung eines physikalischen Problems und der vollständig näherungsweise Lösung mit numerischen Verfahren dar. Sie ist ein gängiges Verfahren zur Lösung der Maxwell'schen-Gleichungen. Entwickelt und veröffentlicht wurde die MMP-Methode in den 1980er Jahren an der ETH Zürich durch Christian Hafner [474, 475].

Die MMP eignet sich im Besonderen zur Beschreibung ausgedehnter Objekte, da lediglich die Grenzflächen zwischen den homogenen Medien diskretisiert werden müssen, nicht jedoch die Medien selbst. Die zu berechnenden Geometrien können beliebig geformt sein. Voraussetzung ist, die zu beschreibenden Medien verhalten sich isotrop, linear und zumindest abschnittsweise homogen (vgl. Abb. 8.7). Für elektromagnetische Fragestellungen liefert die MMP einen analytischen Term zur Beschreibung des elektromagnetischen Feldes. Da sich die Genauigkeit der Lösung explizit berechnen lässt, stellt die die MMP eine zuverlässige Methode zur Lösung elektromagnetischer Fragestellungen dar.



**Abb. 8.7:** Schematische Modellierung eines einzelnen Partikels mit der Multiplen-Multipol-Methode (MMP). a) Partikel mit einfallender elektromagnetischer Welle und den gestreuten Komponenten. b) Annäherung der inneren Domäne durch Multipole. Die Kreisflächen illustrieren die Bereiche der Dominanz des jeweiligen Pols. Die Grenzfläche selbst wird diskretisiert. An jedem Berechnungspunkt ist der Normalenvektor dargestellt c) Skizzierte Multipole für die Umgebung des Partikels

Analog zur allgemeinen Multipolentwicklung<sup>8</sup>, entwickelt die MMP-Methode das elektrische Feld  $E^{(i)}$  und die magnetische Feldstärke  $H^{(i)}$  innerhalb einer Domäne<sup>9</sup>  $D_j$  durch bekannte analytische Lösungen  $E_j, H_j$  der Maxwell'schen Gleichungen.

$$E^{(i)}(\vec{r}) \approx \sum_j A_j^{(i)} \cdot E_j \quad H^{(i)}(\vec{r}) \approx \sum_j A_j^{(i)} \cdot H_j \quad (8.72)$$

$E_j, H_j$  werden als Basisfunktionen bezeichnet und müssen die homogene vektorielle Helmholtz-Gleichung  $(\nabla^2 + k^2)E = 0$  und  $(\nabla^2 + k^2)H = 0$  erfüllen. Dies gilt für ebene Wellen und multipolare Felder. Einzelne Basisfunktionen  $E_j, H_j$  werden auch als partielle Felder bezeichnet.

<sup>8</sup>Multipolentwicklung - Reihenentwicklung eines Potentials mit Multipol-Momenten

<sup>9</sup>Domäne - Bereich mit homogenem Medium

An den Grenzschichten zwischen zwei Domänen werden die jeweiligen Multipolentwicklungen aneinander angepasst Abb. 8.7. Die Parameter  $A_j^{(i)}$  werden numerisch so berechnet, dass die an der Grenze geltende Randbedingung zwischen beiden Domänen erfüllt sind. Hieraus folgt, dass die Maxwell'schen Gleichungen im Inneren einer Domäne exakt gelöst und lediglich an den Übergängen zwischen zwei Domänen numerisch approximiert werden.

Eine konkrete Anwendung der MMP-Methode auf Problemstellungen der Nano-Optik beschreibt Lukas Novotny detailliert in [82].

## 8.2.2 Volumen-Integrationsmethode

Die Eigenschaften kleiner Objekte können häufig durch einen Dipol angenähert werden (vgl. Abs. 8.1.2). Das lokale Feld am Ort des Dipols ist nach Gl. (8.44) proportional zum induzierten Dipolmoment. Für einzelne Teilchen entspricht das eingestrahelte Feld genau dem lokalen Feld. Für eine Gruppe mehrerer Teilchen gilt diese Beziehung nicht mehr. Hier überlagert sich das eingestrahelte Feld mit den Streufeldern jedes einzelnen Teilchens der Gruppe. Die lokalen Felder am Ort einzelner Dipole und damit deren induzierte Dipolmomente hängen somit von den Streueigenschaften der umgebenden Teilchen ab.

Der Dipol-Formalismus ist auch für makroskopische Objekte gültig, die aus vielen Teilchen zusammengesetzt sind. Die Reaktion eines solchen Objekts auf eine eingestrahelte elektromagnetische Welle wird als kollektive Reaktion einzelner Dipole beschrieben, deren Felder sich überlagern. Jeder dieser Dipole besetzt ein Volumenelement des makroskopischen Objekts. Die Überlagerung aller Dipolfelder (Green'schen-Funktionen) kann durch Summation über die einzelnen Volumenelemente berechnet werden.

Durch Verkleinerung der Volumenelemente hin zu infinitesimalen Elementen geht die Summation in die Integration über das Volumen über. Methoden nach diesem Formalismus werden daher als Volumen-Integrations-Methoden bezeichnet.

Man unterscheidet die gängigen Methoden anhand zweier folgender unterschiedlicher Ansätze:

- **mikroskopisch:** Aus kleinen mikroskopischen Teilchen, das heißt einzelnen Dipolen, wird als Ensemble ein makroskopisches Objekt zusammengesetzt.
- **makroskopisch:** Ein ausgedehntes makroskopisches Objekt wird zur Berechnung in viele kleine Teile zerteilt die jeweils einzeln beschrieben werden.

### Methode der gekoppelten Dipole (CDM)

Die Methode mit mikroskopischem Ansatz wird als Methode der gekoppelten Dipole<sup>10</sup> (CDM) bezeichnet. Angewendet wird sie vor allem in der Astrophysik bei der Untersuchung interstellarer Wolken, der Berechnung von Kontamination auf Oberflächen [476] und der Berechnung ausgedehnter Nanostrukturen [477, 478].

<sup>10</sup>Methode der gekoppelten Dipole - engl. coupled dipole method (CDM)

Das elektrische Feld wird durch

$$\vec{E}_{exc}(\vec{r}_k) = E_0(\vec{r}_k) + \frac{i\omega}{\varepsilon_0 c^2} \left[ \overleftrightarrow{G}_s(\vec{r}_k, \vec{r}_k) \vec{j}_e \Delta V_k + \sum_{\substack{n=1 \\ n \neq k}}^N \overleftrightarrow{G}(\vec{r}_k, \vec{r}_n) \vec{j}_e \Delta V_n \right], \quad k = 1, \dots, N \quad (8.73)$$

beschrieben.  $\overleftrightarrow{G}$  ist die Green'sche-Funktion,  $\overleftrightarrow{G}_s$  deren Streuanteil und  $\vec{j}_e$  ist die Stromdichte des elektrischen Dipols. Die mathematische Beschreibung der CDM und deren Herleitung ist ausführlich in [82] beschrieben.

### Momentenmethode - Method of Moments (MOM)

Die von makroskopischer Sicht ausgehende Methode wird als Momentenmethode<sup>11</sup> (MOM) bezeichnet. Sie wird unter anderem zur Berechnung bei biologischen Fragestellungen [479], der Auslegung von Antennen [480], der Berechnung optischer Streuung [481] und Nahfeldoptik [165, 482] eingesetzt. Es gilt für das elektrische Feld:

$$\vec{E}(\vec{r}_k) = \vec{E}_0(\vec{r}_k) + \frac{i\omega}{\varepsilon_0 c^2} \left[ \overleftrightarrow{M}(\vec{r}_k) - \frac{\overleftrightarrow{L}(\vec{r}_k)}{k_0^2 \varepsilon_{ref}(\vec{r}_k)} + \Delta \overleftrightarrow{G}(\vec{r}_k, \vec{r}_k) \right] \vec{j}_e(\vec{r}_k) + \frac{i\omega}{\varepsilon_0 c^2} \sum_{\substack{n=1 \\ n \neq k}}^N \overleftrightarrow{G}(\vec{r}_k, \vec{r}_n) \vec{j}_e(\vec{r}_n) \Delta V_n, \quad k = 1, \dots, N. \quad (8.74)$$

Hierbei ist  $\overleftrightarrow{G}$  die Green'sche-Funktion,  $\overleftrightarrow{G}_s$  deren Streuanteil und  $\vec{j}_e$  die Stromdichte des elektrischen Dipols. Der dyadische Operator  $\overleftrightarrow{L}$  berücksichtigt die Depolarisation des Volumens außerhalb des Dipols.

Die Herleitung der Volumen-Integral-Methode MOM findet sich in [82].

### 8.2.3 Finite-Lösungsverfahren

Moderne Lösungsverfahren diskretisieren das zu Lösende System vollständig. Zwei dieser „finiten“ Lösungsverfahren (FDM und FEM) werden im Folgenden beschrieben. Die vollständige Diskretisierung und die näherungsweise Lösung des Differentialgleichungssystems bei den „finiten“ Verfahren sind die Hauptunterschiede zur teilweise analytischen Formulierung des Problems bei den zuvor beschriebenen Verfahren (MOM, CDM und MMP). „Finit“ bedeutet hier endlich diskretisiert beziehungsweise begrenzte Anzahl zu Grunde gelegter Freiheitsgrade. Die Ergebnisse sind eine Näherung der exakten Lösungsfunktion der Differentialgleichung. Die Genauigkeit einer FDM beziehungsweise FEM-Berechnung hängt direkt von der Anzahl der zu Grund gelegten Freiheitsgrade ab, also von der Feinheit der Diskretisierung.

<sup>11</sup>Momentenmethode - engl. Method of Moments - MOM

### Finite-Differenzen-Methode (FDM)

Die Finite-Differenzen-Methode (FDM) rastert zur näherungsweise Lösung eines physikalischen Problems (zum Beispiel einer Feldverteilung) das reale Kontinuum durch ein regelmäßiges diskretes Gitter. Die die Physik beschreibenden Gleichungen werden nun für jeden Rasterpunkt gelöst. Die physikalischen Differentialgleichungen werden so zu Differenzgleichungen, daher auch der Name „Finite-Differenzen-Methode“. Diese Differenzgleichungen sind im Computer effizient lösbar [483]. Nachteilig ist die Einschränkung auf regelmäßige Gitter. Dies erschwert die Anwendung der FDM auf komplizierte Geometrien [484]. Weiterführende Informationen zur FDM finden sich in [485]. Historisch wird die FDM als Vorstufe zu der im nächsten Abschnitt beschriebenen Finiten-Elemente-Methode beschrieben [486].

### Finite-Elemente-Methode (FEM)

Im Unterschied zur FDM wird bei der Finiten-Elemente-Methode FEM das im realen kontinuierliche Medium durch ein Netz vieler, auch unregelmäßig angeordneter, diskreter Elemente idealisiert nachgebildet.

Historisch wurden die Grundlagen der Finiten-Elemente-Methode in den 40er Jahren des letzten Jahrhunderts formuliert. Auf der Suche nach einer Lösung der partiellen Differentialgleichungen, die elastische Deformation und mechanische Spannung beschreiben, entwickeln Alexander Hrennikoff [487] und Richard Courant [488] unabhängig voneinander Verfahren zu deren Lösung. Beide haben gemeinsam, dass ein kontinuierliches Medium durch ein Netz diskreter Elemente näherungsweise beschrieben wird. Beide verwenden als Grundlage die Ansatzfunktionen von Ritz [489] und Galerkin [490]. Zienkewitz fasst beide Ansätze zusammen und veröffentlicht 1967 den mathematischen Formalismus der Methode [491]. Ab den 1970er Jahren erfolgte die Übertragung des FEM-Formalismus auf andere Disziplinen der Ingenieur- und Naturwissenschaften wie zum Beispiel thermische Feldberechnung, Elektromagnetismus und Strömungsberechnung. Gefördert durch die immer höhere verfügbare Rechenleistung der Computer stellt die FEM heute ein Standardverfahren zur rechnerischen Lösung physikalischer Problemen dar.

Viele Fragestellungen aus Ingenieur- und Naturwissenschaften können durch ein System geeigneter Differentialgleichungen beschrieben werden. Die Differentialgleichungen beschreiben hierbei immer kontinuierliche Medien. Mathematisch ist die Lösung des Differentialgleichungssystems ein Vektor aus Funktionen. Eingeschränkt wird die Lösungsmenge durch die von der Fragestellung vorgegebenen Randbedingungen. Gelöst wird das Differentialgleichungssystem unter Berücksichtigung der Knoten(=Elementverbindungen) entweder durch vollständige Eliminierung der partiellen Differentialgleichungen (statischer Fall) oder durch Nachbildung der PDE durch ein System gewöhnlicher Differentialgleichungen. Letztere sind mit Standardintegrationsverfahren wie Runge-Kutta oder Euler lösbar. Zwischen zwei Diskretisierungspunkten wird abhängig vom verwendeten Element linear, quadratisch oder kubisch interpoliert.



**Diskretisierung**

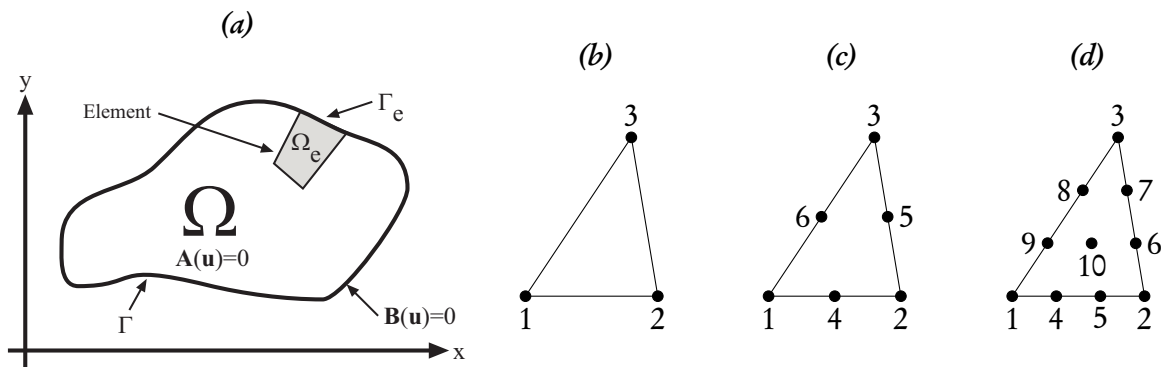
Nach der Diskretisierung des Kontinuums wird keine globale Lösungsfunktion gesucht, sondern eine, die lediglich innerhalb eines diskreten Elements (Bereich einer Fläche, Teilvolumen,...) die beschreibenden Differentialgleichungen erfüllt (vgl. Abbildung Abb. 8.8(a)). Mathematisch betrachtet wird nach einer Funktion  $\vec{u}$  gesucht, die das Differentialgleichungssystem  $\mathcal{A}(\vec{u})$  im Lösungsraum  $\Omega$  unter Berücksichtigung der Randbedingungen  $\mathcal{B}(\vec{u})$  auf den Rändern  $\Gamma$  erfüllt. Es muss gelten:

$$\mathcal{A}(\vec{u}) = [A_1(\vec{u}) \ A_2(\vec{u}) \ \dots \ A_n(\vec{u})]^T = \vec{0} \quad \mathcal{B}(\vec{u}) = [B_1(\vec{u}) \ B_2(\vec{u}) \ \dots \ B_n(\vec{u})]^T = \vec{0} \quad (8.75)$$

Die Lösungsmenge umfasst sowohl skalare Funktionen als auch vektorwertige Funktionen. Das Wesen der Finiten-Elemente-Methode besteht annähernden Berechnung der Unbekannten  $\vec{u}$  durch die Entwicklung in eine (endliche) Reihe  $\vec{u} \approx \hat{\vec{u}} = \sum_{a=1}^n \mathbf{N} \cdot \vec{u}_a$  linear unabhängiger Ansatzfunktionen. Hierbei sind die Parameter  $\vec{u}_a$  unbekannt und ebenfalls zu bestimmen. Diese Ansatzfunktionen sind im Allgemeinen nur für einzelne Elemente oder Teilbereiche definiert. Die elementweise angenäherte Lösung erhält man durch Darstellung in Integralform:

$$\int_{\Omega} \mathbf{G}_b(\hat{\vec{u}}) d\Omega + \int_{\Gamma} \mathbf{g}_b(\hat{\vec{u}}) d\Gamma = \sum_{e=1}^m \left( \int_{\Omega_e} \mathbf{G}_b(\hat{\vec{u}}) d\Omega_e + \int_{\Gamma_e} \mathbf{g}_b(\hat{\vec{u}}) d\Gamma_e \right) = \vec{0} \quad (8.76)$$

Hierbei sind  $G_b$  und  $g_b$  integrierbare Funktionen. Die Integrationsbereiche  $\Omega_e$  und  $\Gamma_e$  entsprechen der Fläche bzw. dem Rand eines Elements wie in Abb. 8.8(a) skizziert.



**Abb. 8.8:** Abb. 8.8(a) zeigt den durch die FEM zu berechnende Bereich  $\Omega$ . Dieser wird eingefasst von den Rand  $\Gamma$ . Die Berechnung erfolgt abschnittsweise auf den einzelnen Elemente  $\Omega_e$  mit den zugehörigen Randbedingungen  $\Gamma_e$ . Abb. 8.8(b) bis 8.8(d) zeigen FEM-Dreieckselemente unterschiedlicher Ordnung. Abhängig vom Element wird linear, quadratisch oder kubisch interpoliert.

Zur näherungsweisen Lösung solcher Integralgleichungen existieren verschiedene Verfahren. Zwei bekannte Algorithmen sind die Methode der gewichteten Residuen nach Galerkin [490] und die Variationsrechnung nach Ritz [488, 489]. Sind  $\mathcal{A}$  und  $\mathcal{B}$  aus Gl. (8.75) lineare Differentialgleichungen, so ergibt sich das genäherte Gleichungssystem Gl. (8.76) als System linearer Gleichungen der Form  $\mathbf{C}\vec{u} + \mathbf{d} = \vec{0}$ , mit  $\mathbf{C}_{ab} = \sum_{e=1}^m \mathbf{C}_{ab}^e$   $\mathbf{d}_a = \sum_{e=1}^m \mathbf{d}_a^e$ . Zur Lösung dieses linearen Gleichungssystems wird auf die einschlägige Literatur verwiesen. Eine detaillierte Beschreibung der Finiten-Elemente-Methode findet sich beispielsweise in [491, 492].

**FEM-Elemente**

Die in der FEM verwendeten Elementtypen korrelieren direkt mit den zur Lösung verwendeten Ansatzfunktionen. Da in allen Berechnungen der vorliegenden Arbeit dreieckige bzw. tetraederförmige Elemente verwendet werden, wird auf diese hier genauer eingegangen. Die Verwendung von Dreieckselementen liegt nahe, da beliebige Geometrien durch solche Elemente annäherbar sind. Dies ist der offensichtlichste Vorteil gegenüber rechteckigen- beziehungsweise quaderförmigen Elementen. Abbn. 8.8(b) bis 8.8(d) zeigt Dreieckselemente der ersten drei Ordnungen. Die Knotenanzahl jedes Elements entspricht der Anzahl der notwendigen Komponenten für eine vollständige Polynomentwicklung des jeweiligen Grades. Beispielsweise hat ein Dreieckselement zweiter Ordnung (quadratisches Polynom) 6 Knoten. Das zugehörige Polynom  $P_{\Delta}(x, y)$  hat die Form:

$$P_{\Delta}(x, y) = \begin{bmatrix} 1 & x & y & x \cdot y & x^2 & y^2 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} a_1 & a_2 & a_3 & a_4 & a_5 & a_6 \end{bmatrix}^T.$$

Durch Substitution der einzelnen Knotenkoordinaten erhält man das Gleichungssystem zur Bestimmung der Polynomkoeffizienten:

$$\begin{pmatrix} \tilde{u}_1 \\ \vdots \\ \tilde{u}_6 \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & x_1 & y_1 & x_1 y_1 & x_1^2 & y_1^2 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 1 & x_6 & \dots & \dots & y_6^2 \end{bmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \vdots \\ \alpha_6 \end{pmatrix} \Leftrightarrow \vec{\tilde{u}}^e = \mathbf{C} \cdot \vec{\alpha} \Leftrightarrow \vec{\alpha} = \mathbf{C}^{-1} \cdot \vec{\tilde{u}}^e \quad (8.77)$$

Die Ansatzfunktion für das Dreieckselement zweiter Ordnung ergibt sich für ein einzelnes Element als  $u = \mathbf{N} \vec{\tilde{u}}^e$  mit  $\mathbf{N}(x, y) = P_{\Delta}(x, y) \mathbf{C}^{-1}$ . Die Besonderheit bei Dreieckselementen ist, dass die Inverse  $\mathbf{C}^{-1}$  immer existiert, da  $\mathbf{C}$  quadratisch ist.

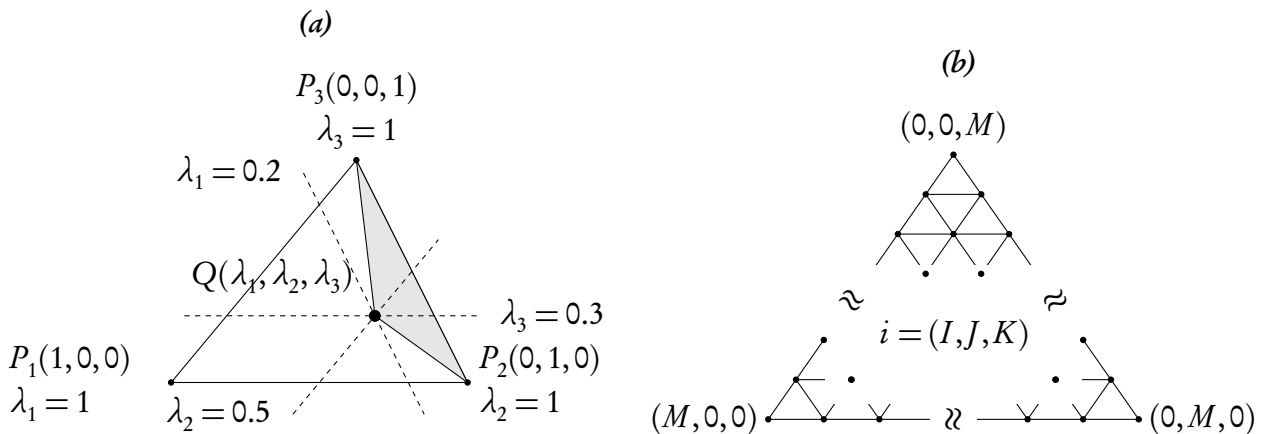


Abb. 8.9: (a) Flächenkoordinatensystem und (b) allgemeines FEM-Dreieckselement.

Zur Beschreibung der Dreieckselemente ist es günstig ein angepasstes Koordinatensystem einzuführen. Gewählt werden die Komponenten  $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ . Hierbei entspricht  $\lambda_1 = 1$  dem Punkt 1 in Abb. 8.9(a);  $\lambda_2$  und  $\lambda_3$  den Punkte 2 und 3 respektive. Bezogen auf das karthesische Koordinatensystem gilt:

$$x = \lambda_1 x_1 + \lambda_2 x_2 + \lambda_3 x_3 \quad y = \lambda_1 y_1 + \lambda_2 y_2 + \lambda_3 y_3 \quad 1 = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 \quad (8.78)$$

Die Koordinate  $\lambda_1$  ist gleich 1 am Punkt  $P_1$  und gleich 0 auf der Gerade  $\overline{P_2P_3}$ . Die Dreiecksordinate  $\lambda_1$  entspricht parallelen Geraden zu  $\overline{P_2P_3}$ . Es gilt die lineare Beziehung (Gl. (8.78)) zwischen kartesischem Koordinatensystem und der Dreiecksordinate  $\lambda_1$ . Analog entsprechen die Koordinaten  $\lambda_2$  und  $\lambda_3$  daher Parallelen zu  $\overline{P_1P_3}$  beziehungsweise  $\overline{P_1P_2}$ . Alternativ kann die Koordinate  $\lambda_1$  des Punktes  $Q$  aus Abbildung Abb. 8.9(a) über das Flächenverhältnis von Dreieck  $\Delta(P_2, P_3, Q)$  zur Fläche des gesamten Elements  $\Delta(P_1, P_2, P_3)$  definiert werden. Es gilt mit Gl. (8.78):

$$\lambda_k = \frac{a_k + b_k \cdot x + c_k \cdot y}{2 \cdot A_{123}} \quad \text{mit:} \quad A_{123} = \frac{1}{2} \cdot \det \begin{bmatrix} 1 & x_1 & y_1 \\ 1 & x_2 & y_2 \\ 1 & x_3 & y_3 \end{bmatrix}. \quad (8.79)$$

Die Variable  $A_{123}$  entspricht der Fläche des gesamten Elements. Es gilt weiter für die Parameter:  $a_1 = x_2 y_3 - x_3 y_2$ ,  $b_1 = y_2 - y_3$  und  $c_1 = x_3 - x_2$ . Die  $a_k, b_k, c_k$  mit  $k \in [2, 3]$  ergeben sich durch zyklische Rotation der Indizes.

### Ansatzfunktionen für Dreieckselemente

Mit dem an Dreieckselemente angepassten Koordinatensystem lassen sich die Ansatzfunktionen beschreiben. Den einfachsten Fall stellen die linearen Dreieckselemente dar (Abb. 8.8(b)) dar. Es gilt:

$$N_1 = \lambda_1 \quad N_2 = \lambda_2 \quad N_3 = \lambda_3 \quad (8.80)$$

Die  $N_k$  sind am jeweiligen Knoten  $P_k$  gleich 1 und 0 an den anderen Knoten. Im Bereich zwischen den Knoten wird linear extrapoliert. Die Ansatzfunktionen für ein allgemeines Dreieckselement der Ordnung  $M$  wird nach [493] durch

$$N_a = \ell_I^I(\lambda_1) \cdot \ell_J^J(\lambda_2) \ell_K^K(\lambda_3) \quad (8.81)$$

definiert. Hierbei wird ein Knoten durch die Indizes  $I, J, K$  beschrieben, die die Koordinaten  $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$  des Knotens repräsentieren. Die Funktionen  $\ell_k^n(\lambda_i)$  sind Lagrange'sche Polynome<sup>12</sup> die am Knoten  $n = k$  den Wert 1 liefern und 0 für  $n \neq k$ . Da  $I + J + K = M$  für alle Knoten gilt, ist das Polynom höchster Ordnung für Dreieckselemente ebenfalls von der Ordnung  $M$ . In der Reihenentwicklung tritt somit als höchster Term  $\lambda_1^I \lambda_2^J \lambda_3^K$  auf.

Die Ansatzfunktionen für Dreieckselemente der 2. Ordnung (quadratisch) sind für Knotenbezeichnungen analog zu Abb. 8.8(c):

$$N_a = (2\lambda_a - 1)\lambda_a \quad a \in [1 \dots 3], \quad N_4 = 4\lambda_1 \lambda_2, \quad N_5 = 4\lambda_2 \lambda_3, \quad N_6 = 4\lambda_3 \lambda_1. \quad (8.82)$$

<sup>12</sup>Lagrange'sche Polynome:  $\ell_k^n(\lambda_i) = \prod_{\substack{i=1 \\ i \neq k}}^n \frac{\lambda - \lambda_i}{\lambda_k - \lambda_i} = \frac{(\lambda - \lambda_1) \dots (\lambda - \lambda_{k-1})(\lambda - \lambda_{k+1}) \dots (\lambda - \lambda_n)}{(\lambda_k - \lambda_1) \dots (\lambda_k - \lambda_{k-1})(\lambda_k - \lambda_{k+1}) \dots (\lambda_k - \lambda_n)}$

Für Elemente 3. Ordnung (kubisch) ergeben sich die Ansatzfunktionen als:

$$\begin{aligned}
 N_a &= \frac{1}{2}(3\lambda_a - 1)(3\lambda_a - 2)\lambda_a, \quad a \in [1 \dots 3] \\
 N_4 &= \frac{9}{2}\lambda_1\lambda_2(3\lambda_1 - 1), \quad N_5 = \frac{9}{2}\lambda_1\lambda_2(3\lambda_2 - 1), \quad N_6 = \frac{9}{2}\lambda_2\lambda_3(3\lambda_2 - 1), \quad N_7 = \frac{9}{2}\lambda_2\lambda_3(3\lambda_3 - 1) \\
 N_8 &= \frac{9}{2}\lambda_3\lambda_1(3\lambda_3 - 1), \quad N_9 = \frac{9}{2}\lambda_3\lambda_1(3\lambda_1 - 1) \quad N_{10} = 27 \cdot \lambda_1\lambda_2\lambda_3
 \end{aligned} \tag{8.83}$$

Die Knotennummerierung entspricht der in Abbildung Abb. 8.8(d).

Die für die Anwendung der FEM notwendige Auswertung der Element-Matrizen erfordert eine Integration der abhängig von den Flächenkoordinaten beschriebenen Größen über die Dreiecksfläche. Diese Integration ist analytisch lösbar. Es gilt

$$\iint_{\Delta} \lambda_1^a \lambda_2^b \lambda_3^c \cdot dx \cdot dy = \frac{a! \cdot b! \cdot c!}{(a + b + c + 2)!} \cdot 2\Delta \tag{8.84}$$

als Integrationsformel (Fakultät:  $u! = 1 \cdot 2 \cdot \dots \cdot u = \prod_{k=1}^u k$ ).

## 8.2.4 Zusammenfassung

In den vorangegangenen Abschnitten wurden numerische Verfahren zur näherungsweisen Berechnung von physikalischen Fragestellungen an komplexen Geometrien dargestellt. Neben der Erklärung von in der Literatur häufig verwendeter Verfahren zur Feldberechnung (MMP, CDM und MOM) lag der Schwerpunkt der Darstellung in der Beschreibung der Finite-Elemente-Methode FEM. Sie wird im Rahmen dieser Arbeit zur hauptsächlich zur Berechnung elektromagnetischer Felder verwendet.

## 8.3 Finite-Elemente-Berechnungen

Alle Berechnungen der vorliegenden Arbeit, die die Finite-Elemente-Methode verwenden, wurden mit dem Softwarepaket COMSOL MULTIPHYSICS<sup>13</sup> durchgeführt. Zur Verfügung stand die FEM-Software in der Version 3.3a mit dem Zusatzpaket RF zur Lösung elektromagnetischer Problemstellungen.

COMSOL MULTIPHYSICS ist eine leistungsfähige Umgebung zur Modellierung und Lösung wissenschaftlicher Fragestellungen, die durch partielle Differentialgleichungen (PDE) beschrieben werden können. Die Modellierung verschiedener Domänen der Physik wird durch angepasste Zusatzpakete unterstützt (z.B. Structural Mechanics - Mechanik; RF - Elektromagnetik ...). In diesen Paketen sind die jeweiligen Differentialgleichungen, Parameter und Formeln bereits hinterlegt. Im Fall Elektromagnetik sind dies im Paket RF die Maxwell'schen Gleichungen. Über diese Beschreibung einzelner Physikbereiche hinaus bietet COMSOL MULTIPHYSICS die Möglichkeit der Modellierung und Lösung gekoppelter Systeme. Beispielsweise kann die durch ein elektrisches Wechselfeld hervorgerufene Erwärmung eines ferromagnetischen Körpers berechnet werden.

<sup>13</sup>COMSOL MULTIPHYSICS: FEM-Software der schwedischen Firma COMSOL AB.

Historisch entstand COMSOL MULTIPHYSICS ursprünglich als Zusatzpaket für MATLAB<sup>14</sup> zur Lösung partieller Differentialgleichungen (PDE). Diese PDE-Toolbox wurde unter dem Namen FEM-LAB kommerzialisiert und später in COMSOL MULTIPHYSICS umbenannt. Aus dieser Historie heraus bietet COMSOL MULTIPHYSICS eine direkte Schnittstelle zu MATLAB und ist über eine ähnliche Skriptsprache steuerbar.

### 8.3.1 Lösungsverfahren (Solver)

Als Lösungsverfahren stehen verschiedene Algorithmen zur Verfügung. Unterschieden wird zwischen direkten und iterativen Lösungsverfahren. Direkte Verfahren wie UMFPACK [494] und PARDISO [495, 496] lösen Gleichungssysteme durch eine endliche Schrittkette an Operationen (vergleichbar zum Eliminationsverfahren nach Gauss). Ohne numerische Rundungsfehler liefern diese Solver eine exakte Lösung des Problems. Iterative Lösungsverfahren wie GMRES [497] und KONJUGIERTE GRADIENTEN [498] starten die näherungsweise Lösung ausgehend von einem Schätzwert. In mehreren Iterationen nähern sie diese Lösung der exakten Lösung an. Insbesondere zur Lösung von Problemen mit nichtlinearen Eigenschaften und bei sehr großen Modellen mit sehr vielen Freiheitsgraden sind iterative Solver das Mittel der Wahl.

Alle in dieser Arbeit berechneten FEM-Modelle wurden mit direkten Lösungsverfahren gelöst. Als Solver wurde immer das PARDISO verwendet, da COMSOL MULTIPHYSICS für diesen Lösungsprozess die Verteilung auf mehrere Rechnerkerne unterstützt.

### 8.3.2 Randbedingungen

Zur vollständigen Beschreibung einer elektromagnetischen Fragestellung muss das Verhalten der elektromagnetischen Wellen an den Grenzflächen zwischen zwei Medien definiert werden. Da im Fall der FEM der analysierte Bereich räumlich begrenzt ist, muss ebenfalls das Verhalten an den Rändern beschrieben werden. Betrachtet man die Grenzfläche zwischen zwei Dielektrika, so wird die Randbedingung mathematisch folgendermaßen beschreiben:

$$\vec{n}_2 \times (\vec{E}_1 - \vec{E}_2) = \vec{0} \quad \vec{n}_2 \cdot (\vec{D}_1 - \vec{D}_2) = \varrho_s \quad \vec{n}_2 \times (\vec{H}_1 - \vec{H}_2) = \vec{J}_s \quad \vec{n}_2 \cdot (\vec{B}_1 - \vec{B}_2) = 0. \quad (8.85)$$

Hierbei sind  $\varrho_s$  und  $\vec{J}_s$  die Ladungsdichten beziehungsweise die Stromdichten an der Grenzfläche; der Vektor  $\vec{n}_2$  ist der Normalenvektor an der Grenzfläche, der aus dem zweiten Medium herauszeigt.

Im Fall der Grenzfläche zwischen einem dielektrischen Medium und einem idealen Leiter gilt im elektrischen Fall  $\vec{E}_1 = \vec{D}_1 = \vec{0}$  und im magnetischen Fall  $\vec{B}_1 = \vec{H}_1 = \vec{0}$ . Die Randbedingungen Gl. (8.85) vereinfachen sich zu:

$$-\vec{n}_2 \times \vec{E}_2 = \vec{0} \quad -\vec{n}_2 \cdot \vec{D}_2 = \varrho_s \quad -\vec{n}_2 \times \vec{H}_2 = \vec{J}_s \quad -\vec{n}_2 \cdot \vec{B}_2 = 0. \quad (8.86)$$

<sup>14</sup>MATLAB: Software des Unternehmens THE MATHWORKS zur numerischen Lösung mathematischer Probleme und deren Visualisierung

### 8.3.3 Elektromagnetische FEM in 3 Dimensionen

COMSOL MULTIPHYSICS bietet die Möglichkeit elektromagnetische Probleme in drei Dimensionen zu beschreiben und zu lösen. Hierbei muss beachtet werden, dass die Zahl der Elemente, Knoten und Freiheitsgrade ebenfalls mit der dritten Potenz anwachsen. Selbst mit heute verfügbarer Rechnerleistung ist es notwendig, die Modelle auf das Nötigste zu verkleinern um in angemessener Rechenzeit Ergebnisse zu erhalten.

In drei Dimensionen können keine FEM-Elemente nach Lagrange (vgl. Gl. (8.81)) verwendet werden, da diese stetige Felder erfordern und an den Grenzschichten mit unterschiedlicher Permittivität und Permeabilität jedoch Unstetigkeiten auftreten. Ursache hierfür ist hier die Formulierung der Randbedingungen über den Normalenvektor (Gl. (8.85)). Anschaulich wird dies bei der Brechung eines Lichtstrahls an der Grenzschicht zweier dielektrisch unterschiedlicher Medien. Um dieses Verhalten korrekt zu beschreiben verwendet COMSOL MULTIPHYSICS für dreidimensionale FEM-Berechnungen elektromagnetischer Fragestellungen sogenannte Vektorelemente [499,500], die die Unstetigkeiten aufgrund der Randbedingungen berücksichtigen können. Diese Elemente sind weiter besser geeignet die elektromagnetischen Divergenzbedingungen  $\nabla \cdot \vec{D} = 0$  und  $\nabla \cdot \vec{B} = 0$  zu erfüllen. Harmonische Felder werden durch folgende partielle Differentialgleichungen beschrieben:

$$\begin{aligned} \nabla \times \left( \frac{1}{\mu_r} \nabla \times \vec{E} \right) - k_0^2 \varepsilon_r \vec{E} &= \vec{E} & \varepsilon_0 \varepsilon_r \vec{E} + \vec{D}_r &= \vec{D} \\ \nabla \times \left( \frac{1}{\varepsilon_r} \nabla \times \vec{H} \right) - k_0^2 \mu_r \vec{H} &= \vec{0} & \mu_0 \mu_r \vec{H} + \vec{B}_r &= \vec{B}. \end{aligned} \quad (8.87)$$

Hierbei ist die relative Permittivität  $\varepsilon_r \in \mathbb{C}$  komplex. Die Wellenzahl  $k_0$  im Vakuum ist unter Verwendung der Lichtgeschwindigkeit  $c_0$  im Vakuum  $k_0 = \omega \sqrt{\varepsilon_0 \mu_0} = \omega / c_0$ .

#### Randbedingungen

Allgemein werden die Randbedingungen an einer Grenzfläche durch folgende drei Gleichungen beschrieben:

$$\vec{0} = -\vec{n} \times \left[ \left( \mu_r^{-1} \nabla \times \vec{E} \right)_1 - \left( \mu_r^{-1} \nabla \times \vec{E} \right)_2 \right] = \vec{n} \times i\omega \mu_0 (\vec{H}_1 - \vec{H}_2) \quad (8.88)$$

$$\vec{0} = -\vec{n} \times \left[ \left( \varepsilon_r^{-1} \nabla \times \vec{H} \right)_1 - \left( \varepsilon_r^{-1} \nabla \times \vec{H} \right)_2 \right] = \vec{n} \times i\omega \varepsilon_0 (\vec{E}_1 - \vec{E}_2) \quad (8.89)$$

$$\vec{0} = -\vec{n} \times \left[ \left( \mu_r^{-1} \nabla \times \vec{A} \right)_1 - \left( \mu_r^{-1} \nabla \times \vec{A} \right)_2 \right] = \vec{n} \times i\omega \mu_0 (\vec{H}_1 - \vec{H}_2) \quad (8.90)$$

Welche Formulierung in der jeweiligen Berechnung Verwendung findet hängt davon ab nach welcher Eigenschaft gelöst werden soll. Bei der Frage nach dem elektrischem Feld gilt Gl. (8.88), bei magnetischem Feld Gl. (8.89) oder magnetischem Potential Gl. (8.90). Die in der vorliegenden Arbeit zur Lösung verwendeten Randbedingungen sind in Tabelle Tbl. 8.1 aufgeführt. Hierbei wird mit  $r$  und  $r_s$  der Betrag des Verbindungsvektors des zu berechnenden Raumpunkts zur Symmetrieachse beziehungsweise zum Ursprung der Zylinder- oder Kugelwelle.

	elektrisches Feld	magnetisches Feld
Felddefinition	$\vec{n} \times \vec{E} = \vec{n} \times \vec{E}_0$	$\vec{n} \times \vec{H} = \vec{n} \times \vec{H}_0$
Transparenz-Randbedingung	$\vec{n} \times (\nabla \times \vec{E}) - \imath \beta (\vec{E} - (\vec{n} \cdot \vec{E}) \vec{n})$ $= -2\imath \beta (\vec{E}_0 - (\vec{n} \cdot \vec{E}_0) \vec{n})$ $= -2\imath \omega \mu_0 \mu_r \cdot \vec{n} \times \vec{H}_0$	$\vec{n} \times (\nabla \times \vec{H}) - \imath \beta (\vec{H} - (\vec{n} \cdot \vec{H}) \vec{n})$ $= -2\imath \beta (\vec{H}_0 - (\vec{n} \cdot \vec{H}_0) \vec{n})$ $= -2\imath \omega \varepsilon_0 \varepsilon_r \cdot \vec{n} \times \vec{E}_0$
Kontinuität	$\vec{n} \times (\vec{E}_1 - \vec{E}_2) = \vec{0}$	$\vec{n} \times (\vec{H}_1 - \vec{H}_2) = \vec{0}$
streuende Randbedingung	ebene Welle: $\vec{E} = \vec{E}_{sc} e^{-\imath k \vec{n} \cdot \vec{r}} + \vec{E}_0 e^{-\imath k \vec{k} \cdot \vec{r}}$ Zylinderwelle: $\vec{E} = \vec{E}_{sc} \cdot r^{\frac{1}{2}} e^{-\imath k \vec{n} \cdot \vec{r}} + \vec{E}_0 e^{-\imath k \vec{k} \cdot \vec{r}}$ Kugelwelle: $\vec{E} = \vec{E}_{sc} \cdot r_s^{-1} e^{-\imath k \vec{n} \cdot \vec{r}} + \vec{E}_0 e^{-\imath k \vec{k} \cdot \vec{r}}$	

Tab. 8.1: Die von COMSOL MULTIPHYSICS verwendeten Randbedingungen für elektromagnetische Berechnungen in drei Dimensionen [501].

### 8.3.4 Elektromagnetische FEM in 2 Dimensionen

Viele elektromagnetische Fragestellungen beziehen sich auf die Ausbreitung der Wellen bzw. Felder innerhalb einer Ebene. Naheliegender ist daher die Beschränkung der Simulation auf die zwei Dimensionen dieser Ebene. Dieser Modus ist für alle Probleme sinnvoll, bei denen keine Variation der Felder beziehungsweise der Geometrie in Z-Richtung auftritt. Es wird angenommen, dass sich die elektromagnetische Welle ausschließlich in der XY-Ebene des Modells ausbreitet. Vorteilhaft an der Einschränkung auf zwei Dimensionen ist die drastische Reduktion der zu lösenden Freiheitsgrade und damit der Rechenzeit.

#### Simulation in einer Ebene

Der „In-Plane“-Modus von COMSOL MULTIPHYSICS ermöglicht die Simulation von elektromagnetischen Fragestellungen in zwei Dimensionen. Es werden drei verschiedene Modi zur Verfügung gestellt. Im Modus *transversales elektrisches Feld (TE)* stehen die elektrischen Feldkomponenten der Welle senkrecht zur Analyseebene (XY-Ebene) des Modells. In dieser Ebene liegen die Komponenten des magnetischen Feldes. Analog verhält sich der Modus *transversales magnetisches Feld (TM)*. Die magnetischen Feldkomponenten stehen hier senkrecht zur Analyseebene. Die elektrischen Feldkomponenten liegen daher in der Ebene. Als dritte Konfiguration existiert die *hybride Feldkonfiguration*. In diesem Modus wird die elektromagnetische Welle als Linearkombination von ebener transversaler elektrischer und magnetischer Welle dargestellt. Dieser Modus erlaubt beispielsweise die Darstellung von elliptisch- beziehungsweise zirkulärpolarisierter einfallender Wellen.

Eine transversale elektrische Welle (TE-Welle) lässt sich in 2 Dimensionen durch folgende partielle

Differentialgleichungen beschreiben:

$$E(x, y, t) = E_z(x, y) \cdot \vec{e}_z e^{i\omega t} \quad H(x, y, t) = (H_x(x, y) \cdot \vec{e}_x + H_y(x, y) \cdot \vec{e}_y) \cdot e^{i\omega t} \quad (8.91)$$

Hierbei sind die  $\vec{e}_i$  Basisvektoren des Koordinatensystems. Die Formulierung in einer Ebene ist weiter nur dann korrekt, wenn die Materialparameter  $\varepsilon_r, \sigma, \mu_r$  senkrecht zur Berechnungsebene invariant sind, das heißt Veränderungen und anisotropes Verhalten werden nur innerhalb der Analyseebene berücksichtigt.

TM-Wellen lassen sich analog zu Gl. (8.91) beschreiben.  $E$  wird durch  $H$  ersetzt und  $H$  durch  $E$  respektive:

$$H(x, y, t) = H_z(x, y) \cdot \vec{e}_z e^{i\omega t} \quad E(x, y, t) = (E_x(x, y) \cdot \vec{e}_x + E_y(x, y) \cdot \vec{e}_y) \cdot e^{i\omega t} \quad (8.92)$$

Die partiellen Differentialgleichungen von Wellen im hybriden Modus ergeben sich durch Linearkombination von Gl. (8.91) und Gl. (8.92).

## Randbedingungen

An einem Übergang zwischen zwei Medien gelten allgemein folgende Randbedingungen:

$$\vec{n}_2 \times (\vec{E}_1 - \vec{E}_2) = \vec{0} \quad \vec{n}_2 \times (\vec{H}_1 - \vec{H}_2) = \vec{0} \quad (8.93)$$

Im Fall der TE-Welle existiert nur das elektrische Feld  $E_z$ . Dieses ist kontinuierlich und somit ist die Formulierung für das E-Feld in Gl. (8.93) immer erfüllt. Als zu lösende Randbedingung bleibt:

$$\vec{n} \cdot (\tilde{\mu}_r \nabla E_z) \vec{e}_z = -\vec{n} \times (\mu_r^{-1} \nabla \times \vec{E}) = \vec{n} \times (i\omega \mu_0 \vec{H}) \quad (8.94)$$

Für TM-Wellen ist  $H_z$  kontinuierlich und somit der magnetische Term in Gl. (8.93) immer erfüllt. Es ergibt sich als Randbedingung analog:

$$\vec{n} \cdot (\tilde{\varepsilon}_r \nabla H_z) \vec{e}_z = -\vec{n} \times (\varepsilon_r^{-1} \nabla \times \vec{H}) = \vec{n} \times (i\omega \epsilon_0 \vec{E}) \quad (8.95)$$

Die allgemeine Formulierung vereinfacht sich für spezielle Randbedingungen weiter. Die in dieser Arbeit verwendeten Randbedingungen sind in Tbl. 8.2 aufgeführt. Hierbei bezeichnet  $r$  den Abstand zwischen dem zu berechnenden Raumpunkt  $\vec{r}$  und dem Ursprung  $r_0$  der rotationssymmetrischen Welle. Es gilt  $r = |\vec{r} - \vec{r}_0| = \sqrt{(x - x_0)^2 + (y - y_0)^2}$ . Die Vektoren  $\vec{e}_i$  sind die Einheitsvektoren des zu Grunde liegenden Koordinatensystems in Richtung  $i$ .

## 8.4 Feldausbreitung an SNOM-Spitzen

Die lokale elektromagnetische Feldverteilung von Licht in einer SNOM-Sondenspitze ist experimentell nicht bestimmbar. Es existiert kein Sensor, der innerhalb der Sondenspitze platziert werden kann um Informationen über die Ausbreitung von Licht im Medium zu gewinnen. Zur Aufklärung dieser



Felddefinition	$\vec{n} \times \vec{E} = \vec{n} \times \vec{E}_0$	$\vec{n} \times \vec{H} = \vec{n} \times \vec{H}_0$
Transparenz-Randbedingung	TE-Welle	$\vec{e}_z \cdot \vec{n} \times (\nabla \times \vec{E}_z \vec{e}_z) - \imath \beta \vec{E}_z = -2\imath \beta \vec{E}_{0z}$
	TM-Welle	$\vec{e}_z \cdot \vec{n} \times (\nabla \times \vec{H}_z \vec{e}_z) - \imath \beta \vec{H}_z = -2\imath \beta \vec{H}_{0z}$
Kontinuität	$\vec{n} \times (\vec{E}_1 - \vec{E}_2) = \vec{0}$ $\vec{n} \times (\vec{H}_1 - \vec{H}_2) = \vec{0}$	
streuende Randbedingung	Ebene Welle	$E = E_{sc} e^{-\imath k(\vec{n} \cdot \vec{r})} + E_0 e^{-\imath k(\vec{k} \cdot \vec{r})}$
	Zylinderwelle	$E = E_{sc} \frac{1}{\sqrt{r}} \cdot e^{-\imath k(\vec{n} \cdot \vec{r})} + E_0 e^{-\imath k(\vec{k} \cdot \vec{r})}$

*Tab. 8.2: Dargestellt sind die von COMSOL MULTIPHYSICS verwendeten Randbedingungen für elektromagnetische Berechnungen von Wellen, die sich in einer Ebene ausbreiten (2D) [501].*

Fragestellung bietet sich die Berechnung der Feldverteilung des Lichts in einem auf die wesentlichen Einflüsse abstrahierten Modell an. Die Simulation ermöglicht die Bestimmung der nicht-messbaren Zustandsgrößen in der Spitze unter Verwendung der zu Grunde liegenden Physik (vgl. Abs. 8.1). In den folgenden Abschnitten werden die Feldverteilung in einer Spitze, die Transmission durch eine Apertur sowie die Abhängigkeiten von der Geometrie der Spitze untersucht. Verwendet wird die Finiten-Elemente-Methode im Softwarepaket COMSOL MULTIPHYSICS.

### 8.4.1 Feldverteilung in einer Glasfaser und SNOM-Spitze

Die Untersuchung der Ausbreitung von Licht in einer Glasfaser mit geätzter SNOM-Spitze wurde anhand eines Simulationsmodells untersucht. In diesem werden die Elektromagnetischen Feldgleichungen mit Hilfe der Finiten-Elemente-Methode gelöst und berechnet. Die von der Geometrie vorgegebenen Modelldimensionen von  $20 \mu\text{m} \times 4 \mu\text{m}$  und die notwendige Auflösung von  $\approx 2 \text{ nm}$  im Bereich der Apertur unterscheiden sich um 4 Größenordnungen. Dies bedingt eine hohe Anzahl von Knoten im Finite-Elemente-Modell. Analog skalieren die Anzahl der Elemente und die zu lösenden Freiheitsgrade.

Um die Elementanzahl zu reduzieren und somit Speicherplatz und Rechenzeit zu verringern werden Vereinfachungen am Modell angenommen. Hauptmaßnahme ist die Modellierung als Schnittmodell in einer Ebene. Die Berechnung wird daher zweidimensional aufgebaut. Die Beschreibung der Elektromagnetik erfolgt analog Abs. 8.3.4 als transversale elektrische Welle mit zur Modellebene senkrecht stehendem elektrischem Feldvektor  $\vec{E}_z$ .

#### Modellierung

Grundlage jeder Simulation ist die Nachbildung der realen Geometrie und Physik in einem vereinfachten Modell. Diese Modellbildung ist im Folgenden für die Berechnung der Feldverteilung in, sowie nahe einer Glasfaser-SNOM-Spitze unter Verwendung der Finiten-Elemente-Methode (FEM) beschrie-

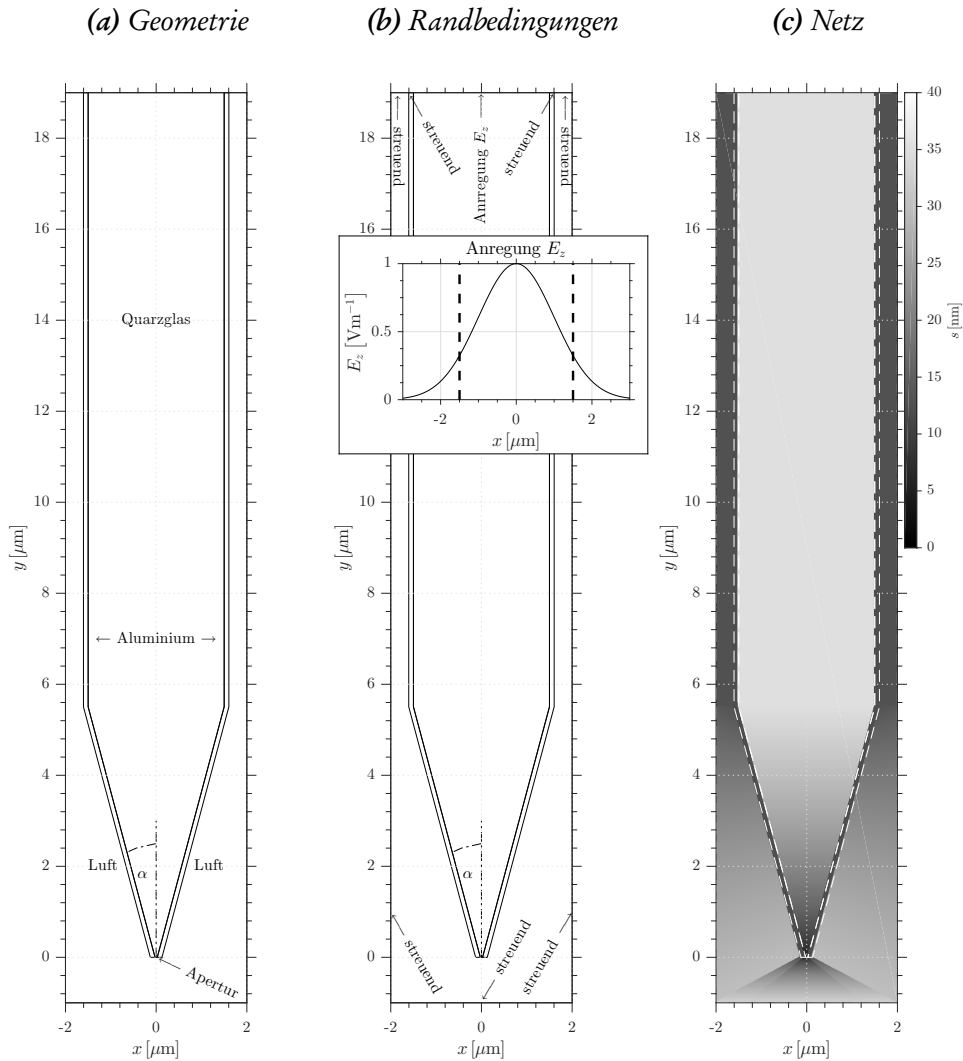


Abb. 8.10: Modellierung einer Glasfaser-SNOM-Spitzen mit Apertur in 2D.

ben. Berechnet wird die Ausbreitung der elektromagnetischen Wellen in zwei Dimensionen, das heißt in einer Ebene. Die Geometrie der realen Spitze wird idealisiert und auf die wesentlichen Merkmale vereinfacht. Die Glasfaser wird durch einen Zylinder, die Spitze durch einen angesetzten Kegelstumpf repräsentiert. Die Deckschicht ist homogen und gleichförmig an den Seitenflächen des Glaskörpers aufgebracht.

Durch die Projektion in eine Ebene besteht die Repräsentation der Spitzengeometrie, wie in Abb. 8.10(a) dargestellt, aus einem Rechteck als Kern der Glasfaser mit aufgesetztem Trapez als geätzter Spitze. Die Deckschicht ergibt sich als Polygon mit einer Parallelverschiebung der linken und rechten Kante der Spitze. Die gesamte Geometrie ist parametrisch aufgebaut und wird von den Parametern Spitzeöffnungswinkel  $\alpha$ , Aperturgröße  $a$  und Dicke der Deckschicht  $d$  definiert. Alle weiteren Geometrieigenschaften sind von diesen Parametern abhängig definiert. Das gesamte Modell wird von einem rechteckigen Berechnungsbereich eingefasst. Den einzelnen Geometriebereichen sind Materialeigenschaften zugeordnet. Dem Inneren der Spitze wird Quarzglas zugewiesen. Die Deckschicht besteht aus Aluminium, wobei hier der komplexe Brechungsindex zur Anwendung kommt (vgl. Abs. 8.1.3).

Die Umgebung ist als Luft mit einem Brechungsindex von  $n = 1$  definiert.

Die äußeren Modellgrenze begrenzt die Vernetzung und somit den Lösungsraum innerhalb der Simulationsrechnung. In Realität existiert diese Begrenzung nicht. Es müssen daher Maßnahmen ergriffen werden um das reale physikalische Verhalten in der Simulation nachzubilden. Dies wird über die Wahl geeigneter Randbedingungen gewährleistet. Diese sind in Abb. 8.10(b) dargestellt. Die Ausbreitung der elektromagnetischen Wellen, in Wirklichkeit kontinuierlich und ungestört, wird im Modell durch die Randbedingung „streuend“ an den Modellgrenzen gewährleistet (vgl. Tbl. 8.2). Die Anregung erfolgt am Rand des Faserteils der Spitze (oben) durch Einkopplung einer transversalen elektromagnetischen Welle mit einem auf der Berechnungsebene senkrecht stehendem elektrischen Feldvektor  $\vec{E}_z$ . In  $x$ -Richtung besitzt die Anregung das in Abb. 8.10(b) dargestellte Gauss-förmige Profil. Die Halbwertsbreite der eingekoppelten Mode beträgt  $b = 1.75 \mu\text{m}$ . Dies entspricht dem Modenfelddurchmesser der  $LP_{01}$ -Mode bei  $\lambda = 514 \text{ nm}$  der im Experiment verwendeten Single-Mode-Faser. Die Amplitude ist auf  $\hat{E}_z = 1 \text{ V m}^{-1}$  normiert.

Die Vernetzung im Finite-Elemente-Modell definieren die räumliche Auflösung des Simulationsmodells. Die Größe Netzelemente wird abhängig von den charakteristischen Merkmalen der lokalen Geometrie eingestellt. Im in Abb. 8.10(c) dargestellten Modell variieren die Kantenlängen der Dreieckselemente zwischen  $8.5 \times 10^{-4} \dots 4.7 \times 10^{-2} \mu\text{m}$ . Die Finite-Elemente-Methode benötigt ein Netz aus Knoten und Elementen zur Berechnung der physikalischen Fragestellung. Die Spitzengeometrie wurde mit Dreiecks-Elementen zweiter Ordnung vernetzt. Die Elementdichte wurde so gewählt, dass durch weitere Verfeinerung keine Änderungen größer als 1% der errechneten Werte des gröber vernetzten Modells auftreten (Konvergenzstudie). Das Netz enthält  $\approx 8.5 \times 10^5$  Dreieckselemente.

### Elektrisches Feld

Im Simulationsmodell wurde die Ausbreitung der eingekoppelten  $LP_{01}$ -Mode für Licht der Wellenlänge  $\lambda = 532 \text{ nm}$  berechnet. Die Mode propagiert in Faserrichtung in die Spitze und erreicht abhängig vom Öffnungswinkel den Bereich, indem die klassische Ausbreitung der Welle nicht mehr möglich ist. Der Wellenvektor  $\vec{k}$  wird komplexwertig. Die Welle wird somit evaneszent. Das FE-Modell wird im Frequenzraum gelöst, das heißt es ergibt sich der stationäre Zustand des Felds als Eigenmode.

Die  $z$ -Komponente des E-Felds ist in Abb. 8.11 für 4 verschiedene Öffnungswinkel  $\alpha = 5^\circ, 15^\circ, 25^\circ$  und  $35^\circ$  der SNOM-Spitze dargestellt. Aufgrund der geänderten Winkel unterscheiden sich die dargestellten E-Felder in Abb. 8.11(a) und (b) deutlich von denen in (c) und (d). Für kleine Winkel  $\alpha = 5^\circ$  und  $15^\circ$  wird die Welle an der Ausbreitung gehindert und die Energie als Wärme dissipiert. Da die kritische Modenfelddurchmesser  $\approx \lambda$  entspricht, wird die  $5^\circ$ -Spitze in Abb. 8.11(a) von der Welle ab  $y = 3.04 \mu\text{m}$  evaneszent. Die  $15^\circ$ -Spitze (Abb. 8.11(b)) ab  $y = 0.99 \mu\text{m}$  respektive.

In den Spitzen mit größerem Öffnungswinkel werden  $\alpha = 25^\circ$  und  $35^\circ$  wird die einfallende Welle ebenfalls ab dem kritischen Modenfelddurchmesser  $\approx \lambda$  an der Ausbreitung gehindert. Jedoch wird die Energie reflektiert. Es entsteht das in Abb. 8.11 (c) und (d) erkennbare Interferenzmuster. Der kritische Spitzendurchmesser ist für die  $25^\circ$ -Spitze bei  $y = 0.57 \mu\text{m}$ , für die  $35^\circ$ -Spitze bei  $y = 0.38 \mu\text{m}$  erreicht.

Die Länge des evaneszenten Felds unterscheidet sich somit bei der  $5^\circ$ -Spitze um eine Größenordnung von der Länge bei der  $35^\circ$ -Spitze. Dies erklärt die höhere Transmission der Spitzen mit großem Öffnungswinkel.

In Abb. 8.12(a) ist die Flächenleistungsdichte  $E_z \cdot E_z^*$  des E-Felds an der Apertur als Funktion des Spitzenöffnungswinkels zwischen  $\alpha = 5 \dots 45^\circ$  dargestellt. Die Flächenleistungsdichte  $E_z \cdot E_z^*$  ist proportional zum Poynting-Vektor  $S$  und somit zur Intensität  $I$ . Die Zunahme der Leistungsdichte bei steigendem Öffnungswinkel ist überproportional. Sie nimmt von  $\alpha = 5^\circ$  nach  $\alpha = 35^\circ$  um den Faktor  $1 \times 10^2$  zu. Die Fehler der berechneten Leistungsdichten wurden anhand der mittleren Elementqualität im Bereich der Apertur abgeschätzt.

Die exponentielle Dämpfung der elektromagnetischen Welle ist abhängig von der Länge des Bereiches mit evaneszentem Feld. Dieses wird definiert vom kritischen Durchmesser beziehungsweise der Lichtwellenlänge und dem Öffnungswinkel. Es gilt:

$$l_{np}(\lambda, \alpha) = \frac{\lambda/2}{\tan \alpha} \propto \frac{1}{\tan \alpha} = \cot \alpha \quad (8.96)$$

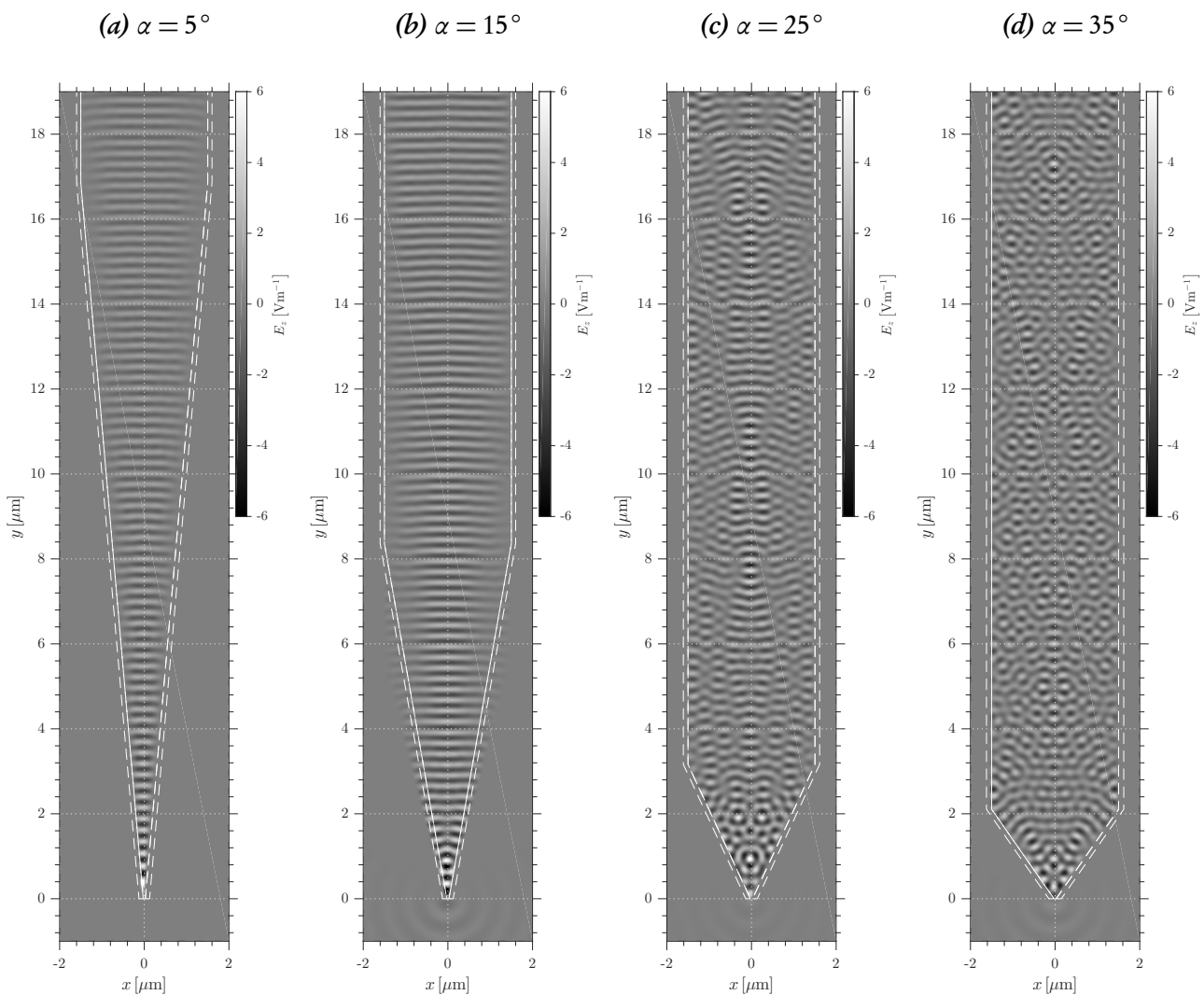


Abb. 8.11: E-Feld  $E_z$  in Faser und SNOM-Spitze für Öffnungswinkel  $\alpha = 5^\circ, 15^\circ, 25^\circ$  und  $35^\circ$ .

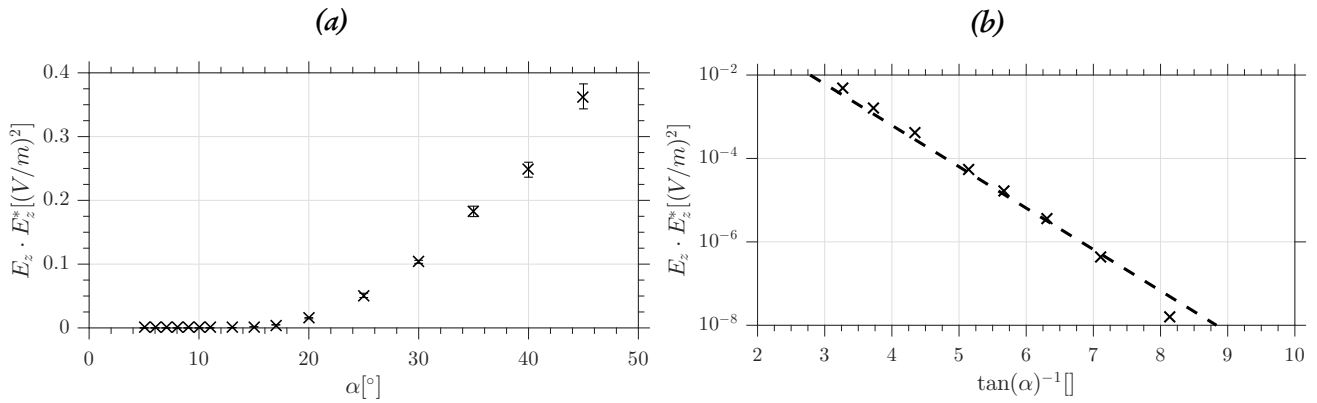


Abb. 8.12: Elektrische Flächenleistungsdichte  $E_z \cdot E_z^*$  am Ort der Apertur für verschiedene Spitzenwinkel  $\alpha$  (a) beziehungsweise Länge des Bereichs evaneszenter Ausbreitung  $\propto \tan(\alpha)^{-1} = \cot \alpha$  (b)

Durch logarithmische Auftragung der transmittierten elektrischen Leistungsdichte  $E_z \cdot E_z^*$  über  $\tan(\alpha)^{-1} = \cot \alpha$  in Abb. 8.12(b) zeigt sich der exponentielle Zusammenhang der Transmission proportional zu Länge der Zone des evaneszenten Feldes. Es lässt somit eine Exponentialfunktion mit den Fit-Parameter  $a$  und  $b$  anpassen:

$$I \propto E_z \cdot E_z^* = a \cdot \exp(-b \cot \alpha) \quad (8.97)$$

mit  $a = 5.775 \pm 0.438 \text{ kg}^2 \text{ m}^2 / (\text{A}^6 \text{ s}^2)$  und  $b = -2.284 \pm 0.082$ . Es ergibt sich ein quadratische Abweichung der Simulationsdaten von der Modellfunktion von  $R^2 = 0.9986$ . Die Toleranzangaben entsprechen den Grenzen des 95%-Konfidenzintervalls der Anpassung des jeweiligen Parameters.

### 8.4.2 Transmission durch eine nm-Apertur

Zur Analyse des Transmissionsverhalten von Licht durch eine Glasfaser-SNOM-Spitze mit Apertur wird diese dreidimensional modelliert und im Anschluss in der FEM berechnet. Im Unterschied zu Abs. 8.4.1 wird ausschließlich der Bereich nahe der Apertur der Faserspitze untersucht.

#### Modellierung in 3D

Die modellierte Glasfaser-SNOM-Spitze besteht aus einer idealisierten, vereinfachten Geometrie. Ein Kegelstumpf die geätzte Faserspitze. Die Oberfläche der Körper sind bis auf die Deckfläche des Kegelstumpfs mit einer homogenen Metallschicht einheitlicher Dicke überzogen. Die unbeschichtete Deckfläche bildet die Apertur. Abb. 8.13 zeigt die aufgebaute Geometrie, die eingesetzten Materialien und die verwendeten Randbedingungen. Das Geometriemodell ist parametrisch aufgebaut, das heißt der Spitzenöffnungswinkel  $\alpha$  und der Aperturdurchmesser  $d_{Ap}$  sind einstell- und variierbar. Alle anderen Geometrieigenschaften sind von diesen Parametern abhängig modelliert und werden automatisch angepasst.

Der Berechnungsraum umfasst einen Zylinder mit einem Durchmesser von 830 nm und einer Höhe von 600 nm. Die Glasfaserpitze mit Aluminiumbeschichtung modelliert. Aperturdurchmesser und

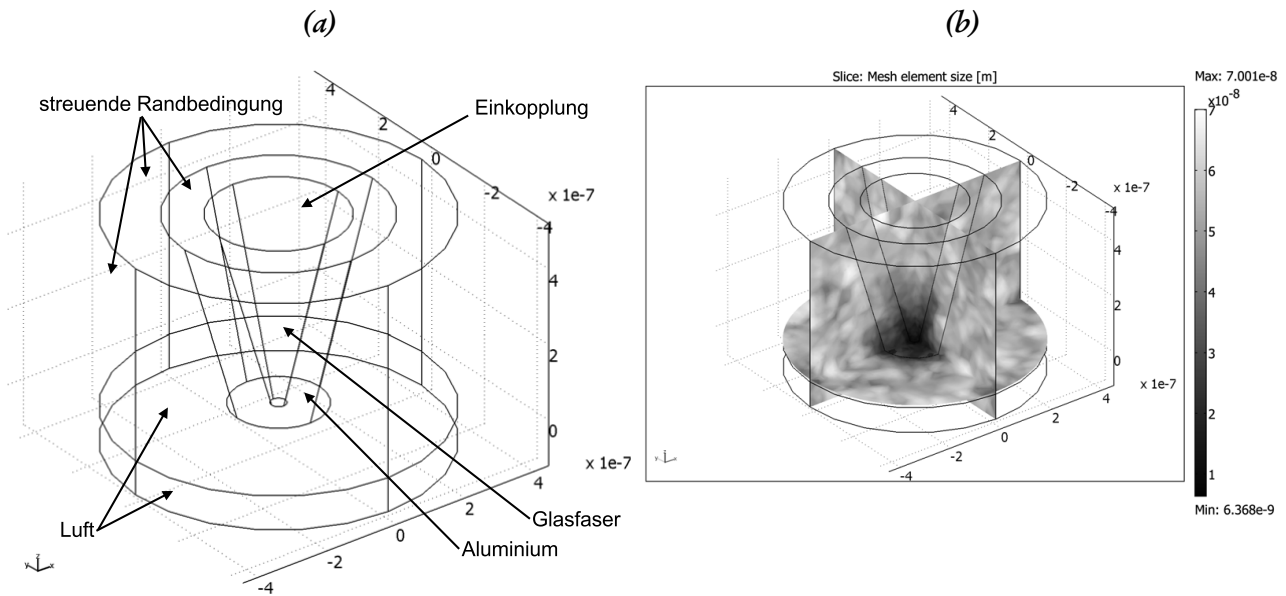


Abb. 8.13: 3D-Simulationsmodell der Aperturspitze.

Spitzenöffnungswinkel sind parametrisiert und werden im Folgenden variiert. Die Beschichtung wurde mit konstanter Dicke von  $0.1 \mu\text{m}$  aus Aluminium modelliert. Der Glasfaserkern der Spitze besitzt die Materialeigenschaften von Quarzglas (Brechungsindex  $n = 1.46$ ) (Abb. 8.13(a)). Der Umgebung wurde der Brechungsindex von Luft als  $n_l = 1$  angenähert. Für die Beschichtung aus Aluminium wird der von der Lichtwellenlänge  $\lambda_{ex}$  abhängige komplexe Brechungsindex verwendet (Abs. 8.1.3 und Anh. B.2). Das vernetzte FE-Modell (Abb. 8.13(b)) beinhaltet 67496 Tetraederelemente mit Kantenlängen  $h \in [1 \dots 50] \text{ nm}$ . Gelöst werden insgesamt  $4.3 \cdot 10^5$  Freiheitsgrade. Die Anregung erfolgt durch Einkopplung von Licht mit Gauss-förmigem Profil.

Abb. 8.13 zeigt die modellierte Geometrie. Die unterschiedlichen Randbedingungen des Simulationsmodells sind in Abb. 8.13(a) zugeordnet. Abb. 8.13(b) zeigt die Elementgröße des FEM-Netzes in Graustufen.

## Feldverteilung

Die Verteilung des elektromagnetischen Felds innerhalb einer SNOM-Spitze wurde mit dem im vorherigen Abschnitt beschriebenen Simulationsmodell berechnet. Der Öffnungswinkel der berechneten Geometrie beträgt  $\alpha = 17^\circ$ . Die Apertur besitzt einen Durchmesser von  $d_{ap} = 0.040 \mu\text{m}$ . Der Solver benötigte zur Berechnung einer einzelnen Geometrievariante  $\approx 3 \text{ h}$  Rechenzeit.

Die Realteile berechneten Feldkomponenten in  $x$ -,  $y$ - und  $z$ -Richtung des elektrischen- ( $E_i$ ) und magnetischen Felds ( $H_i$ ) sowie der Betrag der Leistung  $|P|$  sind Schnittbilder in Abb. 8.14 dargestellt. Die  $xz$ - und  $yz$ -Schnitte enthalten das Zentrum der Geometrie ( $y = 0 \text{ nm}$  beziehungsweise  $x = 0 \text{ nm}$ ). Die Schnitte parallel zur  $xy$ -Ebene sind an drei  $z$ -Positionen extrahiert: unterhalb der Apertur bei  $z = -100 \text{ nm}$ , an der Apertur beziehungsweise Spitze bei  $z = 0 \text{ nm}$  und im Bereich der Lichteinkopplung bei  $z = 500 \text{ nm}$ .

Durch die Anregung mit linear polarisiertem Licht bildet sich an der Apertur ein klassisches Dipolfeld

mit zwei Keulen in Polarisationsrichtung aus. Dies ist insbesondere im Betrag der Leistung in Abb. 8.14 bei  $z = 0$  nm erkennbar. Bei der Abbildung großer Strukturen relativ zur Apertur  $d_s \geq d_{ap}$  führt dieser Effekt lediglich zu einer gewissen Unschärfe in Polarisationsrichtung. Die Abbildung ist jedoch immer noch eindeutig. Strukturen die deutlich kleiner als die Apertur sind werden von jeder Dipol-Keule individuell angeregt und erscheinen daher doppelt im SNOM-Bild. Um die Doppelabbildung kleinerer Strukturen zu vermeiden müsste beispielsweise eine ringförmige  $TEM_{01}^*$ -Anregungsmode<sup>15</sup> verwendet werden [82].

### Variation der Geometrie

Die Transmission  $\tau$  ist für Glasfaser-SNOM-Spitzen eine Funktion der Aperturgeometrie und der Wellenlänge  $\lambda$  des eingestrahlten Lichts. Insbesondere die Geometrieparameter sind experimentell nur aufwändig herstellbar. Durch Verwendung von Simulationsrechnungen kann dieser Präparationsaufwand vermieden werden. Mit Hilfe der FEM lassen sich die Einflüsse der Parameter Spitzenöffnungswinkel  $\alpha$ , Aperturdurchmesser  $d_{ap}$  und der Lichtwellenlänge  $\lambda$  berechnen, untersuchen und analysieren. Hierzu wurden eine Vielzahl an Simulationsrechnungen durchgeführt. Der parametrische Aufbau des Simulationsmodells und die Steuerung des gesamten Berechnungsprozesses über ein Ablaufscript sind hierfür von entscheidendem Vorteil.

Im ersten Schritt wurde der Aperturdurchmesser  $d_{ap}$  variiert. In Abb. 8.15(a) bis (c) sind ausgewählte Geometrievarianten mit Aperturen im Durchmesser  $d_{AP} = 0.010 \mu\text{m}$ ,  $0.080 \mu\text{m}$  und  $0.200 \mu\text{m}$  dargestellt. Der Spitzenöffnungswinkel ist konstant  $\alpha = 17^\circ$ . Diese Studie wurde für vier Wellenlängen  $\lambda = 350$  nm,  $388$  nm,  $514$  nm und  $532$  nm durchgeführt. Abb. 8.16(a) zeigt die berechnete Transmission  $\tau(d_{ap}) = \frac{P_{out}}{P_{in}}$  einer Spitze in Abhängigkeit vom Aperturdurchmesser. Für Durchmesser  $d_{AP} \leq 0.070 \mu\text{m}$  ist die Transmission von ultraviolettem Licht  $\lambda_{UV} = 350$  nm um zwei Größenordnungen höher als für sichtbares Licht  $\lambda \approx 500$  nm. Für kleine Aperturdurchmesser (VIS:  $d_{AP} \leq 0.080 \mu\text{m}$ , UV  $d_{AP} \leq 0.055 \mu\text{m}$ ) nimmt die Transmission mit sinkendem Durchmesser exponentiell ab.

In einer zweiten Parameterstudie wurde der Spitzenöffnungswinkel  $\alpha$  zwischen  $5^\circ$  und  $30^\circ$  eingestellt und die Apertur konstant auf  $d_{ap} = 0.040 \mu\text{m}$  gesetzt. Die Geometrie für die Winkel  $5^\circ$ ,  $17^\circ$  und  $30^\circ$  zeigt Abb. 8.15(d) bis (f). In Abb. 8.16(b) ist die Transmission  $\tau(\alpha)$  als Simulationsergebnis mit dem Spitzenöffnungswinkels  $\alpha$  als Variationsparameter dargestellt. Sie nimmt mit fallendem Öffnungswinkel ab. Von  $\tau = 4 \times 10^{-3}$  bei  $\alpha = 30^\circ$  sinkt die Transmission um mehr als zwei Größenordnungen auf  $\tau = 2.7 \times 10^{-5}$  bei  $\alpha = 5^\circ$ . Die Abnahme ist über die Ausdehnung  $l$  des Bereichs erklärbar, indem sich die Elektromagnetische Welle nur als evaneszentes Feld ausbreiten kann. Es gilt  $l \propto \cot \alpha$ . Da im Simulationsmodell eine konstante Apertur von  $d_{ap} = 0.040 \mu\text{m}$  angenommen wurde und die Elektromagnetische Welle endlich in die Deckschicht der Spitze eindringt sinkt die Transmission nicht auf  $\tau = 0$  ab. Die Transmission nähert sich asymptotisch an einen stationären Zustand bei  $\tau = 2.7 \times 10^{-5}$  für Spitzen  $\alpha \leq 15^\circ$  an. Dies erklärt die Abflachung der Transmissionskurve in diesem Bereich.

<sup>15</sup> $TEM_{01}^*$ -Mode: sog. Donut-Mode ist eine Überlagerung der Gauss-Moden  $TEM_{10}$  und  $TEM_{01}$ .

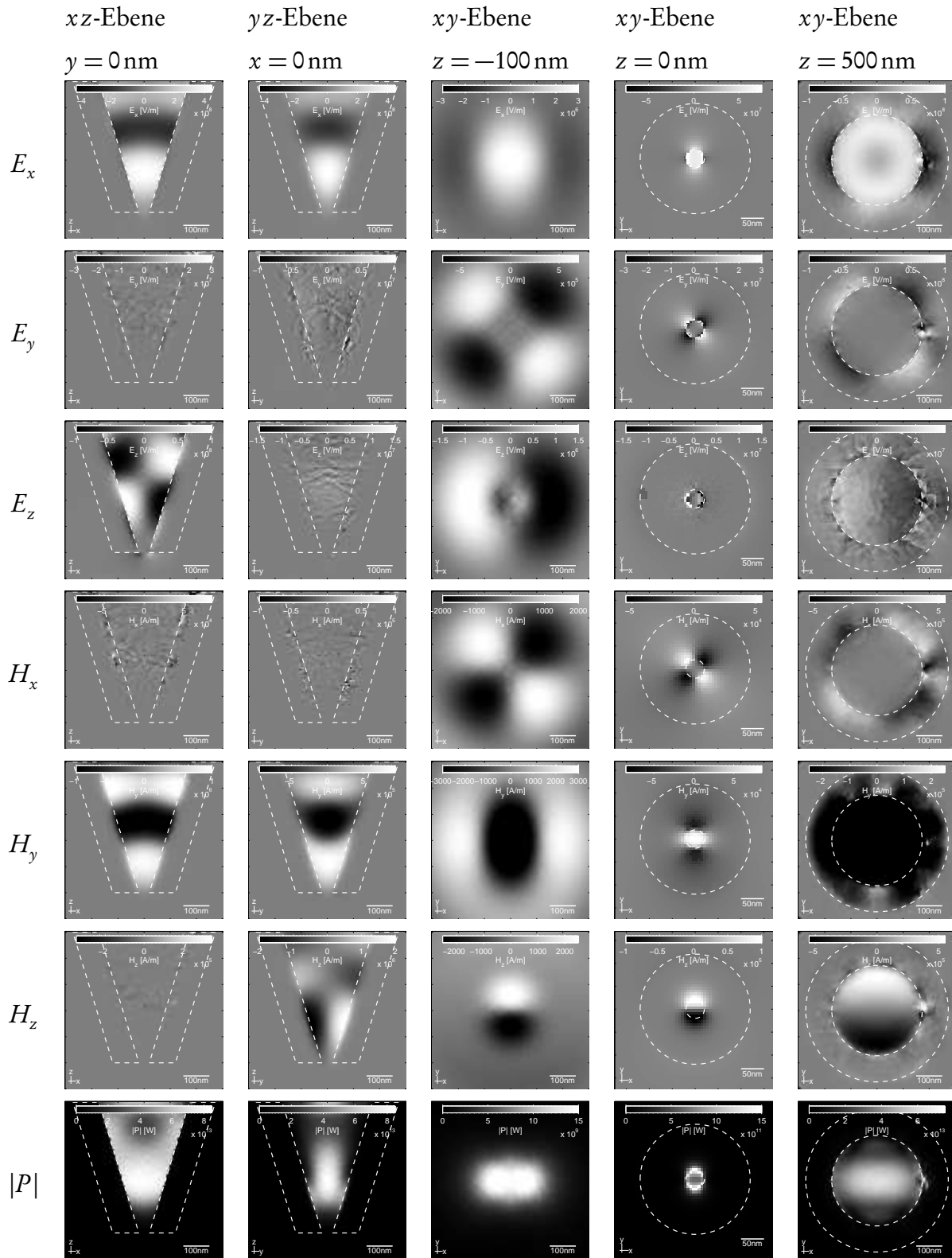


Abb. 8.14: Berechnete 3D-Feldverteilungen einer SNOM-Aperturspitze.



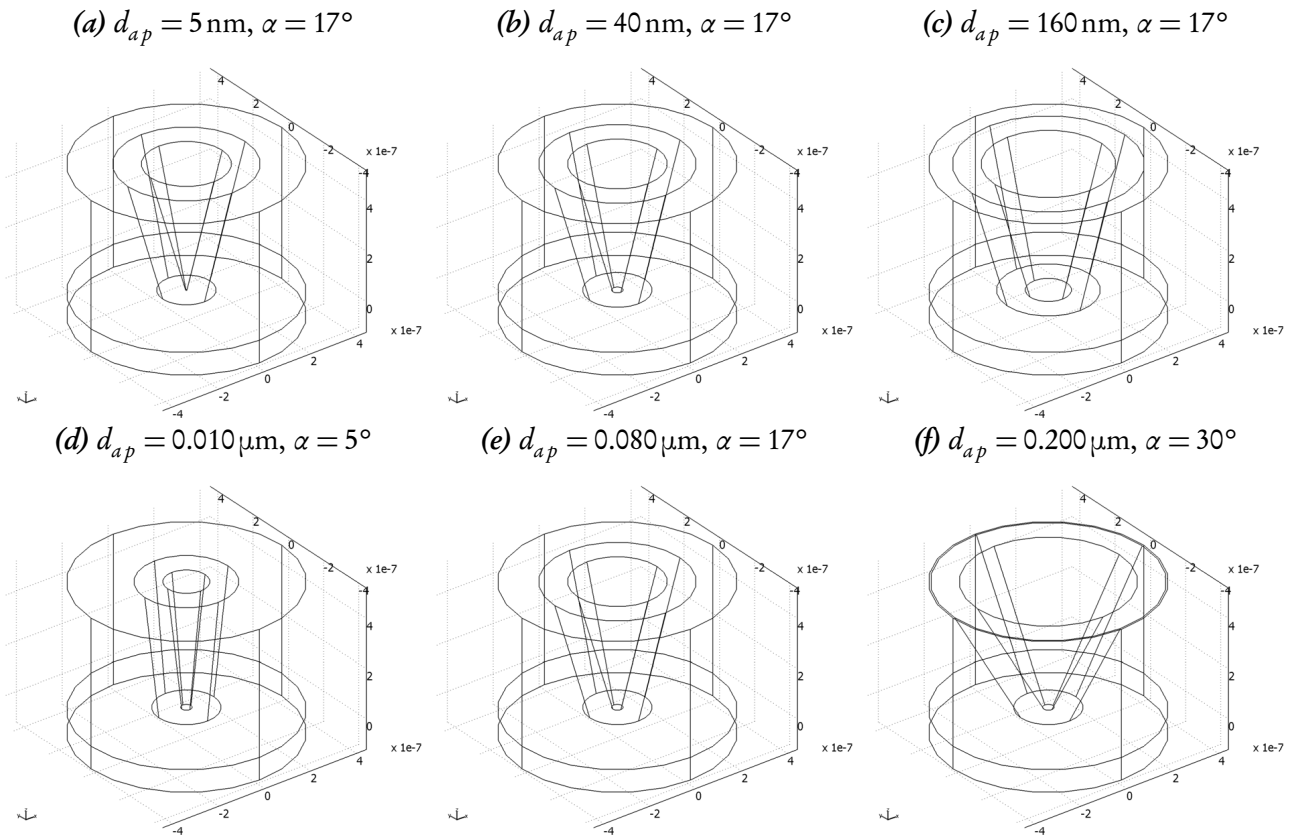


Abb. 8.15: Variation der Spitzengeometrie. .

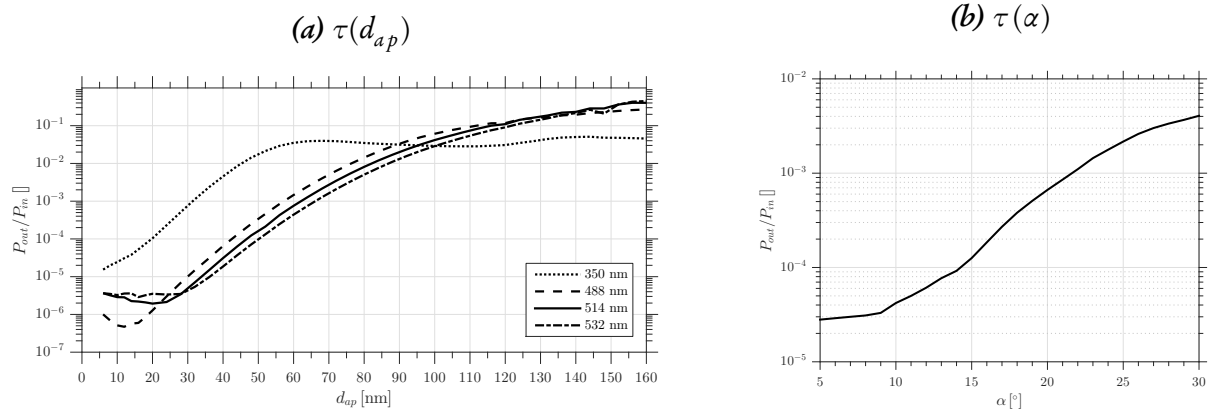


Abb. 8.16: Transmission  $\tau(d_{ap})$  und  $\tau(\alpha)$  durch eine SNOM-Aperturspitze.

### Variation der Wellenlänge

Die Ausdehnung des Bereichs mit evaneszenter Feldausbreitung ist von  $\lambda$ , das heißt von der der Wellenlänge des eingekoppelten Lichts abhängig. Daher ist auch die Transmission  $\tau$  durch die Spitze eine Funktion  $\tau(\lambda)$  der Lichtwellenlänge. Diese Abhängigkeit wird durch Simulationsrechnungen mit konstanter Geometrie und variabler Lichtwellenlänge näher untersucht. Die Geometrie der Faser besitzt einen Öffnungswinkel von  $\alpha = 17^\circ$  und einen Aperturdurchmesser von  $d_{ap} = 40 \text{ nm}$ . Die Wellenlänge des eingekoppelten Lichts wird im Bereich  $\lambda \in 300 \dots 800 \text{ nm}$  variiert.

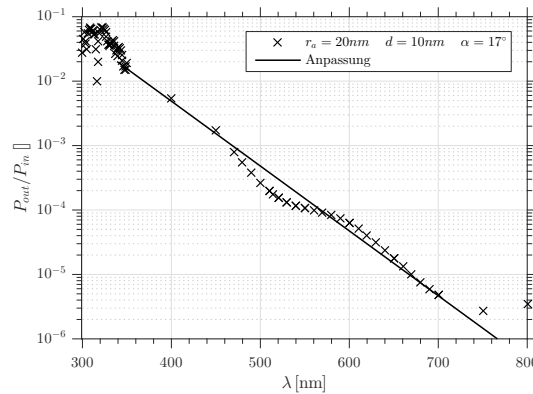


Abb. 8.17: Wellenlängenabhängige Transmission  $\tau(\lambda)$  einer Aperturspitze.

Die Transmission als Quotient der transmittierten Leistung zur eingekoppelten Leistung in Abhängigkeit der Lichtwellenlänge ist in Abb. 8.16(a) dargestellt. Sie nimmt exponentiell mit steigender Wellenlänge ab. Die berechnete Abnahme lässt sich durch eine monoexponentielle Funktion  $f(x) = a \cdot \exp(-b \cdot x)$  anpassen. Unter Verwendung des Levenberg-Marquardt-Algorithmus ergibt sich folgende Modellfunktion:

$$\tau(\lambda) = a \cdot \exp(-b \cdot \lambda) \quad (8.98)$$

mit  $a = 33.99 \pm 28.89$  und  $b = -2.318 \pm 0.499 \times 10^{-2} \text{ m}^{-1}$ . Die Anpassung der Modellfunktion an die Simulationsdaten hat ein statistisches Bestimmtheitsmaß von  $R^2 = 0.9959$ . Vergleicht man die im Experiment verwendeten Wellenlängen  $\lambda_{UV} = 350 \text{ nm}$  und  $\lambda_{VIS} = 532 \text{ nm}$  so unterscheidet sich das Transmissionsverhalten um ungefähr zwei Größenordnungen. Im Ultravioletten transmittiert die Spitze  $\tau(350 \text{ nm}) = 2 \times 10^{-2}$ . Im Sichtbaren  $\tau(532 \text{ nm}) = 1.4 \times 10^{-4}$ .

## 8.5 Fluoreszenz-SNOM an regelmäßigen Strukturen

Im in dieser Arbeit untersuchten Speicherkonzept (Abs. 2.4) werden regelmäßig angeordnete und dicht gepackte Nanostrukturen als Speicherzellen verwendet. Zur rechnergestützten Untersuchung der Abbildungseigenschaften dieser dicht gepackten, regelmäßigen und fluoreszierenden Nanostrukturen im optische Nahfeldmikroskop wurde ein FEM-Modell in COMSOL MULTIPHYSICS aufgebaut. In 2 Dimensionen wurde die Faserspitze mit Apertur und die Nanostruktur, beziehungsweise Nanostrukturen modelliert und berechnet.

Der berechnete Bereich ist  $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$  groß. Die Spitze besitzt einen Öffnungswinkel von  $\alpha = 17^\circ$  und einen Aperturdurchmesser von  $d_{ap} = 0.04 \mu\text{m}$ . Die Spitze ist  $0.2 \mu\text{m}$  dick mit Aluminium beschichtet. Die Spitze befindet sich in der Luft nahe über der Oberfläche des Quarzsubstrats. Der Abstand ist als Parameter im Bereich  $y_s \in 0.001 \dots 0.1 \mu\text{m}$  einstellbar. Die Nanostrukturen wurden als Rechtecke mit  $0.04 \mu\text{m} \times 0.05 \mu\text{m}$  an der Grenzschicht Glas zu Luft modelliert. Die Relativposition zur Spitze  $x_d$  ist parametrisiert. Mehrere Nanostrukturen besitzen einen Abstand Mitte zu Mitte von  $D = 0.1 \mu\text{m}$ . Dies entspricht einem Schnitt durch die kleinsten als reale Probe vorliegenden Nano-Dots mit einem

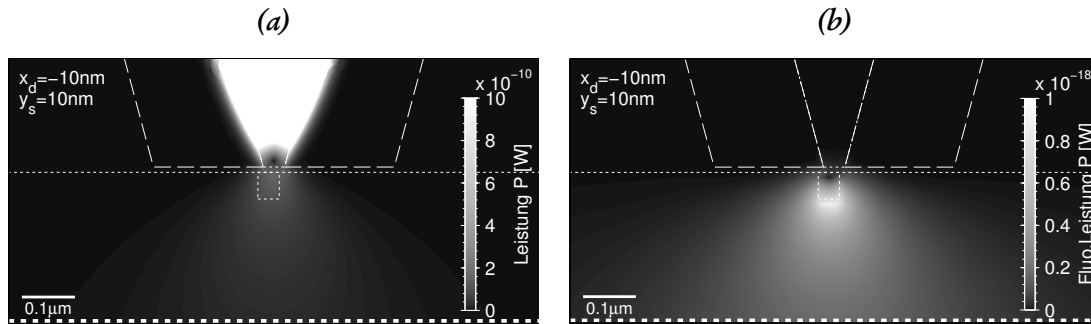


Abb. 8.18: Fluoreszenz einer einzelnen Nanostruktur. (a) zeigt die Leistungsverteilung des Anregungslichts mit  $\lambda_{exc} = 514$  nm. In (b) ist die von der Nanostruktur emittierte Fluoreszenz dargestellt ( $\lambda_{emm} = 620$  nm).

Durchmesser  $d = 0.040 \mu\text{m}$  und einer nominellen Tiefe von  $h = 0.05 \mu\text{m}$  (vgl. Tbl. 6.4). Die Struktur wird als homogen mit fluoreszierendem Material gefüllt angenommen. Als Fluorophor wird ein fiktives Fulgid angenommen, das bei  $\lambda_{emm} = 620$  nm Fluoreszenzlicht emittiert und eine Quantenausbeute von  $q = 0.1\%$  besitzt.

Die Anregung erfolgt mit sichtbarem, grünem Licht der Wellenlänge  $\lambda_{exc} = 514$  nm. Die in die Faser an der der Apertur abgewandten Seite eingekoppelte Leistung beträgt  $P_{exc} = 1 \mu\text{W}$ . Ausgewertet wird die mittlere Leistung des nach unten propagierenden Fluoreszenzlichts als

$$\bar{P}_F = \frac{1}{l} \cdot \int_l P(x_l) \cdot (dx) \quad (8.99)$$

mit  $l = 2 \mu\text{m}$  bei  $y_l = -0.3 \mu\text{m}$ , angedeutet durch die gestrichelte Linie in Abb. 8.21 unten.

Der parametrisierte Aufbau der Modellgeometrie ermöglicht Skript-gesteuerte Parameterstudien bezüglich der Relativposition  $x_d$  und dem Proben-Spitzen-Abstand  $y_s$ . Die Berechnung erfolgt zweistufig als gekoppelte Simulation. Im ersten Lösungsschritt wird die Feldverteilung des Anregungslichts im Simulationsbereich berechnet (Abb. 8.18(a)). Im zweiten Schritt ergibt sich die Verteilung des von der Nanostruktur in Abhängigkeit der im ersten Schritt berechneten Feldverteilung des Anregungslichts (Abb. 8.18(b)). Weitergehende Informationen zu gekoppelten Simulation von elektromagnetischen Wellen finden sich in [501]. Das Simulationsmodell besitzt 249 121 Netzelemente, beziehungsweise 1 751 864 Freiheitsgrade. Die Rechenzeit zur Lösung beträgt je Parametersatz ungefähr 4 min.

In den folgenden Abschnitten werden die Abbildungseigenschaften im Fluoreszenz-SNOM regelmäßiger Nanostrukturen untersucht. Das Auflösungsvermögen wird analysiert. Zum Abschluss wird das resultierende Signal für nachgebildete Speicherexperimente im Detail betrachtet.

### 8.5.1 Einzelne Struktur

Zur Analyse der Abbildung einer einzelnen fluoreszierende Nanostruktur dient das im vorhergehenden Abschnitt beschriebene Simulationsmodell. Die Verteilung Leistung des Anregungslichts und die berechnete Emission der Fluoreszenz ist in Abb. 8.18 abgebildet. Dargestellt ist jeweils ein  $1.0 \mu\text{m} \times 0.5 \mu\text{m}$  großer Ausschnitt des gesamten Berechnungsbereichs.

Untersucht wird die sich ergebende Strukturbreite und Amplitudenhöhe der Abbildung der Nanostruktur in Abhängigkeit des Abstands  $y_s$  der Spitze zur Probenoberfläche. Die sich ergebende Verteilung der Leistung ist in Abb. 8.20 für ausgewählte Parameterkombinationen dargestellt.

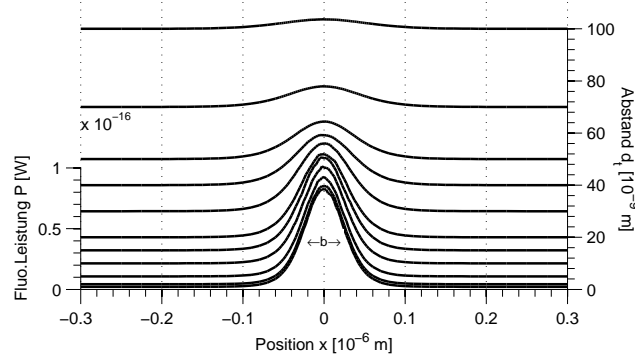


Abb. 8.19: Abstandsabhängigkeit der Abbildung einer einzelnen Nanostruktur im Fluoreszenz-SNOM.

Bei fest eingestelltem Parameter  $y_s$  wird die Relativposition  $x_d$  verändert und das Modell berechnet. Die Parameter-Bereiche betragen  $x_d \in -0.3 \dots 0.3 \mu\text{m}$  und  $y_s \in 0.001 \dots 0.100 \mu\text{m}$ . Abb. 8.19 zeigt die sich ergebende mittlere Leistung der Fluoreszenz in Abhängigkeit der Relativposition  $x_d$  und des Abstands zur Probe  $y_s$ . Je Abstandswert wurden 161-Punkte für  $x_s$  berechnet. Die Breite des Bilds der Nanostruktur nimmt mit wachsendem  $y_s$  zu. Die Amplitude der mittleren Leistung  $P_F$  nimmt hingegen ab.

Erklärt werden kann dieses Verhalten durch die Divergenz des Anregungslichts nach Transmission durch die Apertur. Die fluoreszierende Nanostruktur absorbiert die höchste Leistungsdichte bei minimalem Abstand  $y_s$  von Spitze zur Probe und bei direkt übereinander liegender Apertur und Struktur, d.h.  $x_d = 0.0 \mu\text{m}$ .

Die Zunahme der Breite des Bilds ist linear. Dargestellt ist dies in Abb. 8.21(a) Für die Halbwertsbreite ergibt sich

$$b_{FWHM}(y_d) = c \cdot y_d + d \quad (8.100)$$

mit  $c = 6.72 \times 10^{-4}$  und  $d = 0.0535 \mu\text{m}$ . Der Offset  $d$  entspricht der optischen Apertur der Spitze, das heißt der geometrischen Apertur zuzüglich der Eindringtiefe des Lichts in die Deckschicht. Der Divergenzparameter  $c$  ist proportional zum doppelten Spitzenöffnungswinkel.

Die Abnahme der emittierten Leistung verhält sich wie in Abb. 8.21(b) für größere Abstände exponentiell. Es gilt

$$P(y_d) = a \cdot \exp(b \cdot y_d) + c \quad (8.101)$$

mit  $a = 1.29 \times 10^{-16} \text{ W}$ ,  $b = -2.96 \times 10^{-5} \mu\text{m}^{-1}$  und  $c = 1.53 \times 10^{-18} \text{ W}$ . Die Abflachung für kleine  $y_d$  ist durch die räumliche Ausdehnung der Nanostruktur erklärbar. Die Formähnlichkeit der Abbildung zu einer Gauss-Kurve in Abb. 8.19 erklärt die exponentielle Abnahme.

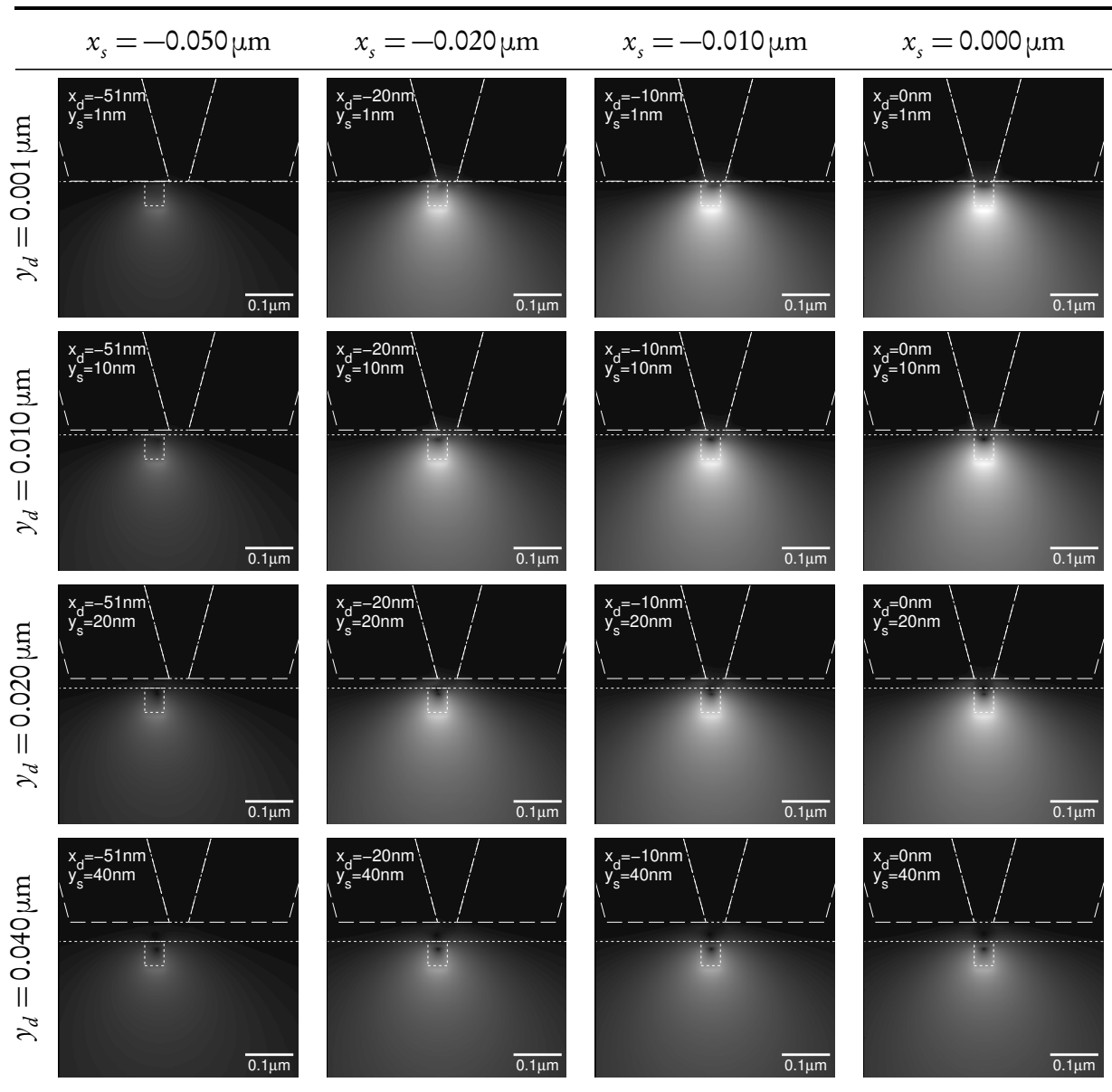


Abb. 8.20: Durch Beleuchtung mit einer SNOM-Aperturspitze angeregte Fluoreszenz einer einzelnen Nanostruktur. Variation der des Abstands  $d_i$  der Apertur zur Nanostruktur in Abhängigkeit der Position  $x$ .

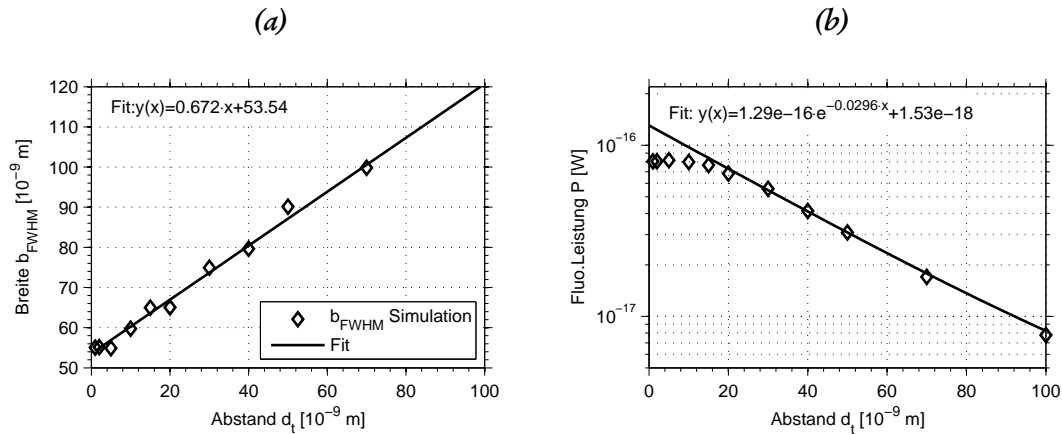


Abb. 8.21: Abstandsabhängigkeit der Breite und der Amplitude einer einzelnen Nanostruktur im Fluoreszenz-SNOM.

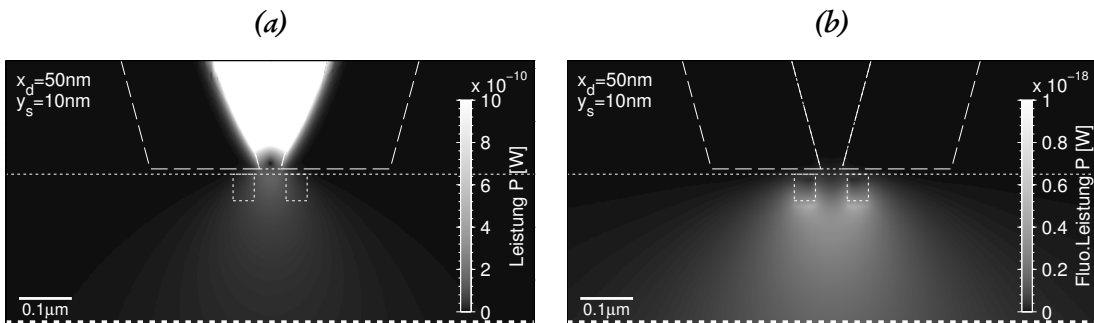


Abb. 8.22: Fluoreszenz zweier benachbarter Nanostrukturen. (a) Leistungsverteilung der Anregung mit  $\lambda_{exc} = 514$  nm. (b) Emittierte Fluoreszenz bei  $\lambda_{emm} = 620$  nm.

## 8.5.2 Auflösung einer Doppelstruktur

Im Folgenden werden die optischen Abbildungseigenschaften zweier nahe beieinander liegender fluoreszierender Nanostrukturen mit SNOM-Anregung betrachtet. Insbesondere wird der Einfluss des Abstands zwischen der Apertur der SNOM-Sonde und der Probe auf die Unterscheidbarkeit und Anregung der einzelnen Nanostrukturen untersucht.

Das der Simulationsrechnung zu Grunde liegende FEM-Modell ist in Abb. 8.22 dargestellt. Die Nanostrukturen sind  $d = 0.040 \mu\text{m}$  breit,  $h = 0.050 \mu\text{m}$  tief und ihr Mittenabstand beträgt  $D = 0.100 \mu\text{m}$ . Je Spitzen-Proben-Abstand  $y_s$  wird die Relativeposition der Apertur zur Nanostruktur  $x_d$  Punkten gerastert. Es werden 151 Punkte äquidistant über den Bereich von  $x_d \in -0.2 \dots 0.1 \mu\text{m}$  berechnet. Der Abstand zweier Rasterpunkte beträgt somit  $\Delta x = 0.002 \mu\text{m}$ .

Aufgrund des Mittenabstands  $D$  und der Breite  $b$  der Nanostrukturen ist der Freiraum zwischen den Strukturen  $D_F = 0.060 \mu\text{m}$  breit. Dies ist größer als der Aperturdurchmesser der Nahfeldsonde. Aufgrund der nicht zu vernachlässigenden Tiefe  $h$  regt das Feld der SNOM-Spitze teilweise beide Strukturen an (Abb. 8.22(a)). Insbesondere gilt dies, wenn sich die Spitze zwischen beiden befindet, das heißt wenn  $x_s \in -0.1 \dots 0.0 \mu\text{m}$  gilt. Die detektierte Fluoreszenz ist also Summe aus der Emissionen jeder Nanostruktur. Das überlagerte Signal ist in Abb. 8.23 dargestellt. Für kleine Abstände  $y_d \leq 0.030 \mu\text{m}$  sind im Linienschnitt in (Abb. 8.23(a)) die Signalbeiträge beider Nanostrukturen als Überhöhungen

deutlich zu erkennen. Für größere Abstände  $\gamma_d \geq 0.060 \mu\text{m}$  überlagern sich die Komponenten so, dass keine Unterscheidung der Strukturen mehr möglich ist.

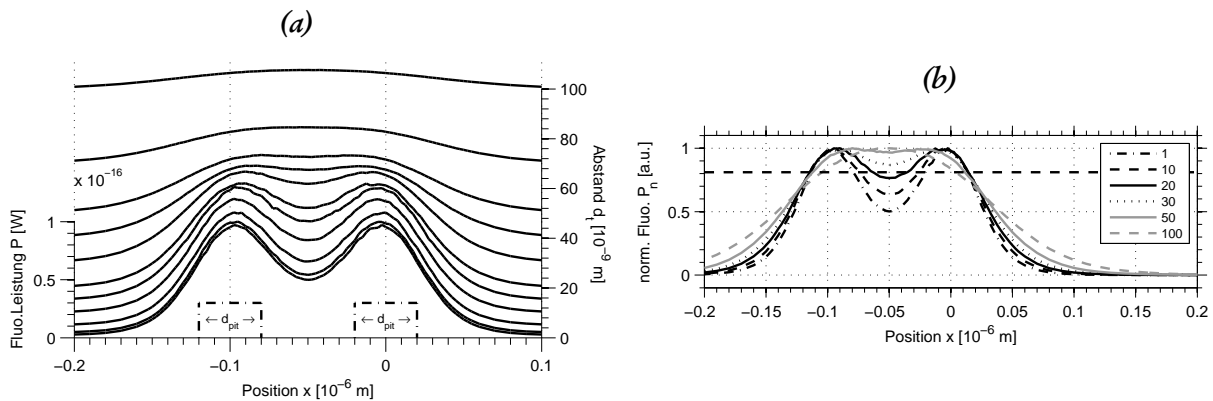


Abb. 8.23: Abstandsabhängige Abbildung zweier Nanostrukturen im Fluoreszenz-SNOM.

Als Kriterium für die Unterscheidbarkeit von Signalen wird häufig an das Rayleigh-Kriterium angelehnt (vgl. Abs. 3.1). Signale gelten als unterscheidbar, wenn sich die Amplitude zwischen den Überhöhungen auf unter 81 % absinkt. In Abb. 8.23(b) werden die auf 1 normierten Linienschnitte je Abstand  $\gamma_d$  von Spitze und Probe miteinander verglichen. Die Grenze der sicheren Unterscheidbarkeit ist als waagrechte gestrichelte Linie eingezeichnet. Die Auswertung zeigt, dass die Nanostrukturen für Spitze-Probe-Abstände  $\gamma_d \leq 0.020 \mu\text{m}$  sicher unterscheidbar sind.

### 8.5.3 Mehrfachstruktur

Im vorhergehenden Abschnitt wird die Überlagerung der emittierten Fluoreszenz zweier benachbarter Nanostrukturen erläutert und die Abhängigkeit der Trennschärfe vom Abstand der Spitze zur Probe untersucht. Basierend auf diesen Analysen ist der nächste logische Schritt, der hin zu regelmäßig verteilten Nanostrukturen. Im  $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$  messenden Berechnungsfeld wurden insgesamt 10 regelmäßig verteilte Nanostrukturen an der Grenzschicht zwischen Glas und Luft modelliert (vgl. Abs. 8.5). Der relevante Ausschnitt der untersuchten Geometrie ist in Abb. 8.25 dargestellt. Die Apertur der Sonden Spitze befindet sich in festem Abstand  $\gamma_s = 10 \text{ nm}$  oberhalb der Probe.

Zur Nachbildung der Rasterbewegung im Rastersondenmikroskop wird die Relativposition  $x_d$  zwischen der Spitze und den Nanostrukturen schrittweise verändert. Mit 401 Punkten wird der Bereich von  $x_d \in [-0.4 \dots 0.4 \mu\text{m}]$  mit gerastert, das heißt es ergibt sich eine Auflösung von  $\Delta x_d = 2 \times 10^{-3} \mu\text{m}$ . Je Punkt wird die Berechnung durchgeführt und die emittierte Fluoreszenz aufsummiert. Die Rasterung, Berechnung und Analyse erfolgt durch ein Skript automatisch.

Abb. 8.25(a) zeigt die Transmission des Anregungslichts ( $\lambda_e = 514 \text{ nm}$ ) durch die Apertur der SNOM-Sonde. In (b) ist die Leistungsverteilung des emittierten Fluoreszenzlichts ( $\lambda_f = 620 \text{ nm}$ ) dargestellt. Es werden zwei Nanostrukturen gleichzeitig angeregt. Die emittierten Signale überlagern sich somit. Die Verteilung des emittierten Lichts ist für ausgewählte Positionen in Abb. 8.26 dargestellt.

Es ergibt sich der in Abb. 8.27 dargestellte Verlauf der summierten Leistung des Fluoreszenzlichts  $P_f$  in

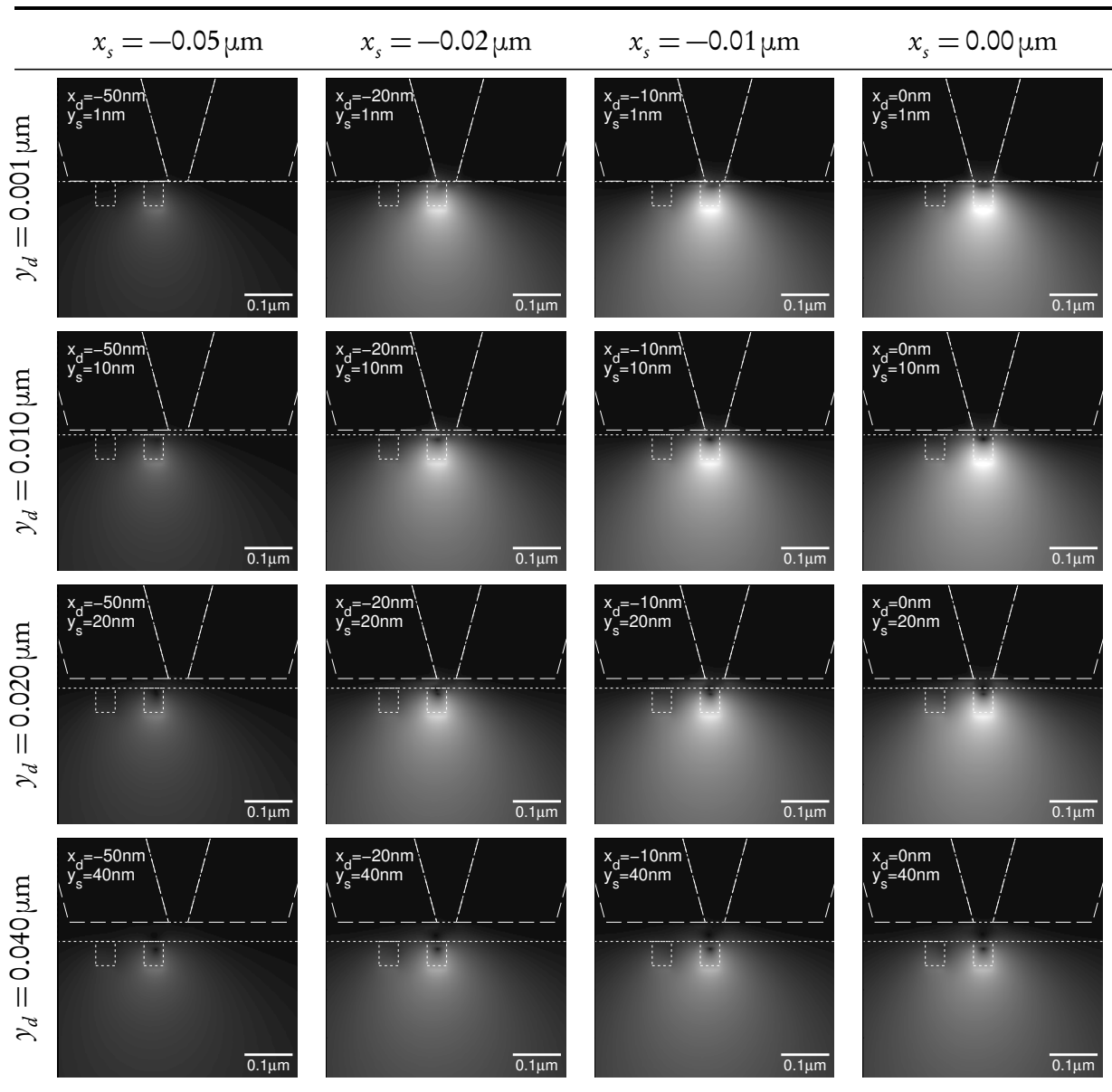


Abb. 8.24: Fluoreszenz zweier benachbarter Nanostrukturen. Variation der Position der Nanostrukturen ( $x$ ) und des Abstands der Apertur zur Probe ( $y$ ).



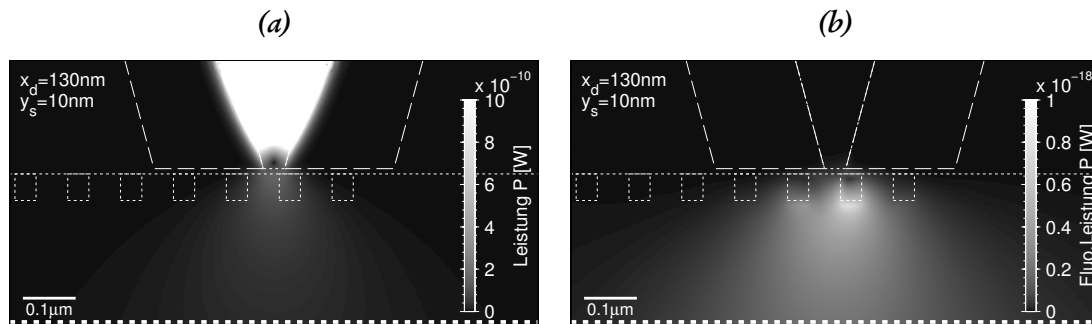


Abb. 8.25: Abbildung mehrerer Nanostrukturen. (a) Leistungsverteilung des Anregungslichts mit  $\lambda_e = 514$  nm. (b) emittierte Fluoreszenz mit  $\lambda_f = 620$  nm.

Abhängigkeit von der Rasterposition  $x_d$ . Für  $x_d \geq 0.1 \mu\text{m}$  findet keine Wechselwirkung zwischen Anregungslicht und den Nanostrukturen statt. Im Bereich zwischen  $0.1 \mu\text{m}$  und  $0.0 \mu\text{m}$  wird lediglich die äußerste rechte Nanostruktur angeregt. Es ergibt sich ein Fluoreszenzmaximum bei  $x_d = 0 \mu\text{m}$ , da sich die Apertur direkt über der Nanostruktur befindet. Bei weiter reduziertem  $x_d$  setzt die Anregung der zweiten Nanostruktur von rechts zusätzlich mit ein. Die Emissionen addieren sich. Ab  $x_d \approx -0.5 \mu\text{m}$  ist die Überlagerung vollständig. Die Emissionen addieren zu Maxima an den Positionen der Nanostrukturen, die von ihrer Amplitude das Maximum der ersten Nanostruktur übertreffen.

Es sind somit zwei Situationen unterscheidbar und zu berücksichtigen. Zum Einen liefern Nanostrukturen am Rand der regelmäßigen Verteilung bei Anregung ein Fluoreszenzsignal, das in der Amplitude der einer einzelnen Struktur aus Abs. 8.5.1 entspricht. Zum Anderen addieren sich innerhalb des regelmäßigen Bereichs die emittierte Fluoreszenz der Struktur mit der Emission der benachbarten Strukturen rechts und links. Es ergeben sich so höhere Fluoreszenzmaxima am Ort der jeweiligen Nanostruktur. Übertragen auf eine räumliche Anordnung der fluoreszierenden Nanostrukturen sind somit alle benachbarten Nanostrukturen zu betrachten. Dies gilt insbesondere für Objekte mit einer Strukturhöhe  $h$  die nicht zu vernachlässigen ist, das heißt wenn die Ausdehnung  $D$ , der Strukturabstand  $d$  und  $h$  in der selben Größenordnung liegen. Dies ist für die in dieser Arbeit untersuchten realen Proben mit Fulgid-Dots der Fall.

#### 8.5.4 Information in Mehrfachstrukturen

Der vorliegenden Arbeit liegt ein Konzept für ein hochdichtes optisches Speichermedium zugrunde (Abs. 2.4). In einzelnen regelmäßig angeordneten, dicht gepackten Nanostrukturen sollen Informationen gespeichert werden. Die Strukturen nehmen hierbei die digitalen Zustände ① = Emission von Fluoreszenz beziehungsweise ② = keine Fluoreszenz an. Aufgrund der in den vorhergehenden Kapiteln ausgearbeiteten Konsequenzen für die Abbildung von regelmäßigen Nanostrukturen, insbesondere aufgrund der Überlagerung der Emission der Fluoreszenzsignale wird in diesem Kapitel das Speicherkonzept im Simulationsmodell nachgestellt.

Das in Abs. 8.5.3 beschriebene Simulationsmodell wurde um 10 Nanostrukturen erweitert, um die Situation innerhalb eines Speicherbereichs nachzustellen. Das Modell wurde so parametrisiert, dass die einzelnen Nanostrukturen individuell in einen fluoreszierenden und einem nicht fluoreszierenden Zu-

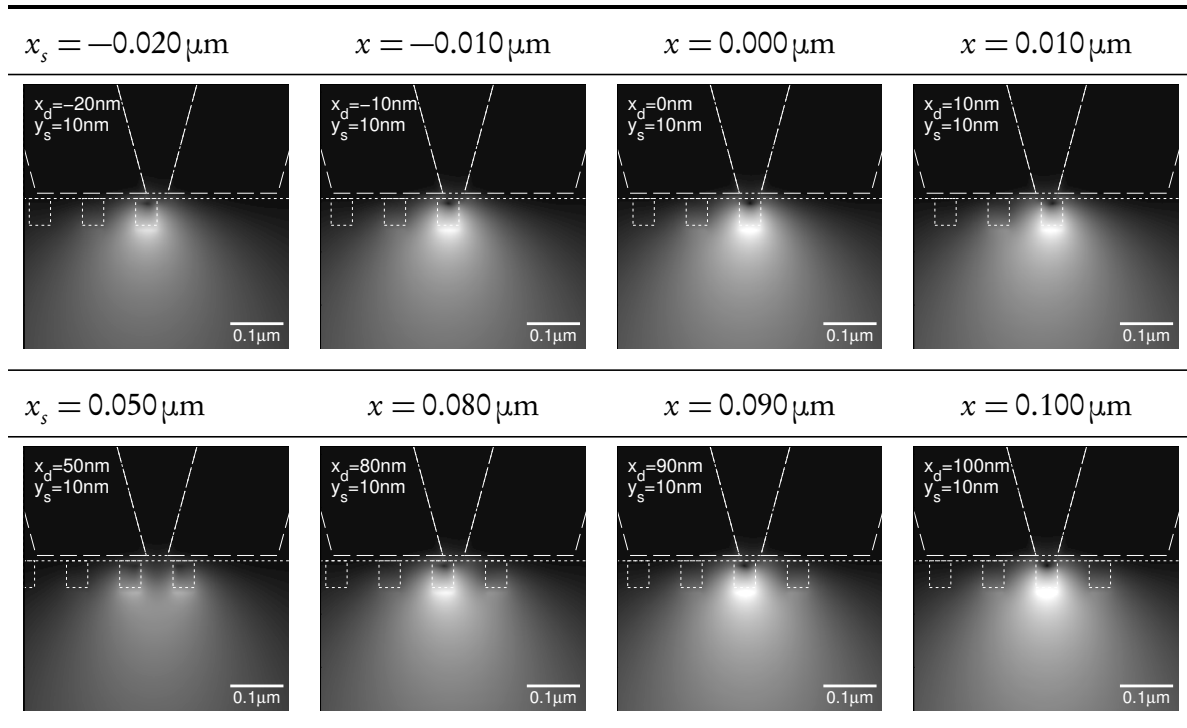


Abb. 8.26: Fluoreszenz mehrerer Nanostrukturen. Variation der Position der Nanostrukturen ( $x$ ). Der Abstand der Spitze ist konstant bei  $y = 10 \mu\text{m}$ .

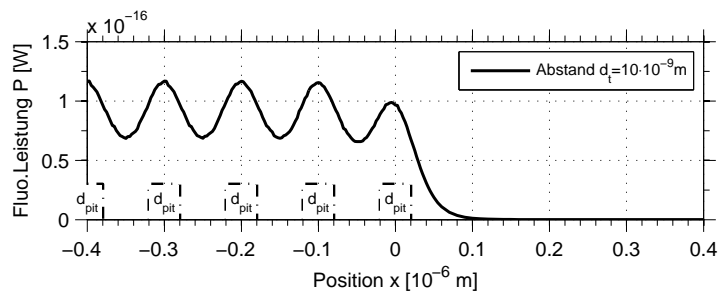


Abb. 8.27: Summierte Leistung des Fluoreszenzlichts  $P_f$  in Abhängigkeit von der Rasterposition  $x_d$ .

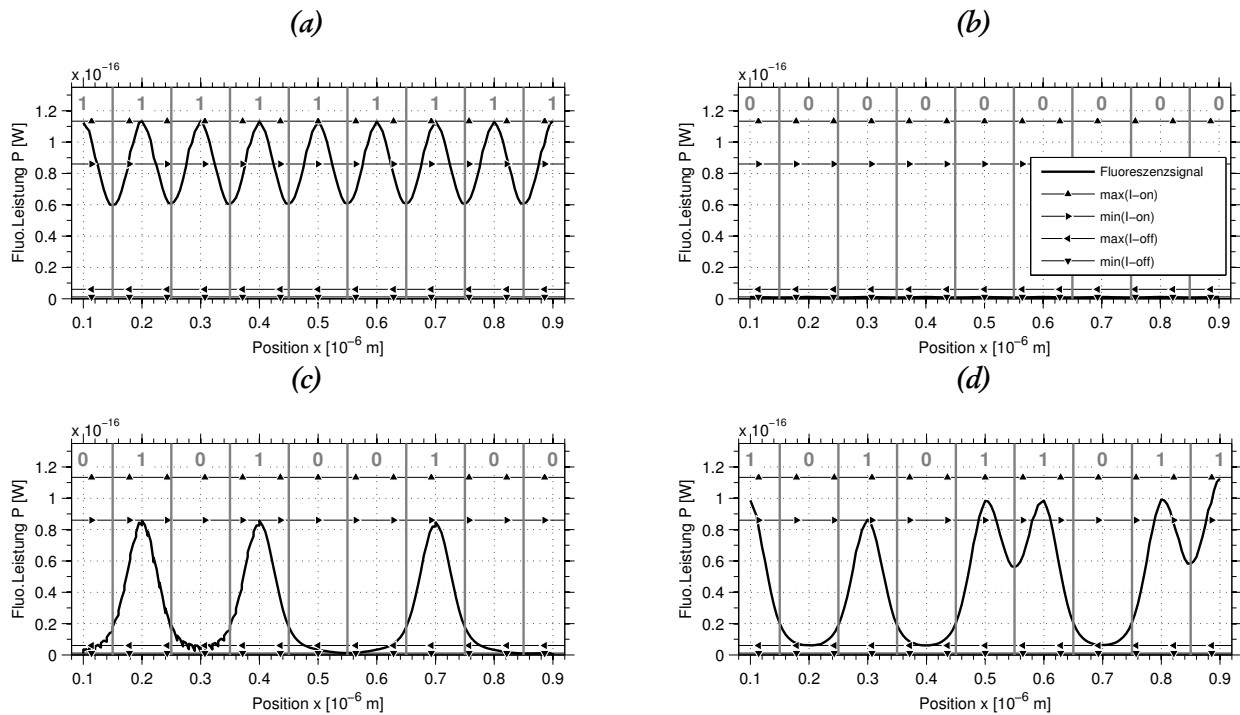


Abb. 8.28: Informationsspeicherung in regelmäßigen Nanostrukturen. Emittierte Fluoreszenz bei Anregung mit einer SNOM-Spitze. 9 Speicherzellen in verschiedenen Konfigurationen.

stand konfiguriert werden können um die Speicherung einzelner Datenbits in den regelmäßigen Nanostrukturen nachzubilden.

Abb. 8.28 zeigt das Berechnungsergebnis für verschiedene Konfigurationen. In (a) und (b) ist der Verlauf der emittierten Fluoreszenzleistung  $P_f$  für die Speicherzustände ① und ② dargestellt. In (c) und (d) wurden komplexere Speichermuster zugrundegelegt. Die horizontalen Linien in Abb. 8.28 markieren jeweils die maximalen Intensitätspegel wenn alle Nanostrukturen im Umfeld ① sind ( $\blacktriangle$ ), lediglich eine einzelne Struktur ① ist ( $\rightarrow$ ), eine ② ist ( $\leftarrow$ ) beziehungsweise alle ② sind ( $\blacktriangledown$ ).

Im folgenden werden die vier Fälle analysiert:

- Alle Nanostrukturen befinden sich im fluoreszierenden Zustand ①. Es ergeben sich die Bilder der Strukturen als Fluoreszenzmaxima. Diese setzen sich aus der emittierten Fluoreszenz benachbarter Strukturen analog zu Abs. 8.5.3 zusammen. Es wird die mit  $\blacktriangle$  gekennzeichnete maximale Signalamplitude erreicht.
- Alle Nanostrukturen befinden sich im nicht fluoreszierenden Zustand ②. Es wird definitionsgemäß keine Fluoreszenz emittiert. Die ist die Gegenprobe zum Fall (a). Erreicht wird der minimale Signalpegel ( $\blacktriangledown$ ).
- In den Nanostrukturen ist von links nach rechts die Sequenz ② ① ② ① ② ② ① ② ② eingespeichert. Die Sequenz enthält isolierte Bits im ①-Zustand. Das Signal erreicht den Pegel ( $\rightarrow$ ) einer einzelnen fluoreszierenden Nanostruktur analog Abs. 8.5.1. Bei einzelnen isolierten ②-Bits sinkt der Signalpegel nicht vollständig auf 0 ab ( $\blacktriangledown$ ). Aufgrund

der überlagerten Anregung der benachbarten Strukturen ergibt sich so ein auf  $\leftarrow$  abgesunkene Fluoreszenzemission. Sind zwei aufeinander folgende Bits  $\textcircled{0}$  so wird der Minimalpegel erreicht.

- (d) Es ist die  $\textcircled{1} \textcircled{0} \textcircled{1} \textcircled{0} \textcircled{1} \textcircled{1} \textcircled{0} \textcircled{1} \textcircled{1}$  eingespeichert. Dies ist die Inverse der Sequenz in (c). Sie enthält einzelne isolierte  $\textcircled{0}$ -Bits, sowie aufeinander folgende  $\textcircled{1}$ -Bits. Die Überlagerung der Emissionen ergibt einen mittleren Pegel zwischen  $\rightarrow$  und  $\leftarrow$ . Der Maximalpegel wird jedoch nicht erreicht.

Die Simulationsergebnisse zeigen, dass die Detektion der einzelnen Zustände der Speicherzellen prinzipiell möglich ist. Der Schaltkontrast zwischen den Zuständen  $\textcircled{0}$  und  $\textcircled{1}$  ist aufgrund der Signalüberlagerung abhängig vom Zustand benachbarter Speicherzellen. Dieser Effekt muss bei der Festlegung von Schwellwerten zur Diskriminierung der Speicherzustände berücksichtigt werden. Diese liegen für eine mit Aluminium beschichtete Glasfaser Spitze mit einer Apertur von  $d_{ap} = 40 \times 10^{-3} \mu\text{m}$  bei  $\leq 7\%$  des Maximalsignals für den Schaltzustand  $\textcircled{0}$  und  $\geq 86\%$  für den Schaltzustand  $\textcircled{1}$ . Weitere Randbedingungen hierfür sind: die Anregung mit grünem Licht bei  $\lambda_e = 514 \text{ nm}$ , Strukturen im Durchmesser von  $d = 40 \times 10^{-3} \mu\text{m}$  und einer Tiefe von  $h = 50 \times 10^{-3} \mu\text{m}$  sowie einem Mittenabstand von  $D = 100 \times 10^{-3} \mu\text{m}$ .

Die Ursache für die Überlagerung der Signale liegt in der Strukturhöhe  $h$  der einzelnen Speicherzellen. Flachere Nanostrukturen liefern geringere Überlagerungen und daher einen besser definierten Kontrast der Signale. Weiter tritt die Überlagerung nicht nur beim Lesevorgang auf, sondern ist ebenfalls beim Schreiben der Information vorhanden und muss entsprechend berücksichtigt werden.

## 8.6 Nano-Diamant als SNOM-Sonde

Als alternative SNOM-Sonde wurde die Funktion eines Nano-Diamanten mit Stickstoff-Fehlstellen als lokalisierte Lichtquelle untersucht. Im Gegensatz zur konventionellen Glasfaser-Apertur-Spitze mit lokaler Transmission von Licht durch die Apertur erzeugt die lokale Fluoreszenzemission des Nano-Diamanten bei externer Anregung die punktuelle Beleuchtung der Probe.

Im kommerziellen Rasterkraft-Mikroskop<sup>16</sup> wurde an eine AFM-Spitze ein Nano-Diamant mit mehreren NV-Defektstellen (vgl. Abs. 8.1.4 und 8.1.4) angeklebt. Der Befestigungsprozess wird im folgenden erklärt:

1. *Klebstoff an der AFM-Spitze anbringen:* Hierzu wurde ein kleines Tröpfchen UV härtendem Klebstoff<sup>17</sup> auf einen Probenträger aufgebracht. Der Messbereich des AFM wird so gewählt, dass sich das Tröpfchen im Messbereich befindet. Der Bereich wird im Tapping-Modus<sup>18</sup> vermessen. Durch ein dauerhaftes Absinken der Resonanzfrequenz kann die Aufnahme von Klebstoffmolekülen durch die AFM-Spitze detektiert werden.

<sup>16</sup>ASYLUM RESEARCH – MFP-3d mit der Eigenbau-Erweiterung als Konfokales Mikroskop.

<sup>17</sup>Loctite 3491 - UV-härtender transparenter Acrylat-Klebstoff für Glas, Kunststoff, Metall und Keramik.

<sup>18</sup>Tapping: Resonant schwingender Cantilever in z-Richtung.

2. *Nanodiamant anbringen:* Als Vorbereitung wird auf einem weiteren Probenträger ein Tropfen von in Wasser gelösten Nanodiamanten eingetrocknet. Der Probenträger wird in das Rasterkraft-Mikroskop eingebaut und Konfokal vermessen. Die Positionen der Nano-Diamanten sind somit im Rahmen der konfokalen Auflösung bekannt. Im AFM-Modus wird eine solche Position dann bei gleichzeitiger Detektion des konfokal-Signals vermessen. In dem Moment, an dem sich die Amplitude der nachgewiesenen Fluoreszenz nicht mehr abhängig von der Messposition ändert, wurde von dem an der AFM-Spitze haftenden Klebstoff ein Nano-Diamant eingesammelt.
3. *Aushärten durch UV-Licht:* Der Kontakt der Spitze zur Probe wird getrennt um die fragile Befestigung des Nano-Diamanten dauerhaft sicherzustellen. Durch Beleuchtung mit kurzwelligem UV-Licht vernetzt das Polymer im Klebstoff und bindet den Nano-Diamanten fest an die AFM-Spitze.

Im Bereich der AFM-Spitze wurde nach diesem Prozess ein Nano-Diamant befestigt. Die exakte Position des Diamanten ist in diesem Prozess nicht eindeutig und eher zufällig. Die so präparierte Spitze soll in weiteren Versuchen als optische Sonde eingesetzt werden.

### 8.6.1 Messung

Vermessen wurde eine Probe mit auf Glas aufgedampften Gold-Strukturen. Als Sonde wurde eine ebenfalls mit Gold beschichtete AFM-Spitze aus Silizium mit angeklebtem Nano-Diamant verwendet (Spitzenradius  $r_{tip} = 0.016 \mu\text{m}$ , Spitzenöffnungshalbwinkel  $\alpha_{tip} = 15^\circ$ . Die Spitze wurde so positioniert, dass sie sich im Fokus der konfokalen Beleuchtung befindet. Die optische Anregung erfolgt mit  $\lambda_{exc} = 532 \text{ nm}$  bei einer Leistung von  $P_{exc} = 1 \mu\text{W}$ . Detektiert wird die Fluoreszenzemission des Nano-Diamanten mit einem Langpassfilter ab  $\lambda_{fl} \geq 650 \text{ nm}$ <sup>19</sup>. In Abb. 8.29 sind die Topographie und das optische Bild dargestellt. Der Ausschnitt umfasst eine Fläche von  $1.249 \mu\text{m} \times 1.249 \mu\text{m}$  und wurde mit  $512 \times 512$  Messpunkten gerastert.

In Abb. 8.30 sind die in Abs. 8.6.1 eingezeichneten Schnittlinien dargestellt. In der Gegenüberstellung von Topographie und optischem Signal ist die sehr hohe optische Auflösung deutlich erkennbar. Das Fluoreszenzsignal fällt innerhalb weniger Nanometer um ungefähr das 1.5fache an. Zur Bestimmung der optischen Auflösung wird das Rayleigh-Kriterium angewendet. Zwei Punkte gelten daher als unterschiedlich, wenn sich die Amplitude des Messsignals um  $1/e$  unterscheidet.

Das Histogramm der auftretenden Flankensteilheiten des optischen Signals am Gold-Cluster für jede Schnittlinie durch  $P(0.5 \mu\text{m}|y_s)$  mit  $y_s \in 0.3 \dots 0.6 \mu\text{m}$  in zeigt Abb. 8.31. Die Schrittweite  $\Delta y_s = 2.4 \times 10^{-3} \mu\text{m}$  und die Aufteilung der Histogramm-Fenster entspricht dem Zeilenabstand des Messrasters. Die Häufung der Werte bei  $\Delta x = 7.3 \times 10^{-3} \mu\text{m}$  entspricht dem optischen Auflösungsvermögen.

Die Defektstellen des Nano-Diamanten bilden einen lokalen Emitter. Die AFM-Spitze und der lokale Emitter bilden zusammen eine hochauflösende SNOM-Sonde. Die optische Ausdehnung des Emitters ist somit  $d_{NanoEmitter} = 7.3 \pm 1.2 \times 10^{-3} \mu\text{m}$ . Abmessungen in dieser Größenordnung sind für lokale Emitter aus der Literatur bekannt [175, 502–505].

<sup>19</sup>OMEGA OPTICAL - dielektrischer Langpassfilter AELP650

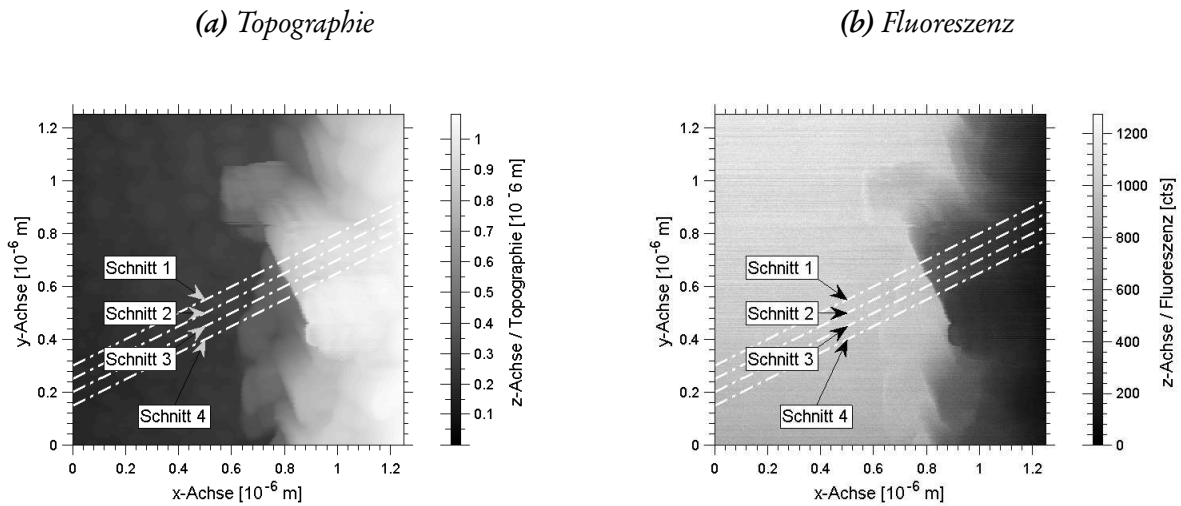


Abb. 8.29: Topographie und Fluoreszenz-Bild eines Gold-Clusters auf Glas. Der Ausschnitt zeigt  $1.249 \times 1.249 \mu\text{m}^2$  der Probe. Als Sonde dient eine AFM-Spitze mit Nano-Diamant.

## 8.6.2 Simulation

Zur Untersuchung der optischen Wechselwirkung eines Nano-Diamanten mit einem Gold-Partikel wurde eine FEM-Simulation durchgeführt.

### Modell

Die in der Messung (Abs. 8.6.1) vorliegende Situation wurde im Simulationsmodell nachgebildet. Da die Anregung des Systems bei der Messung mit linear polarisiertem Licht erfolgte, ist eine Reduktion des Modells in eine Ebene (2D) statthaft. Die an der Messung beteiligten Elemente wurden geometrisch wie folgt modelliert:

- *Silizium-Spitze*: Diese wird im Modell von einem Dreieck mit halbem Öffnungswinkel  $\alpha = 20^\circ$  repräsentiert. Die Spitze weist in negative x-Richtung und ist kreisförmig abgerundet (Abb. 8.32(a)). Der Spitzenradius beträgt  $r_{Si} = 6 \times 10^{-3} \mu\text{m}$ . Die Gold-Beschichtung der AFM-Spitze wird von einem  $d = 10 \times 10^{-3} \mu\text{m}$  breiten Band um die Silizium-Spitze modelliert. Der Spitzenradius der gesamten Struktur beträgt  $r_{Tip} = 16 \times 10^{-3} \mu\text{m}$  und entspricht dem Datenblatt der realen AFM-Sonde. Die Spitze befindet sich im Modell in an der Koordinate  $P_{tip} = (x_{Cluster} | 0 \mu\text{m})$ . Die x-Koordinate berechnet sich in Abhängigkeit zur Position  $Y_p$  des Gold-Clusters, so dass die Spitzenstruktur Kontakt mit dem Cluster hat bzw. der Minimalwert von  $x_{Tip} = 0 \mu\text{m}$  angenommen wird. Dies entspricht dem Kontakt mit dem Trägersubstrat.
- *Nano-Diamant*: Die Modellierung erfolgt durch einen Kreis mit dem Durchmesser  $\emptyset = 4 \times 10^{-3} \mu\text{m}$ . Dieser hat Kontakt zur Spitzenstruktur. Der Mittelpunkt ist von der Sondenspitze in x-Richtung um  $\Delta x = 10 \times 10^{-3} \mu\text{m}$  und in y-Richtung um  $\Delta y = 18 \times 10^{-3} \mu\text{m}$  versetzt (Abb. 8.32(b)). Der Kreis stellt in der Simulation den eigentlichen Nano-Emitter dar, der in der Messung durch die NV-Defektstellen gebildet wird.

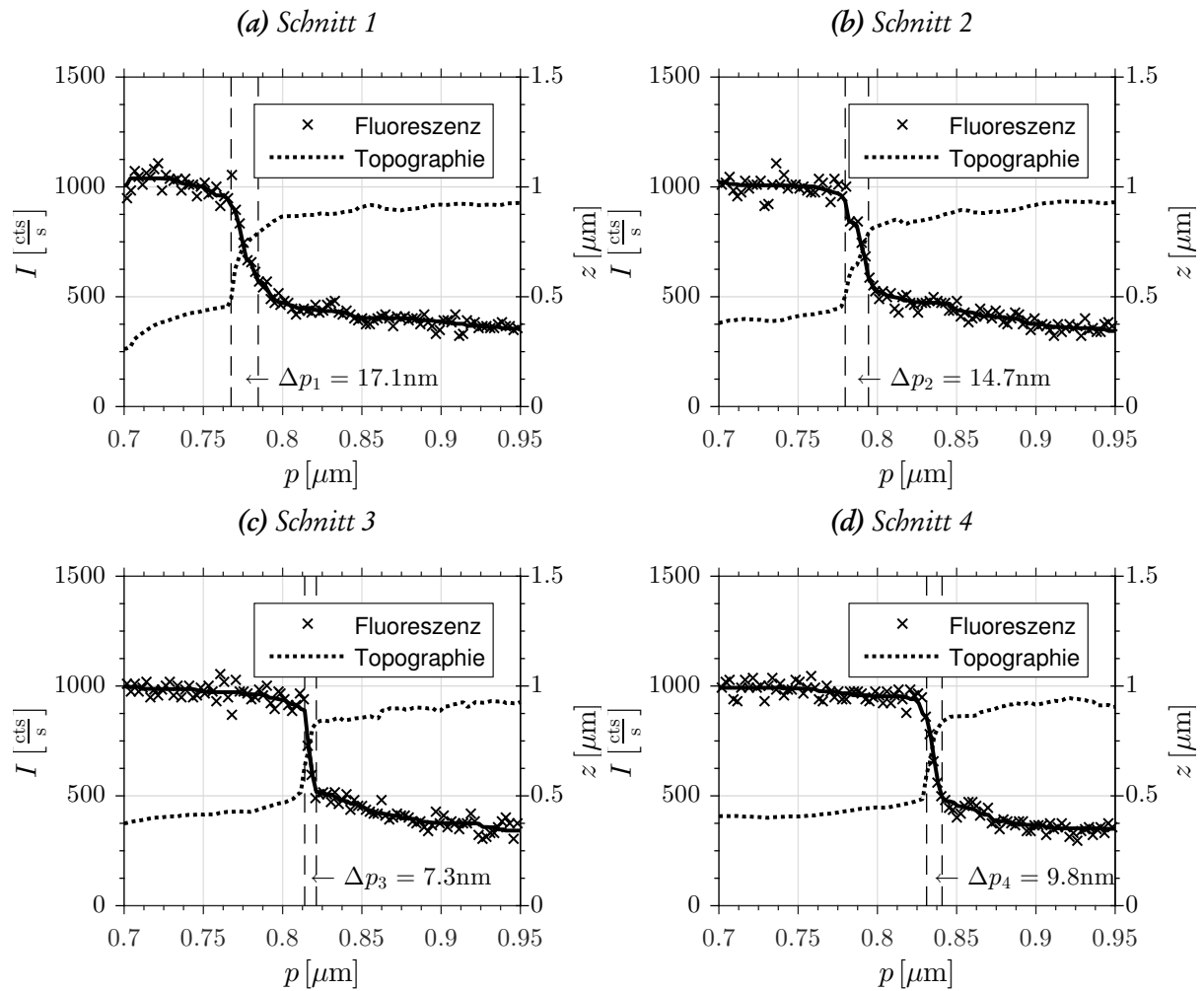


Abb. 8.30: Schnittlinien der Topographie und Fluoreszenz. Die Schnitte beziehen sich auf die Markierungen in Abb. 8.29

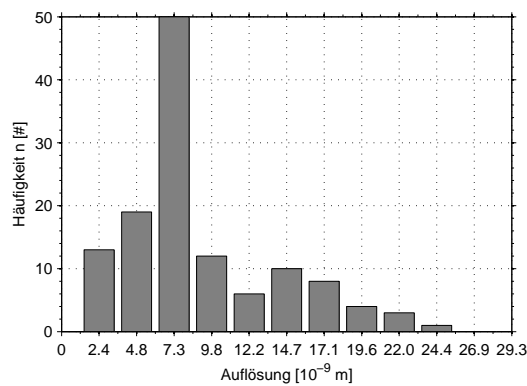


Abb. 8.31: Optische Auflösung Nano-Diamant an einer AFM-Spitze. Histogramm der Flankensteilheit.

- *Gold-Cluster*: Darstellung im Simulationsmodell durch ein Rechteck mit einer Ausdehnung in x-Richtung von  $300\ \mu\text{m}$ . Da die Wechselwirkung des Clusters mit der Sondenspitze nachgebildet werden soll, wird die y-Position der Rechteckkante variiert. Das Rechteck erstreckt sich von  $P_{r1} = (0\ \mu\text{m} | 0.5\ \mu\text{m})$  nach  $P_{r2} = (0.3\ \mu\text{m} | Y_p)$ . Variiert wird  $Y_p$ .

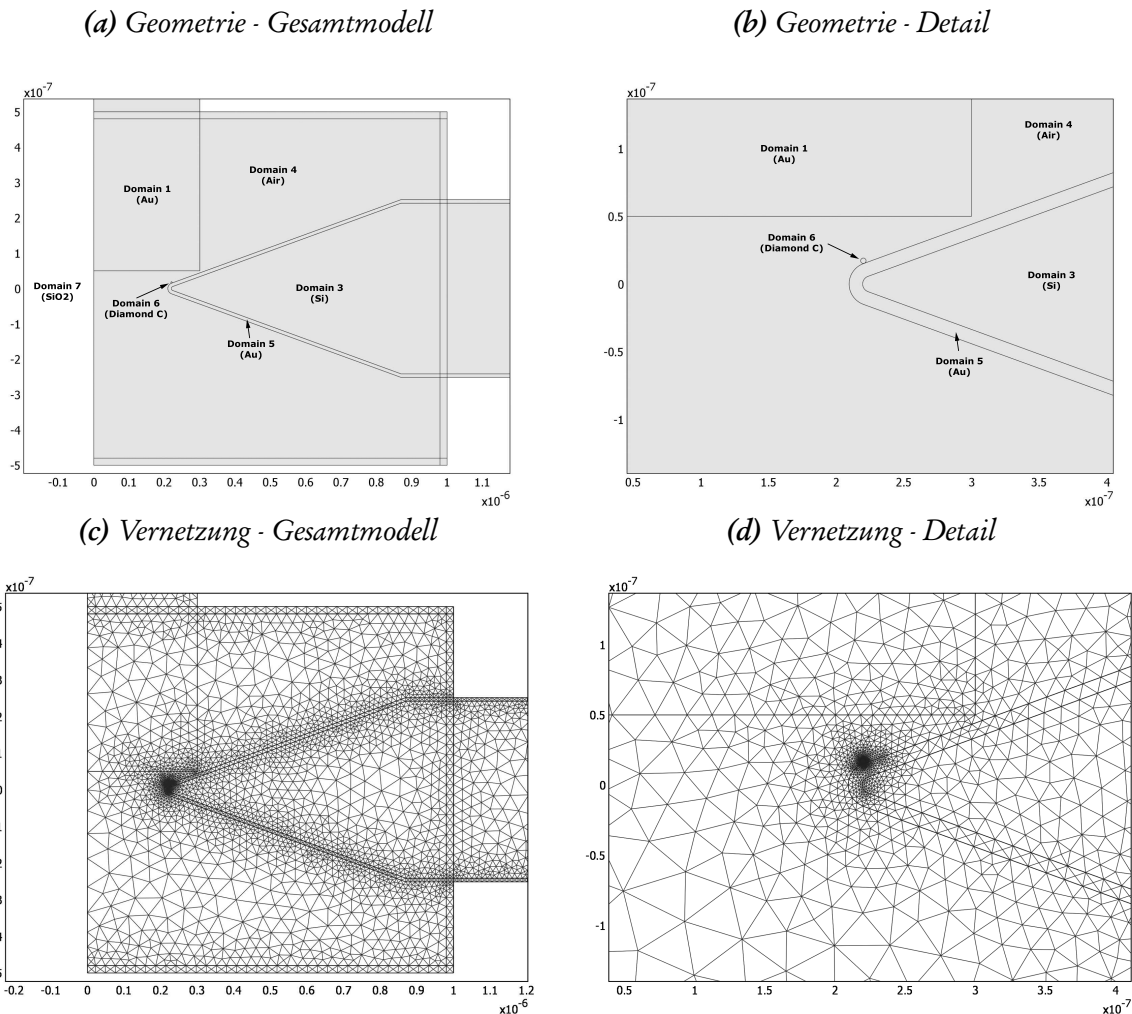


Abb. 8.32: Simulationsmodell zur Berechnung der Auflösung an einer Metallkante. Geometrie als Übersicht (a) und im Detail (b), sowie die Vernetzung (c) und (d).

Notwendig für eine Berechnung mit der Finiten-Elemente-Methode ist die Diskretisierung des Simulationsbereichs von  $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ . Diese erfolgt durch Vernetzung des Modells mit Dreiecks-Elementen (Abb. 8.32(c)). Der Vernetzungsalgorithmus der FEM-Software berücksichtigt die Größenverhältnisse in der Geometrie. Bereiche mit kleinen bzw. dünnen Strukturen werden feiner vernetzt als Bereiche mit großen Strukturabständen. Im Bereich des Nano-Emitters ist das Netz zusätzlich lokal verfeinert (Abb. 8.32(d)), so dass in diesem Bereich Elemente der Größenordnung  $1 \times 10^{-4}\ \mu\text{m}$  vorliegen. Das so eingerichtete Netz besteht aus 34320 Elementen mit 17361 Punkten, zu lösen sind daher 276164 Freiheitsgrade.

Die Formulierung der physikalischen Gegebenheiten erfolgt über die Definition von Materialeigenschaften und Randbedingungen für die einzelnen Geometriebereiche. Die AFM-Spitze erhält die Mate-



rialparameter von Silizium. Das Metall-Cluster-Rechteck und die Spitzenbeschichtung erhalten die Materialeigenschaften von Gold. Für die hier zu untersuchende elektromagnetische Fragestellung reicht die Definition der Brechungsindizes  $\bar{n}$  der einzelnen Materialien aus. Dieser ist komplex und Frequenzabhängig (vgl. Abs. 8.1.3.1). Die Parameter der Brechungsindizes sind in Tbl. 8.3 aufgelistet.  $\bar{n}$  berechnet sich aus diesen Parametern mit:

$$\bar{n} = n_{mat} + i \cdot k_{mat}. \quad (8.102)$$

Wellenlänge $\lambda$	Gold		Silizium		Diamant	
	$n_{Si}$	$k_{Si}$	$n_{Au}$	$k_{Au}$	$n_C$	$k_C$
532 nm	0.528	2.200	4.159	0.043	2.418	0.000
700 nm	0.129	4.068	3.778	0.012	2.418	0.000

*Tab. 8.3: Die Materialdaten des Simulationsmodells (vgl. Anh. B.3). Die Daten für Silizium stammen aus [434].*

Die Berechnung der Fluoreszenzemission des Nano-Emitters wird durch eine gekoppelte Simulation erreicht. Die primäre Anregung erfolgt durch Einprägen einer elektromagnetischen Welle entlang der Kante  $x = 0 \mu\text{m}$ . Das E-Feld zeigt in z-Richtung und die Welle breitet sich entlang der x-Achse aus. Die Wellenlänge beträgt  $\lambda_{exc} = 532 \text{ nm}$ . Das primäre EM-Feld am Nano-Emitter definiert die Emission sekundären Zylinderwelle vom Zentrum des Emitters aus mit einer Wellenlänge von  $\lambda_{nv} = 700 \text{ nm}$ . Die Emissionsausbeute wird mit 1% angenommen.

## Ergebnisse

Zur Analyse der Wechselwirkung zwischen dem modellierten Nano-Emitter und der Gold-Kante wurden die Relativposition von Emitter und Kante im Bereich  $Y_p \in [-0.1 \dots 0.1 \mu\text{m}]$  variiert.  $\Delta Y_p = 1 \times 10^{-3} \mu\text{m}$  variiert. Je Position wurde eine gekoppelte Berechnung durchgeführt und ausgewertet. Insgesamt wurden 201 Punkte mit einer Auflösung von  $\Delta Y_p = 1 \times 10^{-3} \mu\text{m}$  berechnet.

In Abb. 8.34 sind die Verteilungen der berechneten elektrischen Flächenleistungsdichte  $E_z \cdot E_z^*$  für verschiedene ausgewählte Relativpositionen der Spitze zur Metallkante dargestellt. Die Bilder (a) und (b) zeigen die Spitze „auf“ dem Gold-Cluster. Das Feld  $E_z \cdot E_z^*$  an der linken Kante bei  $x = 0 \mu\text{m}$  ist minimal. In (c) ist die Spitze direkt kollinear mit der Kante des Metalls ( $Y_p = 0 \mu\text{m}$ ). Die Abbildungen (d), (e) und (f) zeigen die Annäherung der Sonde an die Probenoberfläche. Die x-Position der Spitze und des Nano-Emitters sinken. Die Flächenleistungsdichte  $E_z \cdot E_z^*$  des vom Nano-Emitter abgestrahlten Lichts bei  $x = 0$  wird konstant. Sie entspricht dem maximal möglichen  $E_z \cdot E_z^*$ , das durch die Anregung und die Emissionsausbeute des Nano-Diamanten definiert wird.

Abb. 8.33 zeigt die berechnete integrierte elektrische Flächenleistungsdichte  $E_z \cdot E_z^*$  bei  $x = 0$  in Abhängigkeit des Relativposition  $Y_p$ . Abb. 8.33(a) zeigt für negative  $Y_p$  eine geringe integrierte  $E_z \cdot E_z^*$ . Sie liegt im Bereich zwischen  $1 \times 10^{-9} (\text{V/m})^2$  und  $5 \times 10^{-8} (\text{V/m})^2$ . Ist  $Y_p \geq 25 \times 10^{-3} \mu\text{m}$ , so ist

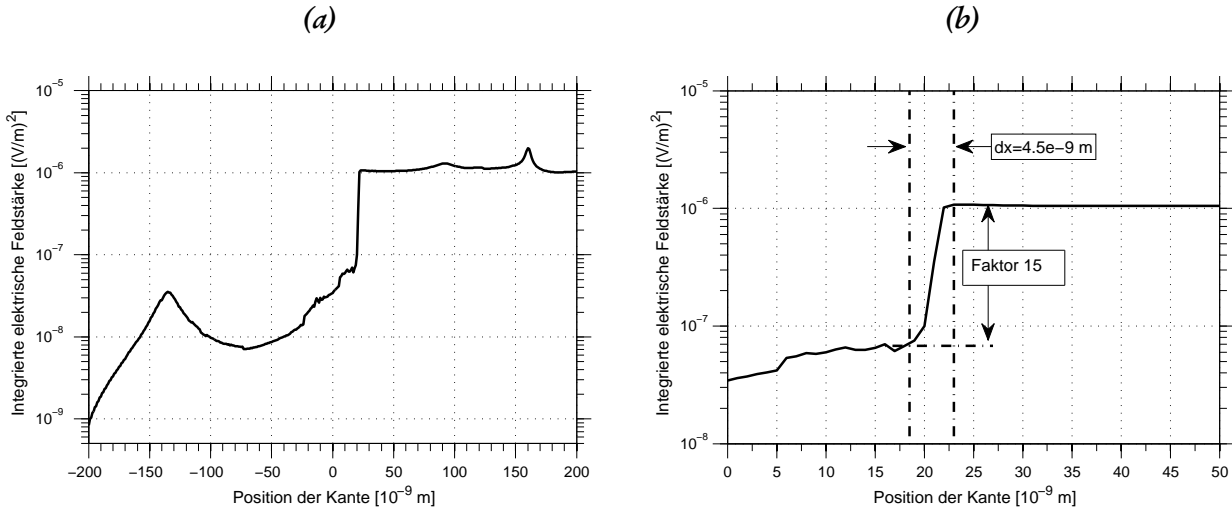


Abb. 8.33: Integrierte elektrische Flächenleistungsdichte  $E_z \cdot E_z^*$  über der Relativposition  $Y_p$ . (a) Übersicht, (b) Ausschnitt im Wechselwirkungsbereich  $Y_p \in [0 \dots 50 \times 10^{-3} \mu\text{m}]$ .

die integrierte  $E_z \cdot E_z^*$  nahezu konstant bei  $\approx 1 \times 10^{-6} (V/m)^2$ . Im Bereich  $Y_p \in [0 \dots 25 \times 10^{-3} \mu\text{m}]$  nimmt die integrierte Flächenleistungsdichte  $E_z \cdot E_z^*$  sprunghaft zu. Im Detail Abb. 8.33(b) ist zu erkennen, dass die deutliche Zunahme in einem kleinen Streckenabschnitt stattfindet. Innerhalb eines Weges  $dx = 4.5 \times 10^{-3} \mu\text{m}$  nimmt die integrierte  $E_z \cdot E_z^*$  um den Faktor 15 von  $5 \times 10^{-8} V^2/m^2$  auf  $1 \times 10^{-6} (V/m)^2$  zu. Der Versatz des Sprungs von  $Y_p = 0 \mu\text{m}$  um  $\Delta y = 18 \times 10^{-3} \mu\text{m}$  entspricht dem Versatz des Nanoemitters relativ zur Sondenspitze (vgl. Abb. 8.32(b)).

### 8.6.3 Vergleich

In den beiden Abschnitten zuvor wurde die Verwendung eines Nano-Diamant mit Defektstellen als SNOM-Sonde untersucht. Die Stickstoff-Fehlstellen im Diamant bilden einen lokalisierten Nano-Emitter. Dieser fluoresziert bei externer Beleuchtung mit grünem Licht ( $\lambda_e = 532 \text{ nm}$ ). Im Experiment wurde die optische Auflösung der Sonde an der Kante eines Gold-Clusters untersucht. Die Abbildung löst Strukturen von  $\Delta x_e = 7.3 \times 10^{-3} \mu\text{m}$  auf. Dies entspricht der räumlichen Ausdehnung des Emitters und definiert so das Auflösungsvermögen. Das Experiment wurde in der FEM-Simulation nachgestellt. Der modellierte Nano-Emitter besitzt als SNOM-Sonde eine Auflösung von  $\Delta x_s = 4.5 \times 10^{-3} \mu\text{m}$ . Dies liegt sehr nahe an der modellierten Geometrie des Nano-Emitters.

Die Linienschnitte der Messung Abb. 8.30 und die berechnete integrierte Flächenleistungsdichte  $E_z \cdot E_z^*$  in Abb. 8.33 zeigen den selben Verlauf. Experiment und Simulation stimmen somit qualitativ überein. Die Auflösung der Abbildung der Probenobjekte wird beiden Fällen durch die räumliche Ausdehnung des jeweiligen Nano-Emitters als lokale Lichtquelle definiert.

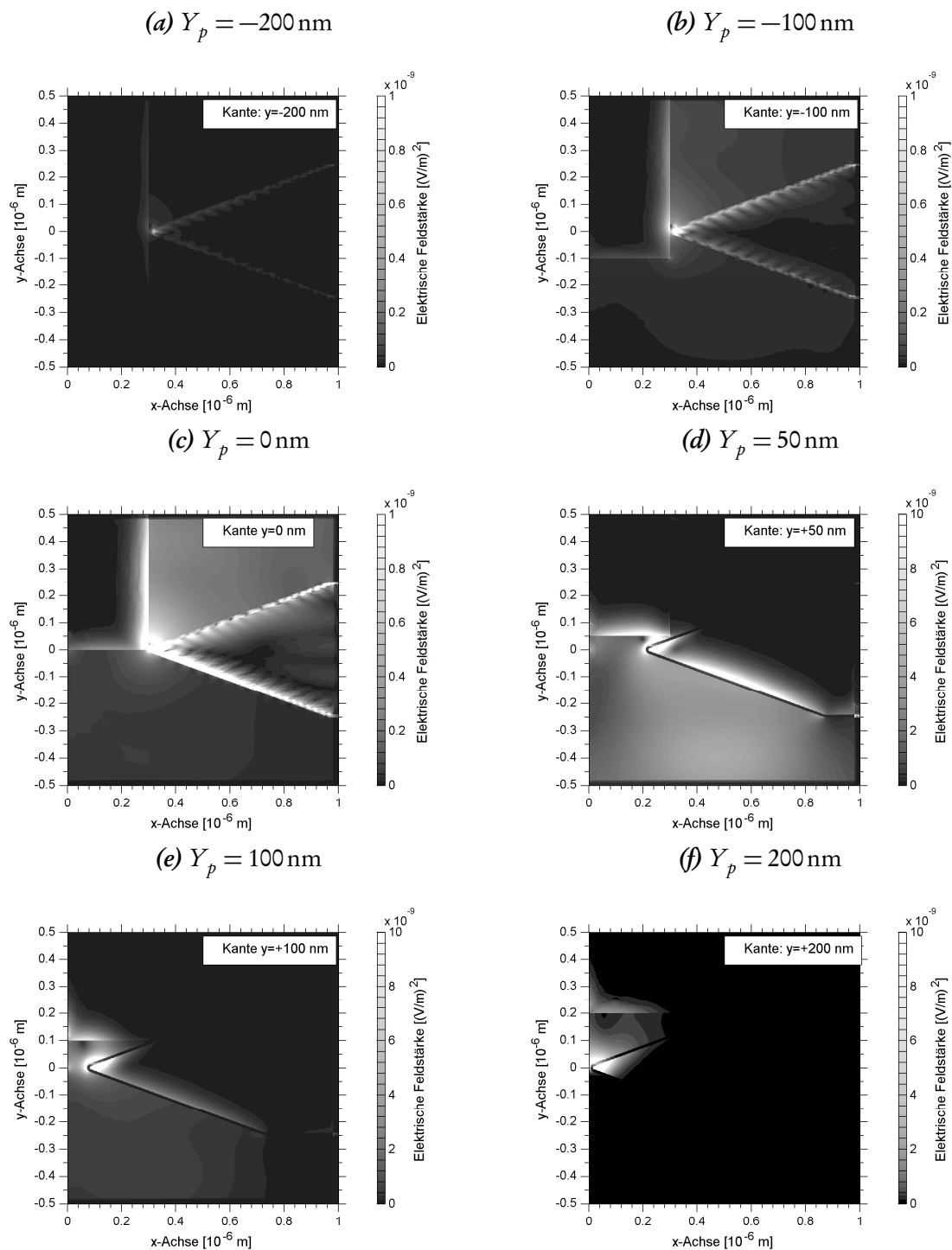


Abb. 8.34: Berechnungsergebnisse der Wechselwirkung eines Nano-Diamanten mit einem Gold-Cluster.

## 8.7 Zusammenfassung

Basierend auf der problemzentrierten Darstellung der physikalischen Grundlagen und der Beschreibung existierender Berechnungsmethoden wurde in diesem Kapitel die elektromagnetischen Fragestellungen zur Ausbreitung von Licht und zur Bildgebung im optischen Nahfeld rechnerisch im Computer untersucht.

Die Feldverteilung in einer in einer Glasfaser-SNOM-Spitze wurde für verschiedene Geometrien mit Hilfe der FEM simuliert. Als Geometrieparameter wurden der Aperturdurchmesser  $d_{ap}$  und der Spitzenöffnungswinkel  $\alpha$  variiert. Die Transmission  $\tau$  nimmt mit fallendem Aperturdurchmesser  $d_{ap}$  exponentiell ab. Transmission nimmt mit sinkendem Öffnungswinkel ebenfalls stark ab. Jedoch gilt hier der exponentielle Zusammenhang von  $\tau$  über  $\tan(\alpha)^{-1}$ . Entscheidend für die Transmission ist die Ausdehnung des Bereichs mit evaneszenter Feldausbreitung. Diese ist über den Tangens vom Spitzenöffnungswinkel abhängig. Als weiterer Parameter wurde die Wellenlänge  $\lambda$  des eingekoppelten Lichts variiert. Hier existiert ebenfalls ein exponentieller Zusammenhang zwischen der Wellenlänge und der Transmission  $\tau$ . Diese nimmt bei steigender Wellenlänge ab. Einflüsse des Mantels der Single-Mode-Glasfaser auf die Wellenleitung langwelligen Lichts wurden im Simulationsmodell nicht berücksichtigt. Analysiert wurde ausschließlich die mit Aluminium beschichtete SNOM-Spitze mit linear polarisierter Anregung. Da die zu detektierenden Strukturen größer oder minimal gleich groß wie die SNOM-Apertur sind, spielt die Dipol-Gestalt der Feldverteilung für die Abbildung eine untergeordnete Rolle.

Im Speicherkonzept werden fluoreszierende, regelmäßige Strukturen als Speicherzelle verwendet und einzeln adressiert. Die rechnerische Analyse der Bildentstehung dieser Strukturen bei Anregung mit einer Glasfaser-SNOM-Spitze zeigt Überlagerungseffekte benachbarter Strukturen. Diese sind insbesondere von der Strukturhöhe abhängig und ergeben so Zwangsbedingungen für die Interpretation der detektierten Fluoreszenz als digitale Information, das heißt es müssen Schwellwerte der Amplitude abhängig von der Struktur und Apertur der Sonde definiert werden. Diese liegen für die hier verwendet mit Aluminium beschichtete Glasfaserspitzen mit einer  $40 \times 10^{-3} \mu\text{m}$ -Apertur bei  $\leq 7\%$  des Maximalsignals für den Schaltzustand ① und  $\geq 86\%$  für ②.

Als Alternative zur SNOM-Spitze mit Apertur wurde die lokale Beleuchtung mit einem Nanodiamanten als Punktlichtquelle an einer SNOM-Spitze untersucht. Dieser besitzt als fluoreszierendes Farbzentrum eine Stickstoff-Fehlstelle. Die räumliche Auflösung wird von der räumlichen Ausdehnung des Nano-Emitters definiert, das heißt von der räumlichen Verteilung der Defektstellen im Diamant. Die Funktion der SNOM-Spitze wurde in der Simulationsrechnung unter Verwendung der FEM berechnet und im Experiment qualitativ bestätigt. Der extreme Steilheit des Anstiegs innerhalb von nur  $4.5 \times 10^{-3} \mu\text{m}$  beziehungsweise  $7.3 \times 10^{-3} \mu\text{m}$  definiert die Auflösung der SNOM-Sonde. Durch Verwendung eines lokalen Emitters als Lichtquelle können Sonden für höchstauflösende optische Nahfeldmikroskopie hergestellt werden.

# Kapitel 9

## Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde ein neuer Ansatz zur Verwirklichung hochdichter optischer Speichersysteme überprüft und weiterentwickelt. Als Speicherzelle wird hierbei eine isolierte amorphe Nanostruktur aus optisch umschaltbarem Material verwendet. Die Nanostruktur wird auch als Dot bezeichnet. Als photochromes Material werden verschiedene Fulgid-Moleküle verwendet. Der Schaltzustand des Dots und damit auch der Speicherinhalt der Speicherzelle wird durch Detektion der emittierten Fluoreszenz bestimmt.

Das in unserer Arbeitsgruppe entwickelte Verfahren photochrome Fulgid-Dots in hoher Packungsdichte und regelmäßiger Anordnung herzustellen [12] ist Voraussetzung für die Verwendung der Nanostruktur als hochdichtes optisches Speichersystem. Aufgrund der Strukturabstände deutlich unterhalb der optischen Auflösung konventioneller Mikroskopie-Systeme ( $D \ll \lambda_e$ ) erfolgt der optische Zugriff durch Verwendung der optischen Nahfeldmikroskopie. Hierzu wurde im Rahmen der Arbeit ein maßgeschneidertes multifunktionelles Rasterkraftmikroskop konzipiert, entwickelt, aufgebaut und anhand verschiedener Testmessungen qualifiziert. Das System umfasst die Betriebsmodi Konfokalmikroskopie, AFM und SNOM. Das Auflösungsvermögen mit dem als Standard verwendeten Luft-Mikroskopobjektiv mit einer NA von 0.7 in der Rasterebene beträgt gemessen  $D_{m,xy} = 0.391 \mu\text{m}$ . Dies liegt nahe am theoretischen Wert  $D_{T,xy} = 0.388 \mu\text{m}$ .

Die Topographieauflösung im Rasterkraftmikroskop ist direkt von der Ausdehnung der Spitze abhängig. Die Rückgewinnung der Spitzegeometrie erfolgt durch inverse Faltung an bekannten Strukturen. Die Höhenauflösung wurde an strukturierten Diindenoperylen-Schichten ermittelt. Die Höhe der Terrassenstrukturen der Probe wurde mit  $\Delta h = 1.68 \pm 0.08 \times 10^3 \mu\text{m}$  bestimmt. Dieser Wert liegt im Mittel um nur  $0.03 \times 10^{-3} \mu\text{m}$  über dem in Röntgenanalysen bestimmten Ebenenabstand der Moleküle von  $d = 1.65 \times 10^{-3} \mu\text{m}$ .

Im SNOM-Betrieb ist der Durchmesser der optischen Apertur an der Glasfaser Spitze entscheidend für das Auflösungsvermögen. Durch Verwendung des Tube-Etch-Verfahrens bei der Spitzenherstellung, der vollständig deckenden Beschichtung und dem definierten Öffnen der Spitzen in einem automatischen Prozess können reproduzierbare Aperturen im Bereich um  $d_{ap,FWHM} = 40 \pm 5 \times 10^{-3} \mu\text{m}$  hergestellt werden. Dies ist ausreichend, um die kleinsten Fulgid-Nanostrukturen mit einem Abstand von  $0.1 \mu\text{m}$  aufzulösen. Die Transmission der Glasfaser-Spitzen und die Empfindlichkeit des Nachweissystems reichen aus, um kleinste Fulgid-Nanostrukturen mit schwacher Fluoreszenzemission nachzuwei-

sen.

Das Speicherkonzept setzt auf den Nachweis des Schaltzustands der Fulgid-Dots über deren Fluoreszenzemission. Hierzu wurden in der vorliegenden Arbeit die Fluoreszenzeigenschaften der verwendeten Fulgide untersucht. Für die drei schwach fluoreszierenden Moleküle **Ph-T-F**, **F-Ad-F** und **F-DCP-F** wurde die Fluoreszenzemission bei Raumtemperatur nachgewiesen. Das vierte Material **BN-iF** fluoresziert mit einer Quantenausbeute von  $\phi_C = 1\%$  [393]. Für **F-F**, **F-Ad-F** und **BN-iF** ist die Korrelation zwischen Absorption und Fluoreszenz nach [1, 24] bekannt. Für **Ph-T-F** und **F-DCP-F** wurde der Zusammenhang zwischen Schaltzustand und Fluoreszenzemission für reines Fulgid in einem isolierten Dot nachgewiesen. Das jeweils biexponentielle Zerfallsverhalten deutet auf zwei parallele Energierelaxationsprozesse im amorphen Fulgid-Dot hin. Beide Prozesse können mit der Photoreaktion der Ringöffnung  $C \rightarrow E$  in Zusammenhang gebracht werden. Die schnelle Komponente entspricht der ungestörten Ringöffnung analog zum Reaktionsverhalten der Fulgide in Lösung, die langsame kann mit der sterischen Behinderung der dicht gepackten Fulgidmoleküle im amorphen Dot in Zusammenhang gebracht werden. Begründet werden kann dies mit dem Auftreten beider Komponenten sowohl im Absorptionssignal als auch im Fluoreszenzsignal.

Durch Untersuchungen individueller Fulgid-Dots wurden die Zusammenhänge zwischen Schaltzustand und emittierter Fluoreszenz ermittelt. Die Korrelation zwischen Absorption und Fluoreszenz, sowie die Volumen Anregung des Dots konnten für **Ph-T-F** nachgewiesen werden. Diese Zusammenhänge bilden die Grundlage für den Nachweis des Schaltzustands der Fulgidmoleküle im Dot über die Fluoreszenz und somit die Basis für das Speicherkonzept. An einzelnen **Ph-T-F**-Dots wurden reversibel bis zu 32 Schaltvorgänge durchgeführt. Hierzu wurde der Dot abwechselnd mehrere Sekunden mit grünem ( $\lambda_{w,VIS} = 514.3 \text{ nm}$ ) und ultraviolettem Licht ( $\lambda_{w,UV} = 367 \text{ nm}$ ) beleuchtet. Der Schaltkontrast  $\Gamma_{1/0}$  lag durchgängig zwischen 2.5...3. Ein Alterungsverhalten von **Ph-T-F** konnte mit dieser Zyklenzahl nicht nachgewiesen werden. Da bei den verwendeten Fulgiden die Schaltreaktion  $C \rightarrow E$  und Fluoreszenzanregung im sichtbaren Wellenlängenbereich liegen definiert die Leistung des Lichts zur Anregung der Fluoreszenz der Nanostruktur die Abnahme der Fluoreszenzintensität durch den Lesevorgang, die sogenannte Leseinstabilität. Dies hat für die Anwendung als Speichermedium die Notwendigkeit zur Folge eine Auffrischung der gespeicherten regelmäßig vorzunehmen (Refresh).

In Probenbereichen mit regelmäßig angeordneten Dots ist die Berechnung der Position der einzelnen Speicherzellen ausgehend von einer Referenz möglich. Diese Strukturen eignen sich zum programmgesteuerten Schreiben und Lesen von Informationen in Fulgid-Dots. In Dots aus **F-Ad-F** wurden im Konfokalmikroskop so Informationen als Muster mehrfach geschrieben, gelesen und gelöscht. Der Kontrast zwischen Fluoreszenz „an“ und „aus“ ist  $\Gamma_{1/0} \geq 3$ .

Kleinste, dicht gepackte, regelmäßig angeordnete Fulgid-Dots konnten erstmals im SNOM nachgewiesen werden. Die aus **BN-iF** bestehende Nanostrukturen haben einen Durchmesser  $d = 42 \times 10^{-3} \mu\text{m}$ , einen Mittenabstand von  $D = 100 \text{ nm}$  und sind in einem hexagonal dichten Muster angeordnet. Die Dots befinden sich in  $h \approx 50 \times 10^{-3} \mu\text{m}$  tiefen runden Vertiefungen im Substrat und überragen die Oberfläche um  $\approx 7 \times 10^{-3} \mu\text{m}$ . Trotz der hohen Leistungsdichte des Elektromagnetischen Felds von  $I \approx 8 \text{ kW m}^{-2}$  vor der Apertur der SNOM-Spitze konnten fünf SNOM-Bilder nacheinander erfasst werden, ohne dass das Signal der Dots aufgrund der Leseinstabilität nicht mehr vom Rauschen zu unter-

scheiden war. Diese Voraussetzung ermöglicht es Speicherversuche an den kleinsten Fulgid-Dots durchzuführen. Es ergibt sich ein Kontrast von  $\Gamma_{1/0} = 4$ . Es wurde gezeigt, dass die Nanostrukturen einzeln zu adressieren und zu manipulieren sind. Durch das programmierte Speichern und Lesen der kleinsten regelmäßigen Fulgid-Dots konnte das postulierte Speicherkonzept bestätigt und die Machbarkeit der optischen Speicherung mit einer Datendichte von  $173 \text{ GBit/in}^2$  nachgewiesen werden.

Insbesondere beim Nachweis der Fluoreszenz wurde ein Signalbeitrag des nächsten Nachbarn eines Dots auf dessen Fluoreszenzsignal identifiziert. Dieser Überlagerungseffekt wurde mit Hilfe von FEM-Simulationen untersucht und erklärt. Die rechnerische Analyse der Bildentstehung dieser Strukturen bei Anregung mit einer Glasfaser-SNOM-Spitze bestätigt die Überlagerungseffekte benachbarter Strukturen aus dem Experiment durch divergierende elektromagnetische Felder an der SNOM-Apertur. Die Stärke der Überlagerungseffekte sind insbesondere von der Strukturhöhe und vom Strukturabstand abhängig. Im Konfokalen konnte der Effekt nicht nachgewiesen werden. Hier ist eine Adressierung mehrerer Dots lediglich durch fehlerhafte Justage wie beispielsweise Defokussierung möglich.

Hieraus ergeben sich so im SNOM zum ursprünglichen Speicherkonzept abgewandelte Randbedingungen für die Interpretation der detektierten Fluoreszenz als digitale Information, das heißt es müssen Schwellwerte der Amplitude abhängig von der Struktur und Apertur der Sonde definiert werden. Für die in dieser Arbeit untersuchten Strukturen und SNOM-Spitzen liegen diese nach Abgleich von Simulation und Experiment bei  $\leq 20\%$  des Maximalsignals für den Schaltzustand  $\textcircled{0}$  und  $\geq 80\%$  für  $\textcircled{1}$ .

Als Gegenprobe zum untersuchten Speicherkonzept wurden Speicherversuche an dünnen, mit Fulgid dotierten Polymerschichten durchgeführt. Die grundlegende Funktionalität des Schreiben und Löschen einer Speicherzelle wurden gezeigt. Jedoch ergaben die Untersuchungen zur zeitlichen Stabilität der gespeicherten Informationen eine kontinuierliche Abnahme der Fluoreszenzintensität. Nähere Untersuchungen einzelner Speicherstellen mit fluoreszierendem **Ph-T-F** im **C-Isomer** ergeben eine gleichzeitig mit der Zeit zunehmende räumliche Verteilung der fluoreszierenden Moleküle in der **PMMA**-Matrix. Die Diffusionsgeschwindigkeit wurde mit  $v_d = 1.169 \pm 0.179 \times 10^{-3} \mu\text{m min}^{-1}$  für **Ph-T-F** in **PMMA** bestimmt.

Als Alternative zur Apertur-SNOM-Spitzen wurden die Eignung von Nano-Diamanten mit Stickstoff-Fehlstellen als lokalisierte Lichtquelle an der Spitze einer SNOM-Sonde gezeigt. Experiment und Simulationsrechnung unter Verwendung der FEM stimmen qualitativ überein. Die Auflösung wird ausschließlich von der räumlichen Ausdehnung des Nano-Emitters, das heißt von der räumlichen Verteilung der Stickstoff-Fehlstellen im Diamant definiert. Der erreichte hohe Kontrast und die extreme Steilheit des Anstiegs innerhalb von nur  $4.5 \times 10^{-3} \mu\text{m}$  beziehungsweise  $7.3 \times 10^{-3} \mu\text{m}$  zeigt das Potential eines lokalen Emitters als Lichtquelle für höchst aufgelöste optische Nahfeldmikroskopie. Aufgrund der Beleuchtung mit sichtbarem grünen Licht durch die Probe und der somit verbundenen Beleuchtung der Fulgid-Nanostrukturen ist ein Nano-Diamant als lokalisierte Lichtquelle für Fulgid-basierte optische Speicher weniger geeignet.

## Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde das Konzept für hochdichter optischer Speicher mit Fulgid-Dots bestätigt. Speicherzellen in isolierten Vertiefungen des Trägersubstrats anzuordnen ist hinsichtlich der mechanischen Stabilität und lokalen Molekülkonzentration ideal. Mit Hinblick auf eine kommerzielle Anwendung müssen insbesondere Fragestellungen im Bereich der Leistungsfähigkeit der photochromen Materialien geklärt werden. So sollte um die Schreibzeiten zu reduzieren die Reaktionsquantenausbeute  $C \rightarrow E$  und  $E \rightarrow C$  deutlich erhöht werden. Weiter ist eine Trennung von Schaltzustandsnachweis über Fluoreszenz und Schaltreaktionsanregung günstig. Hierdurch wird die Leseinstabilität reduziert und notwendige Refresh-Zyklen werden vermieden.



# Anhang

## A Experimentelles

Die folgenden Abschnitte enthalten weiterführende Informationen zu den verwendeten experimentellen Systemen und Methoden.

### A.1 Objektive

In der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene Mikroskopobjektive verwendet. Es handelt sich ausschließlich um  $\infty$ -korrigierte Objektive der Firma Carl Zeiss. Alle verwendeten Objektive im nahen UV ( $\approx 380$  nm) besitzen eine ausreichend hohe Transmission um Schaltexperimente mit Fulgid-Strukturen durchführen zu können.

#### Eiplan 20x0.4 HD

Universalobjektiv für Hellfeld, Dunkelfeld und Polarisationsmikroskopie. 20 $\times$  Vergrößerung, einer numerischen Apertur von  $NA = 0.4$  und einem Arbeitsabstand von  $d = 3.0$  mm. Die Transmission ist in Abb. A.1(a) dargestellt.

#### Eiplan 50x0.7 HD

Hell-& Dunkelfeldobjektiv für Auflichtbeleuchtung mit 50 $\times$  Vergrößerung,  $NA = 0.7$  und einem Arbeitsabstand von  $d = 1.1$  mm. Der große Arbeitsabstand ermöglicht die Mikroskopie durch den bis zu 1 mm dicken Probenträger hindurch. Dies ist insbesondere für die Anwendung im SNOM bei dicken Proben notwendig. Abb. A.1(b) zeigt das Transmissionsverhalten.

#### Fluar 10x0.5

10 $\times$  Objektiv mit hoher numerischer Apertur ( $NA = 0.5$ ) und höchster Transmission ab  $\lambda = 340$  nm (Abb. A.1(c)). Der Arbeitsabstand beträgt  $d = 1.9$  mm.

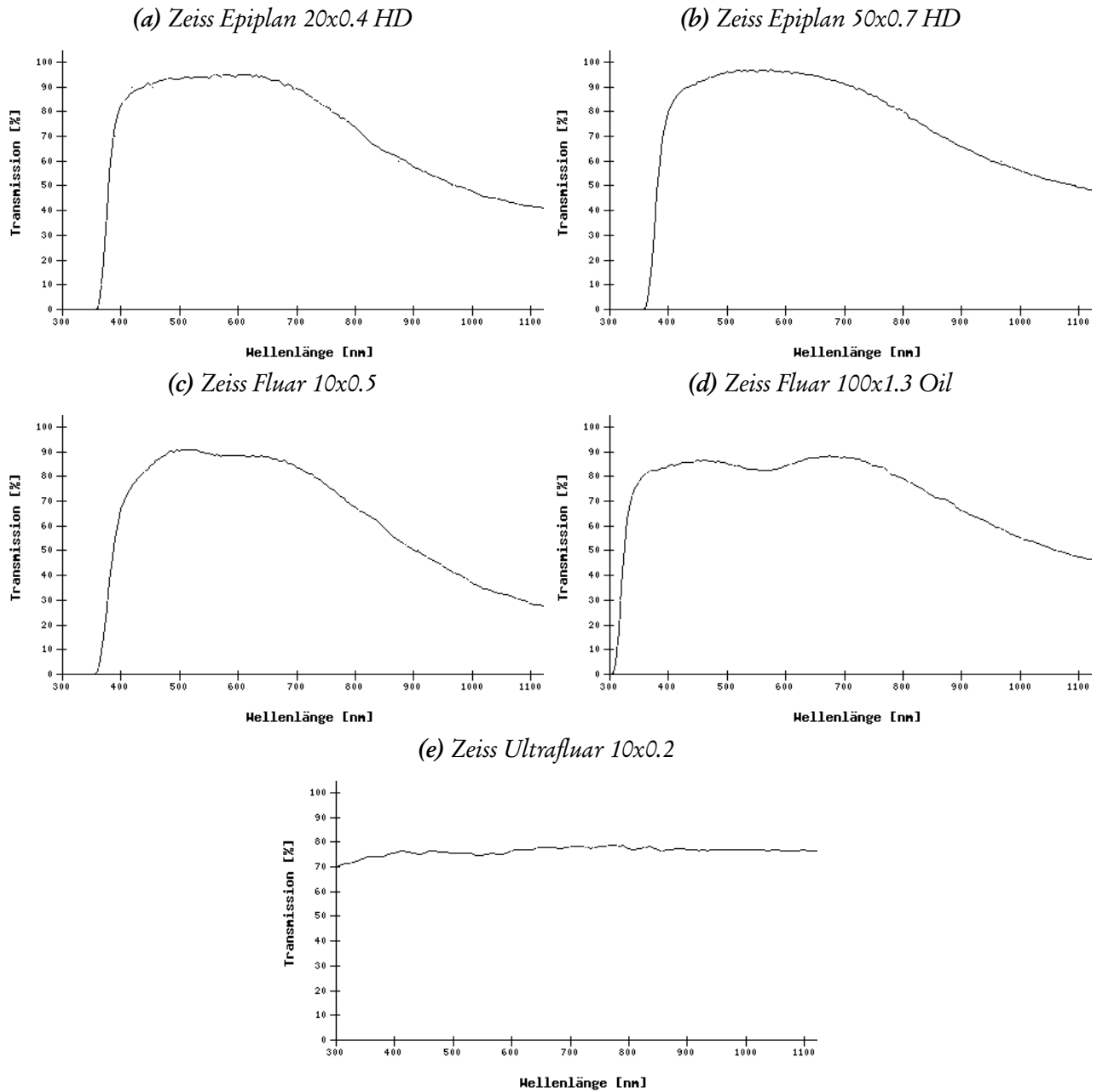


Abb. A.1: Transmission der verwendeten Mikroskopobjektive im sichtbaren Wellenlängenbereich aus [506]

### Fluar 100x1.3 Oil

Ölimmersionsobjektiv mit  $100\times$  Vergrößerung, einer  $NA = 1.3$  und einem deckglaskorrigierten Arbeitsabstand von  $d = 0.17$  mm. Diese Parameter ermöglichen die Mikroskopie durch die verwendeten Suprasil-Proben hindurch. Die Transmission ist in Abb. A.1(d) abgebildet.

### Ultrafluar 10x0.2

Ultrafluar Objektive besitzen eine hohe Transmission bereits ab  $\lambda = 240$  nm bis ins nahe Infrarot (Abb. A.1(e)).  $10\times$  Vergrößerung,  $NA = 0.2$  und Arbeitsabstand  $d = 7.4$  mm. Das Objektiv wurde insbesondere für Versuche mit kurzwelligem UV ( $\approx 330$  nm) verwendet.

## A.2 Numerische Apertur

Die numerische Apertur beschreibt ein Maß des Lichtfokussierungs- und Lichtsammelvermögens eines optischen Elements. Es beschreibt den Akzeptanzwinkel, unter dem das optische Element Licht sammelt beziehungsweise bündelt (vgl. Abb. A.2(a)). Die Numerische Apertur gibt einen Hinweis auf das Auflösungsvermögen des Objektivs [80, 81]. Dieses ist davon abhängig, wie viel Licht von einer Struktur in das Objektiv gelangt. Diese Lichtmenge ist abhängig vom Öffnungswinkel des Objektiv und von der Bauart.

Es gilt nach Ernst Abbe [79]:

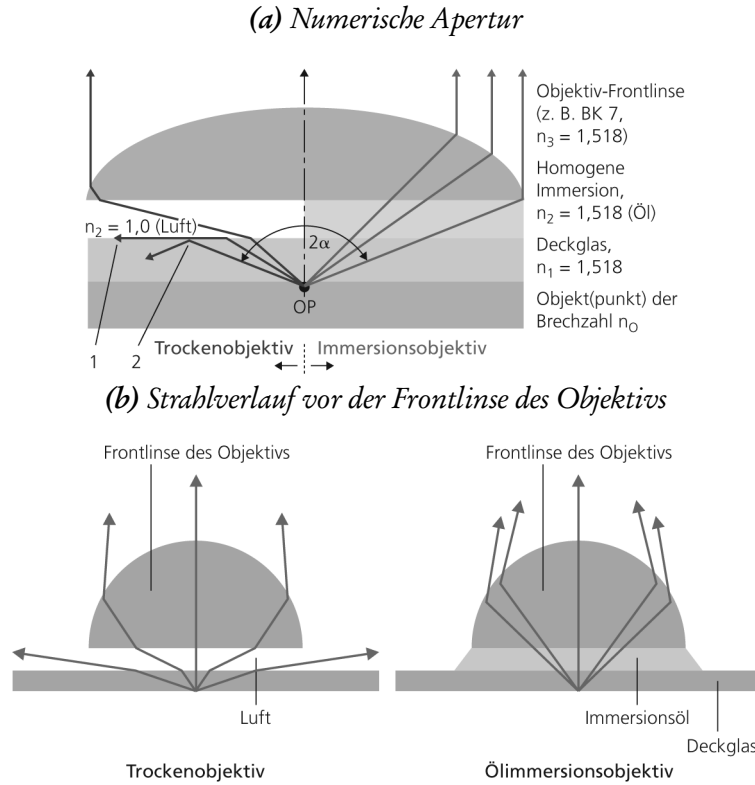
$$NA = n \cdot \sin \alpha \quad (\text{A.1})$$

Die Herleitung beruht auf dem Snellius'schen Brechungsgesetz [399, 507].

Aufgrund der Brechung des Lichts vom Lot weg an Grenzschichten mit verschiedenen Brechungsindizes ist es günstig diese durch Verwendung von Immersionsmedien aneinander anzunähern (Abb. A.2(a)). Idealerweise treten keinerlei Sprünge im Brechungsindex auf. Um eine hohe numerische Apertur zu erreichen wird hierzu Öl  $n = 1.56$  als Immersionsmedium zu Glas  $n = 1.53$  im Gegensatz zu Luft  $n = 1$  verwendet [506].

## A.3 Schichtdickenbestimmung

Die Schichtdicke einer Aufdampfschicht kann während des Aufdampfprozesses mit einer Schwinquarzwage bestimmt werden. Hierzu wird im Aufdampf-Molekülstrahl ein Schwinquarz angebracht. Dieser ist Teil eines elektrischen Schwingkreises und bestimmt dessen Oszillationsfrequenz. Detektiert wird eine Eigenfrequenz des Quarzkristalls (i.d.R. 1. EF, Dickenschwingung). Lagert sich Material auf dem Quarzplättchen ab, so ändert sich dessen Masse geringfügig. Die Lage der Eigenfrequenz reagiert



**Abb. A.2:** Numerische Apertur als Maß des Auflösungsvermögens eines Objektivs. (a) zeigt den Einfluss des Immersionsmediums auf die numerische Apertur des Objektivs.  $2\alpha$  ist der Öffnungswinkel des Objektivs. (b) zeigt den unterschiedlichen Strahlverlauf bei Immersions- und Trockenobjektiven. Die Grafiken sind [507] entnommen.

sehr empfindlich auf diesen Massenzuwachs. Es gilt nach [271]:

$$\Delta f = \frac{f_0^2}{v_s \cdot \rho_Q \cdot A} \cdot m_D = \frac{f_0^2}{v_s \rho_Q} \cdot \rho_D \cdot d_D \quad (\text{A.2})$$

$\Leftrightarrow$

$$d_D = \frac{\rho_Q \cdot v_s}{\rho_D \cdot f_0^2} \cdot \Delta f \quad (\text{A.3})$$

Hierbei ist  $\rho_Q = 2658 \text{ kg/m}^3$  die Dichte des Quarzkristalls,  $v_s = 16.7 \text{ ms}^{-1}$  die Ausbreitungsgeschwindigkeit von Schwerewellen im Kristall,  $A$  dessen Fläche und  $f_0 = 6 \text{ MHz}$  die Eigenfrequenz des ungestörten Systems vor dem Aufdampfprozess. Die Parameter  $\rho_D$ =Dichte und  $d_D$ =Schichtdicke, sind vom aufgedampften Material bzw. dem Prozessverlauf abhängig. Daten zu den aufgedampften Materialien finden sich in Anh. B.2.

## A.4 Ansteuerung der Nanopositioniereinheit

Die Bewegung der PI-Nanopositioniereinheit (PI-Tisch oder PI-Scanner) zum Rastern einer Probe ist in Abb. A.3 dargestellt. Die Ansteuerung des PI-Tischs und die Erzeugung des Rasters erfolgt wie in Abs. 4.1.4 beschrieben durch Nutzung des im Scan-Controller integrierten Signalgenerators. Gesteuert wird das System im Anschluss über digitale Ein- und Ausgänge. Über die GPIB-Schnittstelle<sup>1</sup> wird das

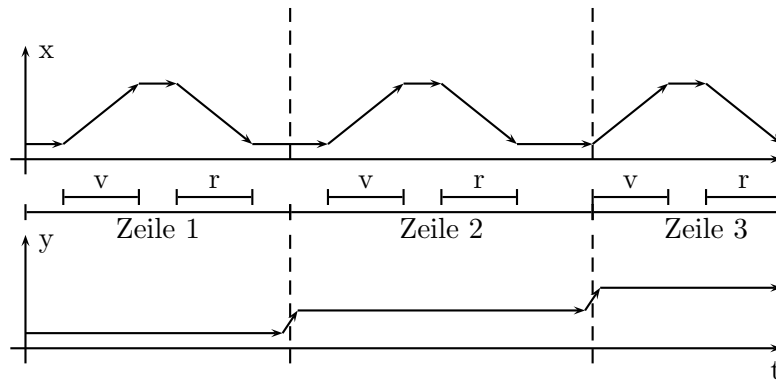


Abb. A.3: Dargestellt ist das Bewegungsschema des Piezo-Tisches zum Rastern der Probe. Die Wahl der X- und Y-Achse ist exemplarisch und kann analog vertauscht werden.

Scan-Programm in den Controller geladen. Der Rechner im Controller verarbeitet die Befehle und errechnet die zu den Scan-Punkten gehörigen Koordinaten. Die Ansteuerung der einzelnen Achsen kann über digitale Eingänge am Controller freigegeben werden (Gate). Der Controller liefert bei Erreichen der jeweiligen Position einen digitalen Puls am dem der jeweiligen Achse zugeordneten Ausgang. Die Messdatenerfassung erzeugt bzw. generiert die notwendigen Signale. Der im Folgenden beschriebene

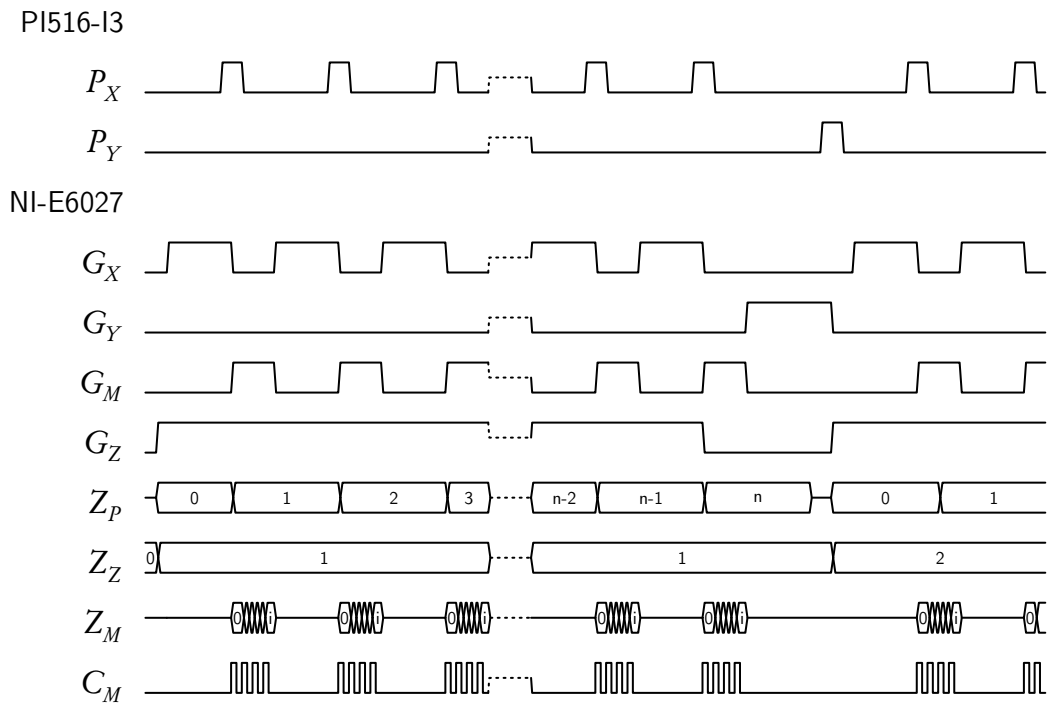


Abb. A.4: Ansteuersignale zur digitalen Rastererzeugung im Asynchronbetrieb unter Verwendung der im Scan-Controller integrierten Funktionsgeneratoren

Ablauf einer Messung ist in Abb. A.4 illustriert. Nach der Programmierung des Controllers und einer einmaligen Wartezeit werden vom PC die Leitungen Zeilensteuerung  $G_z$  und Punktsteuerung  $G_x$

<sup>1</sup> GPIB - General Purpose Instrument Bus - Paralleles Schnittstellensystem zur Datenübertragung und Steuerung von Messgeräten [236, 237, 508]. GPIB wird in der Literatur auch als IEC und IEEE-Bus bezeichnet.

auf logisch ein gesetzt. Der Controller fährt den ersten Messpunkt an und bestätigt das Erreichen des Punkts mit einem Puls auf Leitung  $P_X$ . Die ansteigende Flanke startet die Messdatenerfassung (Signal  $G_M$ ) und setzt  $G_X$  auf aus. Während der Messdatenerfassung zählt der Zähler  $Z_M$  bis zum eingestellten Messzeit hoch. Bei Erreichen des Zählerwerts  $i$  wird die Messdatenerfassung gestoppt und die Daten per direktem Speicherzugriff in den PC-Speicher übertragen (DMA). Gleichzeitig setzt die fallende Flanke von  $G_M$  das Signal  $G_X$  auf ein und inkrementiert den Punktzähler  $Z_P$ . Der Zyklus beginnt von neuem mit dem zweiten Messpunkt. Dieser Ablauf wird bis zum Erreichen der eingestellten Punktzahl pro Zeile wiederholt. Das Signal zur Zeilensteuerung  $G_Z$  wird vom Zähler  $Z_P$  auf aus gesetzt. Nach Ablauf der Messzeit und der Datenübertragung in den Hauptspeicher des Rechners triggert die fallende Flanke von  $G_M$  das Zeilensignal  $G_Y$ . Der Controller fährt jetzt die nächste Zeile an und quittiert das Erreichen mit einem Puls auf der Leitung  $P_Y$ . Die steigende Flanke setzt den Punktzähler  $Z_P$  auf 0, inkrementiert den Zeilenzähler  $Z_Z$  und setzt das Zeilensteuerungssignal  $G_Z$  auf ein. Der Prozess beginnt von neuem bis der Zähler  $Z_Z$  die eingestellte Zeilenzahl überschreitet. Das Messprogramm reagiert auf das Erreichen der Zeilenzahl und sendet den Stoppbefehl über die GPIB-Schnittstelle an den Controller.

Im Folgenden ist die Befehlssequenz zur Programmierung des Signalgenerators dargestellt. Im Beispiel wird der Bereich von  $P_1(0|40)$  bis  $P_2 = (20|60)$  mit jeweils 300 Punkten in  $x$  und  $y$ -Richtung. Die angegebenen Koordinaten sind in Mikrometern.

```

WAV A POL  0 10  0 0.000000 0.000000
WAV A POL 10 310 10 0.000000 0.066667
WAV A POL 310 320 310 20.000000 0.000000
WAV A POL 320 620 320 20.000000 -0.066667
WAV A POL 620 630 620 0.000000 0.000000

```

Die Achse A (X-Achse) des Tisches wartet 10 Zeitschritte an der Position  $x_{min} = 0.0 \mu\text{m}$ . Diese Wartezeit ist notwendig, da bei hoher Rastergeschwindigkeit der Tisch am Zeilenende überschwingen kann. Anschließend bewegt sie sich in 300 Schritten (Abb. A.3-v) mit einer Schrittweite von  $dx = 0.066667 \mu\text{m}$  bis zum Zeilenende bei  $x_{max} = 20 \mu\text{m}$ . Dort wartet sie wieder 10 Zeitschritte um anschließend mit der negativen Schrittweite in 300 Schritten wieder zurück zu laufen (Abb. A.3-r). Im Anschluß wird wieder 10 Zeiteinheiten gewartet. Eine Zeile ist beendet.

```

WAV A CFG 630 1 0 96 0.000 0.000

```

Die Achse A führt in 630 Zeitschritten die oben angegebene Trajektorie durch. Ein Zeitschritt beträgt  $t_s = 96 \cdot t_c = 96 \cdot 54 \mu\text{s} = 5 \text{ms}$ .

```

WAV B POL 0 630 0 40.000000
WAV B CFG 630 1 0 96 0.066667 20.000000

```

Die Achse B (Y-Achse) führt die langsame Rasterbewegung, d.h. den Zeilenvorschub durch. Ausgehend von  $y_{min} = 40 \mu\text{m}$  bewegt sich die Achse alle 630 Schritte um  $dy = 0.066667 \mu\text{m}$  weiter, bis weitere  $20 \mu\text{m}$  zurückgelegt sind, also  $y_{max} = 60 \mu\text{m}$  erreicht ist.

WGO A10 B18

Der Signalgenerator wird konfiguriert und gestartet. Beide Achsen des Tisches werden über externe Digitalsignale freigegeben bzw. angehalten. Die Achse A liefert Pulse bei Erreichen des jeweiligen Messpunkts. Achse B liefert ein Triggersignal am Ende eines Zykluses. Dies entspricht dem Zeilenende.

## B Materialdaten

### B.1 Piezokeramik PIC155

Parameter	Symbol	Wert	Einheit
Dichte	$\rho$	7800	$\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$
Curie Temperatur	$T_C$	345	$^{\circ}\text{C}$
Permittivität (Polarisationsrichtung)	$\varepsilon_{33}^T$	1450	$\varepsilon$
Permittivität (orthogonal zu Polarisation)	$\varepsilon$	1450	$\varepsilon$
Dielektrischer Verlust	$\tan \delta$	20	
Kopplungsfaktoren	$k_p$	0.62	
	$k_t$	0.48	
	$k_{31}$	0.35	
	$k_{33}$	0.69	
Ladungskonstanten	$d_{31}$	-165	$\cdot 10^{-12} \frac{\text{C}}{\text{N}}$
	$d_{33}$	360	
Spannungskonstanten	$g_{31}$	-12.9	$\cdot 10^{-3} \frac{\text{V}\cdot\text{m}}{\text{N}}$
	$g_{33}$	27	
elastische Nachgiebigkeit	$S_{11}^E$	15.6	$\cdot 10^{-12} \frac{\text{m}^2}{\text{N}}$
	$S_{33}^E$	19.7	
Steifigkeit	$C_{33}^D$	10.1	$\cdot 10^{10} \frac{\text{N}}{\text{m}^2}$
Poissonzahl	$\sigma$	0.34	
mechanischer Qualitätsfaktor	$Q$	80	

Die Daten zum Piezomaterial PIC155 der Firma PI-Ceramic sind dem zugehörigen Datenblatt entnommen [509].



## B.2 Materialdaten der aufgedampften Metalle

	Aluminium	Silber	Gold	Kupfer	Wolfram	Chrom	Quarzglas
Formelzeichen	Al	Ag	Au	Cu	W	Cr	SiO <sub>2</sub>
Dichte [kgm <sup>-3</sup> ]	2700	10490	19300	8920	19250	7140	2203
Elastizitätsmodul × 10 <sup>9</sup> [Nm <sup>-2</sup> ]	70	83	78	130	411	279	73
Schubmodul × 10 <sup>9</sup> [Nm <sup>-2</sup> ]	26	30	27	48	161	115	30
Kompressionsmodul × 10 <sup>9</sup> [Nm <sup>-2</sup> ]	76	100	220	140	310	160	73
Poission-Zahl []	0.35	0.37	0.44	0.34	0.28	0.21	0.17
spez. el. Widerstand × 10 <sup>-8</sup> [Ω · m]	2.7	1.63	2.2	1.72	5.4	12.7	10 <sup>26</sup>
Wärmekapazität [Wm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	235	430	320	400	174	94	1.4
Wärmeausdehn.koeff. × 10 <sup>-6</sup> [K <sup>-1</sup> ]	23.1	18.9	14.2	16.5	4.5	4.9	0.55
Schmelzpunkt [K]	933.5	1235	1337	1358	3695	2180	—
Siedepunkt [K]	2792	2435	3129	3200	5820	2944	—

In der Tabelle sind die mechanischen und thermischen Eigenschaften der verwendeten Spitzenbeschichtungen beziehungsweise Spitzenmaterialien angegeben [510–514].

### B.3 Komplexer Brechungsindex

Der komplexe Brechungsindex ist definiert als  $\underline{n} = n' - ik$ . Hierbei ist  $n'$  der Dispersions- und  $k$  der Absorptionsanteil. Angegeben sind die komplexen Brechungsindizes der Edelmetalle Gold, Silber und Kupfer, sowie Aluminium.

Wellenlänge $\lambda$ [nm]	Gold $n_{au}(\lambda)$	Silber $n_{ag}(\lambda)$	Kupfer $n_{cu}(\lambda)$	Aluminium $n_{al}$
300	1.527 + 1.888 <i>i</i>	1.351 + 0.992 <i>i</i>	1.402 + 1.673 <i>i</i>	0.276 + 3.610 <i>i</i>
310	1.530 + 1.892 <i>i</i>	1.156 + 0.654 <i>i</i>	1.381 + 1.723 <i>i</i>	0.294 + 3.740 <i>i</i>
320	1.540 + 1.898 <i>i</i>	0.810 + 0.392 <i>i</i>	1.380 + 1.783 <i>i</i>	0.314 + 3.868 <i>i</i>
330	1.489 + 1.886 <i>i</i>	0.243 + 0.738 <i>i</i>	1.344 + 1.815 <i>i</i>	0.334 + 3.996 <i>i</i>
340	1.476 + 1.873 <i>i</i>	0.129 + 1.091 <i>i</i>	1.354 + 1.855 <i>i</i>	0.355 + 4.118 <i>i</i>
350	1.496 + 1.865 <i>i</i>	0.123 + 1.334 <i>i</i>	1.370 + 1.900 <i>i</i>	0.375 + 4.240 <i>i</i>
360	1.496 + 1.874 <i>i</i>	0.080 + 1.528 <i>i</i>	1.369 + 1.940 <i>i</i>	0.397 + 4.372 <i>i</i>
370	1.476 + 1.901 <i>i</i>	0.067 + 1.689 <i>i</i>	1.356 + 1.985 <i>i</i>	0.419 + 4.493 <i>i</i>
380	1.460 + 1.931 <i>i</i>	0.051 + 1.849 <i>i</i>	1.332 + 2.040 <i>i</i>	0.442 + 4.615 <i>i</i>
390	1.465 + 1.947 <i>i</i>	0.048 + 1.984 <i>i</i>	1.324 + 2.085 <i>i</i>	0.466 + 4.740 <i>i</i>
400	1.470 + 1.954 <i>i</i>	0.051 + 2.108 <i>i</i>	1.315 + 2.131 <i>i</i>	0.490 + 4.860 <i>i</i>
410	1.462 + 1.958 <i>i</i>	0.051 + 2.237 <i>i</i>	1.288 + 2.189 <i>i</i>	0.515 + 4.980 <i>i</i>
420	1.458 + 1.956 <i>i</i>	0.046 + 2.357 <i>i</i>	1.265 + 2.249 <i>i</i>	0.540 + 5.105 <i>i</i>
430	1.450 + 1.948 <i>i</i>	0.040 + 2.462 <i>i</i>	1.250 + 2.305 <i>i</i>	0.565 + 5.229 <i>i</i>
440	1.420 + 1.936 <i>i</i>	0.038 + 2.554 <i>i</i>	1.241 + 2.351 <i>i</i>	0.591 + 5.347 <i>i</i>
450	1.383 + 1.917 <i>i</i>	0.040 + 2.647 <i>i</i>	1.240 + 2.393 <i>i</i>	0.618 + 5.470 <i>i</i>
460	1.354 + 1.887 <i>i</i>	0.045 + 2.752 <i>i</i>	1.246 + 2.436 <i>i</i>	0.646 + 5.590 <i>i</i>
470	1.315 + 1.852 <i>i</i>	0.050 + 2.859 <i>i</i>	1.250 + 2.479 <i>i</i>	0.675 + 5.714 <i>i</i>
480	1.243 + 1.822 <i>i</i>	0.052 + 2.954 <i>i</i>	1.243 + 2.516 <i>i</i>	0.705 + 5.838 <i>i</i>
490	1.129 + 1.816 <i>i</i>	0.051 + 3.041 <i>i</i>	1.228 + 2.547 <i>i</i>	0.736 + 5.959 <i>i</i>
500	0.973 + 1.856 <i>i</i>	0.049 + 3.128 <i>i</i>	1.215 + 2.575 <i>i</i>	0.769 + 6.080 <i>i</i>
510	0.793 + 1.947 <i>i</i>	0.049 + 3.220 <i>i</i>	1.204 + 2.597 <i>i</i>	0.803 + 6.198 <i>i</i>
520	0.633 + 2.068 <i>i</i>	0.050 + 3.314 <i>i</i>	1.183 + 2.608 <i>i</i>	0.839 + 6.323 <i>i</i>
530	0.528 + 2.200 <i>i</i>	0.054 + 3.410 <i>i</i>	1.143 + 2.601 <i>i</i>	0.876 + 6.447 <i>i</i>
540	0.468 + 2.335 <i>i</i>	0.058 + 3.505 <i>i</i>	1.085 + 2.587 <i>i</i>	0.916 + 6.562 <i>i</i>
550	0.426 + 2.468 <i>i</i>	0.060 + 3.595 <i>i</i>	1.012 + 2.577 <i>i</i>	0.958 + 6.690 <i>i</i>
560	0.382 + 2.595 <i>i</i>	0.058 + 3.679 <i>i</i>	0.929 + 2.584 <i>i</i>	1.004 + 6.807 <i>i</i>
570	0.337 + 2.718 <i>i</i>	0.053 + 3.761 <i>i</i>	0.833 + 2.617 <i>i</i>	1.049 + 6.923 <i>i</i>
580	0.297 + 2.839 <i>i</i>	0.050 + 3.842 <i>i</i>	0.724 + 2.685 <i>i</i>	1.097 + 7.036 <i>i</i>
590	0.266 + 2.959 <i>i</i>	0.051 + 3.925 <i>i</i>	0.600 + 2.796 <i>i</i>	1.148 + 7.146 <i>i</i>
600	0.242 + 3.078 <i>i</i>	0.054 + 4.009 <i>i</i>	0.474 + 2.938 <i>i</i>	1.200 + 7.260 <i>i</i>

610	$0.223 + 3.193i$	$0.058 + 4.094i$	$0.361 + 3.095i$	$1.248 + 7.369i$
620	$0.204 + 3.305i$	$0.060 + 4.177i$	$0.280 + 3.250i$	$1.301 + 7.481i$
630	$0.185 + 3.411i$	$0.060 + 4.257i$	$0.235 + 3.393i$	$1.357 + 7.588i$
640	$0.167 + 3.513i$	$0.057 + 4.335i$	$0.218 + 3.523i$	$1.414 + 7.691i$
650	$0.151 + 3.611i$	$0.053 + 4.413i$	$0.217 + 3.644i$	$1.470 + 7.790i$
660	$0.139 + 3.706i$	$0.050 + 4.491i$	$0.220 + 3.758i$	$1.536 + 7.900i$
670	$0.132 + 3.800i$	$0.047 + 4.569i$	$0.220 + 3.867i$	$1.599 + 8.008i$
680	$0.129 + 3.891i$	$0.045 + 4.648i$	$0.217 + 3.970i$	$1.674 + 8.115i$
690	$0.128 + 3.980i$	$0.043 + 4.727i$	$0.213 + 4.070i$	$1.750 + 8.221i$
700	$0.129 + 4.068i$	$0.041 + 4.806i$	$0.210 + 4.167i$	$1.830 + 8.310i$
710	$0.131 + 4.155i$	$0.039 + 4.886i$	$0.211 + 4.261i$	$1.927 + 8.403i$
720	$0.133 + 4.240i$	$0.036 + 4.964i$	$0.215 + 4.353i$	$2.037 + 8.490i$
730	$0.134 + 4.325i$	$0.034 + 5.043i$	$0.221 + 4.443i$	$2.149 + 8.572i$
740	$0.136 + 4.409i$	$0.032 + 5.120i$	$0.229 + 4.530i$	$2.274 + 8.596i$
750	$0.138 + 4.492i$	$0.030 + 5.197i$	$0.236 + 4.615i$	$2.400 + 8.620i$
760	$0.141 + 4.575i$	$0.030 + 5.272i$	$0.242 + 4.698i$	$2.491 + 8.613i$
770	$0.144 + 4.659i$	$0.031 + 5.346i$	$0.247 + 4.778i$	$2.584 + 8.604i$
780	$0.148 + 4.742i$	$0.032 + 5.419i$	$0.250 + 4.857i$	$2.665 + 8.569i$
790	$0.151 + 4.825i$	$0.034 + 5.492i$	$0.252 + 4.935i$	$2.733 + 8.509i$
800	$0.154 + 4.908i$	$0.036 + 5.566i$	$0.254 + 5.013i$	$2.800 + 8.449i$
820	$0.160 + 5.075i$	$0.040 + 5.719i$	$0.260 + 5.172i$	$2.760 + 8.338i$
840	$0.163 + 5.241i$	$0.041 + 5.881i$	$0.269 + 5.337i$	$2.666 + 8.258i$
860	$0.164 + 5.406i$	$0.041 + 6.048i$	$0.281 + 5.506i$	$2.531 + 8.203i$
880	$0.167 + 5.568i$	$0.040 + 6.214i$	$0.294 + 5.672i$	$2.314 + 8.194i$
900	$0.173 + 5.725i$	$0.040 + 6.375i$	$0.304 + 5.830i$	$2.060 + 8.300i$
920	$0.182 + 5.878i$	$0.040 + 6.528i$	$0.310 + 5.977i$	$1.838 + 8.452i$
940	$0.193 + 6.027i$	$0.040 + 6.675i$	$0.314 + 6.118i$	$1.602 + 8.724i$
960	$0.206 + 6.174i$	$0.040 + 6.819i$	$0.317 + 6.255i$	$1.454 + 9.039i$
980	$0.218 + 6.321i$	$0.040 + 6.963i$	$0.319 + 6.393i$	$1.401 + 9.322i$
1000	$0.229 + 6.468i$	$0.039 + 7.109i$	$0.323 + 6.534i$	$1.350 + 9.580i$

Die angegebenen komplexen Brechungsindizes basieren auf den interpolierten Literaturwerten aus [427, 433, 434].

## C Theoretische Analyse

Im Folgenden sind grundlegende Aspekte zur theoretischen Beschreibung der dieser Arbeit zugrunde liegenden physikalischen Probleme dargestellt.

### C.1 Bessel-Differentialgleichung & Bessel-Funktionen

Schwingformen physikalischer Schwingungsprobleme lassen sich häufig durch die sogenannte Bessel'sche Differentialgleichung<sup>2</sup> beschreiben. Beispiele hierfür sind eine schwingende Saite, eine schwingende Membran oder Beugung elektromagnetischer Wellen am Spalt [83]. Die Differentialgleichung ist linear zweiter Ordnung und zählt zur Klasse der gewöhnlichen Differentialgleichungen [515–517]. Die Gleichung

$$\left[ z^2 \frac{d}{dz^2} + z \frac{d}{dz} + (z^2 - \nu^2) \right] \cdot g(z) = 0 \quad (\text{C.1})$$

mit  $\nu \in \mathbb{R} = \text{const}$  heist *Bessel'sche Differentialgleichung der Ordnung  $\nu$* . Häufig ist  $\nu \in \mathbb{N} \subset \mathbb{R}$ .

Lösungen der Differentialgleichung werden als *Bessel-Funktionen* bezeichnet. Diese erhält man durch Potenzreihenentwicklung und Koeffizientenvergleich:

$$\mathfrak{J}_\nu(z) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n! \Gamma(n - \nu + 1)} \left( \frac{z}{2} \right)^{2n - \nu} \quad \text{mit:} \quad \Gamma(z) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n^z \cdot n!}{z(z+1)(z+2)\dots(z+n)} \quad (\text{C.2})$$

Funktionen der Form Gl. (C.2) heißen *Bessel-Funktionen erster Art der Ordnung  $\nu$*  und sind definiert für  $z \in \mathbb{R}^+$ ,  $\nu \in \mathbb{R}$ . Ist  $\nu \in \mathbb{N}_0$  so kann die Funktion auf  $z \in \mathbb{R}$  erweitert werden. Die Graphen der Bessel-Funktionen  $\mathfrak{J}_0, \dots, \mathfrak{J}_3$  sind in Abb. C.1 dargestellt. Zur Berechnung der Bessel-Funktionen wird die  $\Gamma$ -Funktion<sup>3</sup> benötigt.

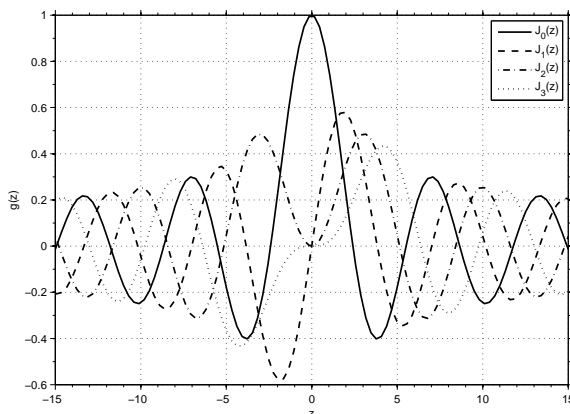


Abb. C.1: Graphen der Bessel-Funktionen erster Art  $\mathfrak{J}_\nu$  für  $\nu \in [0 \dots 3]$ .

<sup>2</sup>nach: Friedrich Wilhelm Bessel (\*1784 – †1846) – deutscher Astronom und Mathematiker.

<sup>3</sup>nach: Carl Friedrich Gauß (\*1777 – †1855) – deutscher Mathematiker, Physiker und Astronom.

$$\mathfrak{Y}_\nu(z) = 2\pi \cdot \left[ (\gamma + \ln z - \ln 2) \cdot \mathfrak{J}_\nu(z) - \frac{1}{2} \sum_{n=0}^{\nu-1} \frac{(\nu - n - 1)!}{n!} \left(\frac{z}{2}\right)^{2n-\nu} - \frac{1}{2} \sum_{n=0}^{\nu-1} \frac{(-1)^n \cdot (h_n + h_{n+\nu})}{n!(n+\nu)!} \left(\frac{z}{2}\right)^{2n+\nu} \right] \tag{C.3}$$

$$z \in \mathbb{R}^+, \quad \nu \in \mathbb{N}, \quad h_n = \sum_{k=0}^n \frac{1}{k}, \quad \gamma = \lim_{k \rightarrow \infty} (h_k - \ln k)$$

Die Funktionen analog Gl. (C.3) werden respektive als *Bessel-Funktionen zweiter Art der Ordnung*  $\nu$  bezeichnet.  $\gamma = \lim_{\nu \rightarrow \infty} \left( \sum_{k=0}^{\nu} \frac{1}{k} - \ln \nu \right) = 0.5772156649$  ist die Euler-Mascheroni-Konstante<sup>4</sup> [518].

### C.2 Kugelkoordinaten

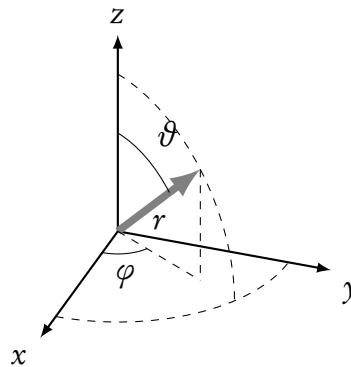


Abb. C.2: Kugelkoordinaten

**Definition:**

$$\begin{aligned} x &= r \sin \vartheta \cos \varphi & y &= r \sin \vartheta \sin \varphi & z &= r \cos \vartheta \\ r &= \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} & \vartheta &= \arctan \frac{\sqrt{x^2 + y^2}}{z} & \varphi &= \arctan \frac{y}{x} \end{aligned} \tag{C.4}$$

Grafisch ist dies in Abb. C.2 dargestellt.

**Transformationen**

$$\begin{pmatrix} V_r \\ V_\vartheta \\ V_\varphi \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sin \vartheta \cos \varphi & \sin \vartheta \sin \varphi & \cos \vartheta \\ \cos \vartheta \cos \varphi & \cos \vartheta \sin \varphi & -\sin \vartheta \\ -\sin \varphi & \cos \varphi & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} V_x \\ V_y \\ V_z \end{pmatrix} \tag{C.5}$$

$$\begin{pmatrix} V_x \\ V_y \\ V_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sin \vartheta \cos \varphi & \sin \vartheta \sin \varphi & -\sin \varphi \\ \cos \vartheta \cos \varphi & \cos \vartheta \sin \varphi & \cos \varphi \\ \cos \vartheta & -\sin \vartheta & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} V_r \\ V_\vartheta \\ V_\varphi \end{pmatrix} \tag{C.6}$$

$$\tag{C.7}$$

<sup>4</sup>nach: Leonhard Euler (\*1707 – †1783) und Lorenzo Mascheroni (\*1750 – †1800) - Mathematiker.

## Vektoroperatoren

Gradient:

$$\text{grad } s = \nabla \cdot s = \frac{\partial s}{\partial r} \vec{e}_r + \frac{1}{r} \frac{\partial s}{\partial \vartheta} \vec{e}_\vartheta + \frac{1}{r \sin \vartheta} \frac{\partial s}{\partial \varphi} \vec{e}_\varphi \quad (\text{C.8})$$

Divergenz:

$$\text{div } \vec{V} = \nabla \cdot \vec{V} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial (r^2 V_r)}{\partial r} + \frac{1}{r \sin \vartheta} \frac{\partial (\sin \vartheta V_\vartheta)}{\partial \vartheta} + \frac{1}{r \sin \vartheta} \frac{\partial V_\varphi}{\partial \varphi} \quad (\text{C.9})$$

Rotation:

$$\begin{aligned} \text{rot } \vec{V} = \nabla \times \vec{V} &= \frac{1}{r \sin \vartheta} \cdot \left[ \frac{\partial}{\partial \vartheta} (\sin \vartheta V_\varphi) - \frac{\partial V_\vartheta}{\partial \varphi} \right] \vec{e}_r \\ &+ \left[ \frac{1}{r \sin \vartheta} \frac{\partial V_r}{\partial \varphi} - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r V_\varphi) \right] \vec{e}_\vartheta + \frac{1}{r} \left[ \frac{\partial}{\partial r} (r V_\vartheta) - \frac{\partial V_r}{\partial \vartheta} \right] \vec{e}_\varphi \end{aligned} \quad (\text{C.10})$$

Skalarer Laplace-Operator:

$$\Delta s = \nabla^2 s = \frac{1}{r^2} \frac{\partial s}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial s}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin \vartheta \frac{\partial s}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 s}{\partial \varphi^2} \quad (\text{C.11})$$

Vektorieller Laplace-Operator:

$$\Delta \vec{V} = \nabla^2 \vec{V} = \nabla (\nabla \cdot \vec{V}) - \nabla \times \nabla \times \vec{V} \quad (\text{C.12})$$

## Vektoridentitäten

$$\text{grad } (s \cdot t) = t \cdot \text{grad } s + s \cdot \text{grad } t \quad (\text{C.13})$$

$$\text{div } (s \cdot \vec{V}) = \vec{V} \cdot \text{grad } s + s \cdot \text{div } \vec{V} \quad (\text{C.14})$$

$$\text{div } (\vec{V} \times \vec{w}) = \vec{w} \cdot \text{rot } \vec{V} - \vec{V} \cdot \text{rot } \vec{w} \quad (\text{C.15})$$

$$\text{rot } (s \cdot \vec{V}) = s \cdot \text{rot } \vec{V} + \text{grad } (s \times \vec{V}) \quad (\text{C.16})$$

$$\text{rot grad } s = \vec{0} \quad (\text{C.17})$$

$$\text{div rot } \vec{V} = 0 \quad (\text{C.18})$$

# Literaturverzeichnis

- [1] M. Eggenesperger. *Energierelaxation fluoreszierender Fulgide*. Diplomarbeit Universität Stuttgart 3. Physikalisches Institut 2007.
- [2] S C. Esener und P.M. Rentzepis. *Two-photon 3D optical memories*. In *Proc. SPIE* **1499** S. 144–147 1991.
- [3] S. Kawata. *Photorefractive optics in three-dimensional digital memory*. *Proc. IEEE* **87**(12) (1999) 2009–2020.
- [4] S. Kawata und Y. Kawata. *Three-dimensional optical data storage using photochromic materials*. *Chem. Rev.* **100** (2000) 1777–1788.
- [5] T. Yanagisawa, T. Nomoto, H. Kuribayashi und S. Ohsawa. *Analysis of the crosstalk in a high-density optical disc system*. *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* **38**(3 B) (1999) 1742–1743.
- [6] H.-Y.S. Li und D. Psaltis. *Three-dimensional holographic disks*. *Appl. Opt.* **33**(17) (1994) 3764–3774.
- [7] M. Hamano und M. Irie. *Rewritable near-field optical recording on photochromic thin films*. *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**(3) (1996) 1764–1767.
- [8] S.-H. Kim. *Functional Dyes*. Elsevier Science Amsterdam 2006.
- [9] S. Rath und H. Port. *Dewetting of thin UHV-deposited organic films*. *Chem. Phys. Lett.* **421**(1-3) (2006) 152–156.
- [10] D. Sauer. *Kontrolliertes Entnetzen organischer molekularer schichten*. Diplomarbeit Universität Stuttgart 3. Physikalisches Institut 2006.
- [11] S. Rath. *Periodisch angeordnete photochrome Dots für hochdichte optische Speicher*. Dissertation Universität Stuttgart 3. Physikalisches Institut 2007.
- [12] S. Rath, M. Heilig, H. Port und J. Wrachtrup. *Periodic organic nanodot patterns for optical memory*. *Nano Lett.* **7**(12) (2007) 3845–3848.
- [13] T. Klingler. *Optisches Schalten von Fulgiden in UHV-Aufdampfschichten*. Diplomarbeit Universität Stuttgart 3. Physikalisches Institut 1998.
- [14] O. Mack. *Aufwuchsverhalten und optische Eigenschaften von Fulgid-Aufdampfschichten*. Diplomarbeit Universität Stuttgart 3. Physikalisches Institut 2000.
- [15] M. Strauß. *Nanostrukturierte Dünnschichten photochromer Fulgide*. Diplomarbeit Universität Stuttgart 3. Physikalisches Institut 2001.
- [16] D.R. Turner. *Patent: US 4469554 - Etch procedure for optical fibers* 1984.

- [17] O. Mager. *Aufbau eines optischen Nahfeld-Mikroskops zur Untersuchung dünner Schichten*. Diplomarbeit Universität Stuttgart 3. Physikalisches Institut 1995.
- [18] O. Mager. *Nahfeldoptische Untersuchungen zum lokalen Schaltverhalten photochromer Fulgide*. Dissertation Universität Stuttgart 3. Physikalisches Institut 2000.
- [19] S. Rath. *Optische Nahfeldmikroskopie an organischen photochromen Schichten*. Diplomarbeit Universität Stuttgart 3. Physikalisches Institut 2000.
- [20] M. Heilig. *Optische Rastersondenmikroskopie und Strukturierung organischer Dünnschichten*. Wissenschaftliche Zulassungsarbeit Universität Stuttgart 3. Physikalisches Institut 2000.
- [21] H.C. Wolf. *Sonderforschungsbereich 329: Physikalische und chemische Grundlagen der Molekularelektronik - Abschlußbericht*. Universität Stuttgart 1998.
- [22] K. Ulrich. *Kinetik der Photochromie des Thiophenfulgids*. Diplomarbeit Universität Stuttgart 3. Physikalisches Institut 1988.
- [23] K. Ulrich. *Optische Spektroskopie photochromer Fulgide - Modellverbindungen für molekulare Schalter*. Dissertation Universität Stuttgart 3. Physikalisches Institut 1991.
- [24] M. Seibold. *Optisches Schalten von Fulgiden in fester Matrix und in Schichten*. Diplomarbeit Universität Stuttgart 3. Physikalisches Institut 1994.
- [25] M. Seibold. *Spektroskopische Untersuchungen zur Anwendung photochromer Fulgide als optische Schalter und Speicher*. Dissertation Universität Stuttgart 3. Physikalisches Institut 1997.
- [26] M. Handschuh, M. Seibold, H. Port und H.C. Wolf. *Dynamics of the Cyclization Reaction in Photochromic Furyl Fulgides*. J. Phys. Chem. A **101** (1997) 502.
- [27] H. Port, M. Hennrich, M. Seibold und H.C. Wolf. *Photoswitchable ultrafast energy transfer in donor-acceptor-substituted fulgides*. In *Proc.-Electrochem.Soc.* **98-25**. Excitonic Processes in Condensed Matter 1998.
- [28] I. Ramsteiner. *Transiente Absorption zum optischen Schalten intramolekularer Transferprozesse*. Diplomarbeit Universität Stuttgart 3. Physikalisches Institut 2000.
- [29] T. Schöck. *Ultraschnelle reversible Photoisomerisierung in verschiedener Umgebung*. Diplomarbeit Universität Stuttgart 3. Physikalisches Institut 2004.
- [30] H. Port, P. Gärtner, M. Hennrich, I. Ramsteiner und T. Schöck. *Ultrafast photochromic reactions of fulgide photoswitches*. Mol. Cryst. Liq. Cryst. **430** (2005) 15–21.
- [31] P. Mapleston. *Blu-ray discs may turn acrylic's prospects around*. Mod. Plast. **79**(8) (2002) 37.
- [32] J.B. Schwerin. *CD-Rom market opportunities: highlights of a major market research study*. In *Proceedings - National Online Meeting S.* 415–420 1986.
- [33] M.S. White. *Impact of optical disc technologies on the storage and distribution of patent and trademark information*. World Patent Infor. **8**(3) (1986) 177–181.



- [34] H. Yamada. *DVD overview*. In *Digest of Technical Papers - IEEE International Conference on Consumer Electronics S.* 346–347 1996.
- [35] A. Hirotsune, Y. Miyauchi und M. Terao. *High-density recording on a phase-change optical disk with suppression of material flow and recording-mark shape-deformation*. *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* **35**(1 SUPPL. B) (1996) 346–349.
- [36] M. Shinoda, K. Nakamura, M. Yabe, N. Watanabe, T. Sotoh, N. Hirai, T. Fujita, K. Kime und Y. Ishida. *Optical pick-up for DVD*. In *Digest of Technical Papers - IEEE International Conference on Consumer Electronics S.* 410–411 1996.
- [37] S.-I. Tanaka und J. Yonemitsu. *Blu-ray disc*. *Kyokai Joho Imeji Zasshi/Journal of the Institute of Image Information and Television Engineers* **56**(4) (2002) 552.
- [38] S.G. Stan und J.O. Farmer. *Blu-ray disc: Introduction*. In *Proceedings of the IEEE International Symposium on Consumer Electronics, ISCE S.* 69 2003.
- [39] C. Herpel und H. Peters. *Blu-ray disc-DVD next generation?* In *ITG-Fachbericht* **179** S. 135–140. VDE-Verlag 2003.
- [40] A. Luigi, B. Sandro und M. Pierangelo. *Effective nonlinear receivers for high density optical recording*. *IEICE Trans. Electron.* **E85-C**(9) (2002) 1675–1683.
- [41] Y. Hirshberg. *Reversible formation and eradication of colors by irradiation at low temperatures - A photochemical memory model*. *J. Amer. Chem. Soc.* **78**(10) (1956) 2304–2312.
- [42] H.G. Heller, S.N. Oliver und S.A. Harris. *Patent: EP190016-B1 - Photochromic 3-Pyrryl Fulgides & Fulgimides* Jan. 1986.
- [43] M. Irie und M. Mohri. *Thermally irreversible photochromic systems. Reversible photocyclization of diarylethene derivatives*. *J. Org. Chem.* **53**(4) (1988) 803–808.
- [44] D.A. Parthenopoulos und P.M. Rentzepis. *Three-dimensional optical storage memory*. *Science* **245**(4920) (1989) 843–845.
- [45] G.J. Ashwell. *Photochromic memory devices*. *Nature* **347**(6294) (1990) 617.
- [46] F. Matsui, H. Taniguchi, Y. Yokoyama, K. Sugiyama und Y. Kurita. *Application of photochromic 5-dimethylaminoindolylfulgide to photon-mode erasable optical memory media with nondestructive readout ability based on wavelength dependence of bleaching quantum yield*. *Chem. Lett.* (10) (1994) 1869–1872.
- [47] A.S. Dvornikov und P.M. Rentzepis. *Photochromism: Non-linear picosecond kinetics and 3D computer memory*. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **246** (1994) 379–388.
- [48] M. Irie, Y. Yokoyama, G. Berkovic, N. Hampp, S. Kawata, B.L. Feringa, J.A. Delaire, K. Ichimura und N. Tamai. *Photochromism: Memories and Switches*. *Chem. Rev.* **100**(5) (2000) 1683–1890.
- [49] A.S. Dvornikov, T.D. Milster, E. Walker und P.M. Rentzepis. *Two-photon 3D high-density optical storage media: Optical properties, temperature, radiation, and fatigue studies*. In *Photonics for Space Environments XI - Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering* **6308** 2006.

- [50] E. Walker, A.S. Dvornikov und P.M. Rentzepis. *Terabyte recorded in two-photon 3D disk*. Appl. Opt. **47**(22) (2008) 4133–4139.
- [51] A.S. Dvornikov, E.P. Walker und P.M. Rentzepis. *Two-Photon Three-Dimensional Optical Storage Memory*. J. Phys. Chem. A **113**(49) (2009) 13633–13644.
- [52] S. Rath, O. Mager, T. Klingler und H. Port. *Nano-optical reversible switching of organic photochromes*. J. Microsc. **203**(2) (2001) 182–187.
- [53] A.S. Dvornikov, E. Walker und P.M. Rentzepis. *Studies of new non-destructive read-out media for two photon 3D high density storage*. In *NLO Materials II - Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering* **6331** 2006.
- [54] M. Seibold und H. Port. *Mid-infrared recognition of the reversible photoswitching of fulgides*. Chem. Phys. Lett. **252** (1996) 135–140.
- [55] P.J. Darcy, H.G. Heller, P.J. Strydom und J. Whittall. *Photochromic heterocyclic fulgides Part 2: electrocyclic reactions of (e)-alpha-2,5-dimethyl-3-furylethylidene(alkyl-substituted methylene)-succinic anhydrides*. J. Chem. Soc. Perkin Trans. (1981) 202–205.
- [56] H.G. Heller und S. Oliver. *Photochromic heterocyclic fulgides. Part 1. Rearrangement reactions of (E)-alpha-3-furylethylidene(isopropylidene)succinic anhydride*. J. Chem. Soc. Perkin Trans. (1981) 197–201.
- [57] H.G. Heller, C.C. Elliot, K. Koh, S. Al-Shihry und J. Whittall. *The design and development of photochromic systems for commercial applications*. Spec.-Publ. - R. Soc. Chem. **125** (1993) 156.
- [58] A. Kaneko, A. Tomoda, M. Ishizuka, H. Suzuki und R. Matsushima. *Photochemical fatigue resistances and thermal stabilities of heterocyclic fulgides in PMMA film*. Bull. Chem. Soc. Jpn. **61**(10) (1988) 3569–3573.
- [59] S. Uchida, S. Yamada, Y. Yokoyama und Y. Kurita. *Steric effects of substituents on the photochromism of indolylfulgides*. Bull. Chem. Soc. Jpn. **68**(6) (1995) 1677–1682.
- [60] C. Lenoble und R.S. Becker. *Photophysics, photochemistry, and kinetics of photochromic fulgides*. J. Phys. Chem. **90**(12) (1986) 2651–2654.
- [61] M. Hennrich. *Kurzzeitspektroskopie an Fulgiden in fester Umgebung*. Diplomarbeit Universität Stuttgart 3. Physikalisches Institut 1998.
- [62] K. Ulrich, H. Port und P. Bäuerle. *Photochromic thiophenefulgide absorption spectra and kinetics of photochemical isomerizations*. Chem. Phys. Lett. **145**(4-5) (1989) 437–442.
- [63] K. Ulrich und H. Port. *Optical investigations of the valence isomerization of fulgides*. J. Mol. Struct. **218**(C) (1990) 45–50.
- [64] H.G. Heller. *persönliche Mitteilung* 2003.
- [65] Y.C. Liang, A.S. Dvornikov und P.M. Rentzepis. *Solvent and ring substitution effect on the photochromic behavior of fluorescent 2-indolylfulgide derivatives*. J. Phot.Chem. Phot.Bio. A **125**(1-3) (1999) 79–84.
- [66] Y. Yokoyama. *Fulgides for Memories and Switches*. Chem. Rev. **100** (2000) 1717.

- [67] S. Rath, M. Heilig, E. Al-Khalisy, T. Klingler und H. Port. *Fluorescence and X-ray detected reversible switching of photochromic nanostructures*. J. Lumin. **108**(1-4) (2004) 401–405.
- [68] A.S. Dvornikov, C.M. Taylor, Y.C. Liang und P.M. Rentzepis. *Photorearrangement mechanism of 1-nitronaphthaldehyde and application to three-dimensional optical storage devices*. J. Phot.Chem. Phot.Bio. A **112**(1) (1998) 39–46.
- [69] C. Gary und D. Timucin. *Holographic data storage using bacteriorhodopsin*. In *Optical Data Storage Topical Meeting S.* 62–63 1997.
- [70] V.A. Barachevsky. *Organic storage media for holographic optical memory: state-of-the-art and future*. In *Proc. SPIE* **4149** S. 205–212 2000.
- [71] M. Lee, S. Takekawa, Y. Furukawa, K. Kitamura und H. Hatano. *Holographic memory using photochromic LiNbO<sub>3</sub> : Tb, Fe crystals*. In *Conference on Lasers and Electro-Optics* S. 470 2001.
- [72] I. Chapurin, S.V. Robu, O.Ia. Korshak, E. Rotari, C. Lafond, A. Tork und R.A. Lessard. *High-density rewritable holographic recording onto photochromic composite media*. In *Proc. SPIE* **4342** S. 589–592 2002.
- [73] E. Kim, J. Park, S.Y. Cho, N. Kim und J.H. Kim. *Preparation and holographic recording of diarylethene-doped photochromic films*. ETRI J. **25**(4) (2003) 253–257.
- [74] M.-S. Kim, T. Sakata, T. Kawai und M. Irie. *Amorphous photochromic films for near-field optical recording*. Jpn. J. Appl. Phys. **42**(6 A) (2003) 3676–3681.
- [75] E. Al-Khalisy. *Optisches Schalten und hochempfindlicher Fluoreszenznachweis einzelner photochromer Moleküle und Nanokristallite*. Diplomarbeit Universität Stuttgart 3. Physikalisches Institut 2003.
- [76] Th. Förster. *Energiewanderung und Fluoreszenz*. Naturwissenschaften **6** (1946) 166–175.
- [77] Th. Förster. *Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz*. Ann. Phys. **437**(1-2) (1948) 55–75.
- [78] R.M. Clegg. *History of FRET in Reviews in Fluorescence*. Springer 2006.
- [79] Bergmann Schaefer / Hrsg. Heinz Niedrig. *Optik 3 der Lehrbuch der Experimentalphysik*. de Gruyter 1993.
- [80] E. Abbe. *Beiträge zur Theorie des Mikroskops und der mikroskopischen Wahrnehmung*. Arch. Mikrosk. Anat. **9** (1873) 413–468.
- [81] H. Helmholtz. *Die theoretische Grenze für die Leistungsfähigkeit der Mikroskope*. In J.C. Poggendorff (Editor), *Annalen der Physik. Jubelband* S. 557–584. J. A. Barth Leipzig 1874.
- [82] L. Novotny und B. Hecht. *Principles of Nano-Optics*. Cambridge University Press Cambridge, UK 2006.
- [83] G.B. Airy. *On the Diffraction of an Object-glass with Circular Aperture*. Transactions of the Cambridge Philosophical Society **5** (1835) 283–291.
- [84] L. Rayleigh. *On the theory of optical instruments, with special reference to the microscope*. Philos. Mag. **42**(5) (1896) 167–195.
- [85] G. Toraldo Di Francia. *Resolving power and information*. J. Opt. Soc. Am. **45**(7) (1955) 497–501.

- [86] M. Schrader und S.W. Hell. *4Pi-confocal images with axial superresolution*. J. Microsc. **183**(2) (1996) 189–193.
- [87] T.A. Klar, S. Jakobs, M. Dyba, A. Egnér und S.W. Hell. *Fluorescence microscopy with diffraction resolution barrier broken by stimulated emission*. P. Natl. Acad. Sci. USA **97**(15) (2000) 8206–8210.
- [88] K.I. Willig, S.O. Rizzoli, V. Westphal, R. Jahn und S.W. Hell. *STED microscopy reveals that synaptotagmin remains clustered after synaptic vesicle exocytosis*. Nature **440**(7086) (2006) 935–939.
- [89] M.G.L. Gustafsson. *Nonlinear structured-illumination microscopy: Wide-field fluorescence imaging with theoretically unlimited resolution*. Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. **102**(37) (2005) 13081–13086.
- [90] G. Binning und H. Rohrer. *Scanning tunneling microscopy*. Helv. Phys. Acta **55** (1982) 726–735.
- [91] G. Binning, C.F. Quate und C. Gerberg. *Atomic force microscope*. Phys. Rev. Lett. **54** (1986) 930–933.
- [92] D.P.E. Smith, G. Binnig und C.F. Quate. *Atomic point-contact imaging*. Appl. Phys. Lett. **49**(18) (1986) 1166–1168.
- [93] M.D. Kirk, T.R. Albrecht und C.F. Quate. *Low-temperature atomic force microscopy*. Rev. Sci. Instrum. **59**(6) (1988) 833–835.
- [94] E. Meyer, H. Heinzelmann, H. Rudin und H.-J. Güntherodt. *Atomic resolution on LiF (001) by atomic force microscopy*. Z. Phys. B Con. Mat. **79**(1) (1990) 3–4.
- [95] D. Rugar und P. Hansma. *Atomic force microscopy*. Phys. Today **43**(10) (1990) 23–30.
- [96] B.L. Blackford, M.H. Jericho und P.J. Mulhern. *A review of scanning tunneling microscope and atomic force microscope imaging of large biological structures: Problems and prospects*. Scanning Microsc. **5**(4) (1991) 907–918.
- [97] H. Arakawa, K. Umemura und A. Ikai. *Protein images obtained by STM, AFM and TEM*. Nature **358**(6382) (1992) 171–173.
- [98] F.J. Giessibl. *Advances in atomic force microscopy*. Rev. Mod. Phys. **75**(3) (2003) 949–983.
- [99] S. Werner, O. Rudow, C. Mihalcea und E. Osterschulze. *Cantilever probes with aperture tips for polarisation-sensitive scanning near-field optical microscopy*. Appl. Phys. A **66** (1998) 367–370.
- [100] J. Tamayo und R. Garcia. *Deformation, Contact, Time and Phase Contrast in Tapping mode Scanning Force Microscopy*. Langmuir **12** (1996) 4430–4435.
- [101] O. Marti, S. Gould und P.K. Hansma. *Control electronics for atomic force microscopy*. Rev. Sci. Instrum. **59**(6) (1988) 836–839.
- [102] K. Karrai und R.D. Grober. *Piezoelectric tip-sample distance control for near field optical microscopes*. Appl. Phys. Lett. (1995) 1842.
- [103] L. Novotny, B. Hecht und D.W. Pohl. *Implications of high resolution to near-field optical microscopy*. Ultramicroscopy **71** (1998) 341–344.

- [104] L. Novotny, E.J. Sánchez und X. Sunney Xie. *Near-field optical imaging using metal tips illuminated by higher-order Hermite-Gaussian beams*. Ultramicroscopy **71**(1-4) (1998) 21–29.
- [105] H. Göttlich, R.W. Stark, J.D. Pedarnig und W.M. Heckl. *Noncontact scanning force microscopy based on a modified tuning fork sensor*. Rev. Sci. Instrum. **71**(8) (2000) 3104–3107.
- [106] A. Hartschuh, E.J. Sánchez, X.S. Xie und L. Novotny. *High-resolution near-field Raman microscopy of single-walled carbon nanotubes*. Phys. Rev. Lett. **90**(9) (2003) 095503/1–095503/4.
- [107] H. Ditlbacher, A. Hohenau, D. Wagner, U. Kreibitz, M. Rogers, F. Hofer, F.R. Aussenegg und J.R. Krenn. *Silver nanowires as surface plasmon resonators*. Phys. Rev. Lett. **95**(25) (2005) 1–4.
- [108] J-K. Leong und C.C. Williams. *Shear force microscopy with capacitance detection for near-field scanning optical microscopy*. Appl. Phys. Lett. **66**(11) (1995) 1432–1435.
- [109] T. Wilson. *Confocal Microscopy*. Acad 1990.
- [110] T.R. Corle und G.S. Kino. *Confocal Scanning Optical Microscopy and Related Imaging Systems*. Academic Press 1996.
- [111] R.H. Webb. *Confocal Optical Microscopy*. Rep. Prog. Phys. **59** (1996) 427–471.
- [112] M. Minsky. *Memoir on inventing the confocal scanning microscop*. Scanning **10** (1988) 128–138.
- [113] M. Minsky. *Patent US 3,013,467 - Microscopy Apparatus* 1957.
- [114] M.D. Egger und M. Petran. *New reflected-light microscope for viewing unstained brain and ganglion cells*. Science **157**(3786) (1967) 305–307.
- [115] M.D. Egger, W. Gezari, P. Davidovits, M. Hadravski und M. Petran. *Observation of nerve fibers in incident light*. Experientia **25**(11) (1969) 1225–1226.
- [116] P. Davidovits und M.D. Egger. *Scanning laser microscope*. Nature **223**(208) (1969) 831.
- [117] M. Petran und M. Hadravski. *Patent US 3,517,980 - Method and arrangement for improving the resolving power and contrast*. US Patent Office 1970.
- [118] M. Petran und M. Hadravski. *Patent GB 1,183,352 - Improvements in or relating to Optical Microscopes*. UK Patent Office 1970.
- [119] G.J. Brakenhoff, P. Blom und P. Barends. *Confocal scanning light microscopy with high aperture immersion lenses*. J. Microsc. **117**(2) (1979) 219–232.
- [120] G.J. Brakenhoff. *Imaging modes in confocal scanning light microscopy (CSLM)*. J. Microsc. **117**(2) (1979) 233–242.
- [121] C.R.J. Sheppard und T. Wilson. *The image of a single point in microscopes of large numerical aperture*. Proc. Roy. Soc. Lond. A **379** (1982) 145–152.
- [122] T. Wilson und C.J.R. Sheppard. *Theory and practice of scanning optical microscopy*. Academic Press London, UK 1984.

- [123] M. Heilig, M. Domhan und H. Port. *Optical properties and morphology of thin diindenoperylene films*. J. Lumin. **110**(4 SPEC. ISS.) (2004) 290–295.
- [124] A.R. Rao, F.Y. Wu, J.R. Mandeville und P.J. Kerstens. *Fast confocal image processing for inspection*. In Bowyer Kevin W. (Editor), *Proc. SPIE 1708* S. 78–87 Orlando, FL, USA 1992. Publ by Int Soc for Optical Engineering, Bellingham, WA, United States.
- [125] P.F. Curley, A.I. Ferguson, J.G. White und W.B. Amos. *Application of a femtosecond self-sustaining mode-locked Ti:sapphire laser to the field of laser scanning confocal microscopy*. Opt. Quantum. Electron. **24**(8) (1992) 851–859.
- [126] P.E. Hanninen und S.W. Hell. *Femtosecond pulse broadening in the focal region of a two-photon fluorescence microscope*. Bioimaging **2**(3) (1994) 117–121.
- [127] G.R. Holtom, A. Zumbusch und X.S. Xie. *Coherent anti-Stokes Raman scattering microscopy*. In *Conference of Proceedings of the 1999 Quantum Electronics and Laser Science Conference (QELS '99)* S. 33–34 Baltimore, MD, USA 1999. IEEE, Piscataway, NJ, United States.
- [128] M. Hashimoto, T. Araki und S. Kawata. *Molecular vibration imaging in the fingerprint region by use of coherent anti-Stokes Raman scattering microscopy with a collinear configuration*. Opt. Lett. **25**(5-24) (2000) 1768–1770.
- [129] A. Volkmer, J.-X. Cheng und X.S. Xie. *Vibrational imaging with high sensitivity via epideTECTED coherent anti-stokes raman scattering microscopy*. Phys. Rev. Lett. **87**(2) (2001) 023901/1–023901/4.
- [130] A. Volkmer. *Vibrational imaging and microspectroscopies based on coherent anti-stokes raman scattering microscopy*. J. Phys. D: Appl. Phys. **38**(5) (2005) R59–R81.
- [131] K. Kneipp, H. Kneipp, M.S. Dresselhaus und S. Lefrant. *Surface-enhanced Raman scattering on single-wall carbon nanotubes*. Philos. T. Roy. Soc. A **362**(1824) (2004) 2361–2373.
- [132] K. Kneipp, H. Kneipp und H.G. Bohr. *Single-molecule SERS spectroscopy*. Top. Appl. Phys. **103** (2006) 261–278.
- [133] R.H. Webb. *Theoretical basis of confocal microscopy*. Methods Enzymol. **307** (1999) 3–20.
- [134] L. Novotny, R.D. Grober und K. Karrai. *Reflected image of a strongly focused spot*. Opt. Lett. **26**(11) (2001) 789–791.
- [135] T. Setälä, M. Kaivola und A.T. Friberg. *Degree of polarization in near fields of thermal sources: Effects of surface waves*. Phys. Rev. Lett. **88**(12) (2002) 1239021–1239024.
- [136] J. Ellis, A. Dogariu, S. Ponomarenko und E. Wolf. *Degree of polarization of statistically stationary electromagnetic fields*. Opt. Commun. **248**(4-6) (2005) 333–337.
- [137] A.V. Shchegrov, K. Joulain, R. Carminati und J.-J. Greffet. *Near-field spectral effects due to electromagnetic surface excitations*. Phys. Rev. Lett. **85**(7) (2000) 1548–1551.
- [138] R. Carminati, M. Nieto-Vesperinas und J.-J. Greffet. *Reciprocity of evanescent electromagnetic waves*. J. Opt. Soc. Am. A **15**(3) (1998) 706–712.

- [139] A. Apostol und A. Dogariu. *Spatial Correlations in the Near Field of Random Media*. Phys. Rev. Lett. **91**(9) (2003) 939011–939014.
- [140] H. Roychowdhury und E. Wolf. *Effects of spatial coherence on near-field spectra*. Opt. Lett. **28**(3) (2003) 170–172.
- [141] C.K. Carniglia und L. Mandel. *Quantization of evanescent electromagnetic waves*. Phys. Rev. D **3**(2) (1971) 280–296.
- [142] G.S. Agarwal. *Quantum electrodynamics in the presence of dielectrics and conductors. i. electromagnetic-field response functions and black-body fluctuations in finite geometries*. Phys. Rev. A **11**(1) (1975) 230–242.
- [143] O. Keller. *On the theory of spatial localization of photons*. Phys. Rep. **411**(1-3) (2005) 1–232.
- [144] J.R. Zurita-Sánchez, J.-J. Greffet und L. Novotny. *Friction forces arising from fluctuating thermal fields*. Phys. Rev. A **69**(2) (2004) 229021–2290214.
- [145] C. Henkel. *Nanometer scale electromagnetic field fluctuations*. Handbook of Computational and Theoretical Nanotechnology (2005).
- [146] U.C. Fischer. *Optical characteristics of 1.0  $\mu\text{m}$  circular apertures in a metal film as light sources for scanning ultramicroscopy*. J. Vac. Sci. Technol. B **3**(1) (1985) 386–390.
- [147] U.C. Fischer. *Submicrometer aperture in a thin metal film as a probe of its microenvironment through enhanced light scattering and fluorescence*. J. Opt. Soc. Am. B **3** (1986) 1239–1244.
- [148] H.J. Levene, J. Korlach, S.W. Turner, M. Foquet, H.G. Craighead und W.W. Webb. *Zero-mode waveguides for single-molecule analysis at high concentrations*. Science **299**(5607) (2003) 682–686.
- [149] E. H. Synge. *Suggested method for extending microscopic resolution into the ultramicroscopic region*. Philos. Mag. **6** (1928) 356–362.
- [150] D. McMullan. *The prehistory of scanned image microscopy. Part i: Scanned optical microscopes*. Proc. R. Microsc. Soc. **25** (1990) 127–131.
- [151] L. Novotny. *The History of Near-Field Optics*. In E. Wolf (Editor), *Progress in Optics* **50** chapter 5, S. 137–184. Elsevier Amsterdam 2007.
- [152] E.H. Synge. *An application of piezoelectricity to microscopy*. Philos. Mag. **13** (1932) 297–300.
- [153] E.H. Synge. *A microscopic method*. Philos. Mag. **11** (1931) 65–80.
- [154] U.C. Fischer und D.W. Pohl. *Observation of Single-Particle Plasmons by Near-Field Optical Microscopy*. Phys. Rev. Lett. **62**(4) (1989) 458–461.
- [155] L. Malmqvist und H.M. Hertz. *Two-color trapped-particle optical microscopy*. Opt. Lett. **19**(12) (1994) 853–855.
- [156] P. Anger, P. Bharadwaj und L. Novotny. *Enhancement and quenching of single-molecule fluorescence*. Phys. Rev. Lett. **96**(11) (2006) 1–4.

- [157] S. Kühn, U. Hakanson, L. Rogobete und V. Sandoghdar. *Enhancement of single-molecule fluorescence using a gold nanoparticle as an optical nanoantenna*. Phys. Rev. Lett. **97**(1) (2006).
- [158] J. Wessel. *Surface-enhanced optical microscopy*. J. Opt. Soc. Am. B **2** (1985) 1538–1541.
- [159] J.D. Jackson. *Klassische Elektrodynamik*. Walter de Gruyter Berlin 1983.
- [160] M. Specht, J.D. Pedarnig, W.M. Heckl und T.W. Hänsch. *Scanning plasmon near-field microscope*. Phys. Rev. Lett. **68**(4) (1992) 476–479.
- [161] O. Marti, H. Bielefeldt, B. Hecht, S. Herminghaus, P. Leiderer und J. Mlynek. *Near-field optical measurement of the surface plasmon field*. Opt. Commun. **96**(4-6) (1993) 225–228.
- [162] P. Dawson, F. De Fornel und J.-P. Goudonnet. *Imaging of surface plasmon propagation and edge interaction using a photon scanning tunneling microscope*. Phys. Rev. Lett. **72**(18) (1994) 2927–2930.
- [163] L. Novotny, R.X. Bian und X. Sunney Xie. *Theory of nanometric optical tweezers*. Phys. Rev. Lett. **79**(4) (1997) 645–648.
- [164] J.B. Jackson, S.L. Westcott, L.R. Hirsch, J.L. West und N.J. Halas. *Controlling the surface enhanced Raman effect via the nanoshell geometry*. Appl. Phys. Lett. **82**(2) (2003) 257–259.
- [165] P. Muhlschlegel, H.J. Eisler, O.J.F. Martin, B. Hecht und D.W. Pohl. *Resonant optical antennas*. Science **308**(5728) (2005) 1607–1609.
- [166] T. Kalkbrenner, U. Håkanson, A. Schädle, S. Burger, C. Henkel und V. Sandoghdar. *Optical microscopy via spectral modifications of a Nanoantenna*. Phys. Rev. Lett. **95**(20) (2005) 200801.
- [167] L. Novotny und S.J. Stranick. *Near-field optical microscopy and spectroscopy with pointed probes*. Annu. Rev. Phys. Chem. **57** (2006) 303–331.
- [168] R. Kappeler, D. Erni, Cui X. und L. Novotny. *Field computations of optical antennas*. J. Comput. Theor. Nanosci. **4**(3) (2007) 686–691.
- [169] L. Novotny. *Effective wavelength scaling for optical antennas*. Phys. Rev. Lett. **98**(26) (2007).
- [170] W. Kopelman, R. and Tan. *Near-field optical microscopy, spectroscopy and chemical sensors*. Appl. Spectrosc. Rev. **29**(1) (1994) 39–66.
- [171] M. Fujihira. *Fluorescence microscopy and spectroscopy by scanning nearfield optical/atomic force microscope (SNOM-AFM)*. NATO Science Series E **319** (1996) 205–221.
- [172] S.K. Sekatskii und V.S. Letokhov. *Single fluorescence centers on the tips of crystal needles: First observation and prospects for application in scanning one-atom fluorescence microscopy*. Appl. Phys. B **63**(5) (1997) 525–530.
- [173] U.C. Fischer. *Scanning near-field optical microscopy*. Scanning Probe Microscopy (1998) 161–210.
- [174] S.A. Vickery und R.C. Dunn. *Scanning near-field fluorescence resonance energy transfer microscopy*. Biophys. J. **76**(4) (1999) 1812–1818.



- [175] J. Michaelis, C. Hettich, J. Mlynek und V. Sandoghdar. *Optical microscopy using a single-molecule light source*. Nature **405**(6784) (2000) 325–328.
- [176] E.A. Ash und G. Nicholls. *Super-resolution aperture scanning microscope*. Nature **237**(5357) (1972) 510–512.
- [177] D. W. Pohl. *Patent EP 0,112,401-A1 - Optical Near-field Scanning Microscope*. Europäisches Patentamt 1984.
- [178] D. W. Pohl. *Patent US 4,604,520 - Optical near-field scanning microscope*. US Patent Office 1986.
- [179] D. W. Pohl, W. Denk und M. Lanz. *Optical stethoscopy: image recording with resolution  $\lambda/20$* . Appl. Phys. Lett. **44**(7) (1984) 651–653.
- [180] G. Binning, H. Rohrer, Ch. Gerber und E. Weibel. *Tunneling through a controllable vacuum gap*. Appl. Phys. Lett. **40**(2) (1982) 178–180.
- [181] A. Lewis, M. Isaacson, A. Murray und A. Harootunian. *Scanning optical spectral microscopy with 500Å spatial resolution*. Biophys. J. **41**(2) (1983) 405a.
- [182] A. Lewis, M. Isaacson, A. Harootunian und A. Muray. *A development of a 500Å spatial resolution light microscope. I. Light is efficiently transmitted through  $\lambda/16$  diameter apertures*. Ultramicroscopy **13**(3) (1984) 227–231.
- [183] E. Betzig, A. Harootunian, A. Lewis und M. Isaacson. *Near-field diffraction by a slit: implications for superresolution microscopy*. Appl. Opt. **25**(12) (1986) 1890–1900.
- [184] M.A. Paesler und P.J. Moyer. *Near-Field Optics: Theory, Instrumentation, and Applications*. The John Wiley & Sons Ltd. New York 1996.
- [185] H. Heinzelmann und D. W. Pohl. *Scanning near-field optical microscopy*. Appl. Phys. A **59**(2) (1994) 89–102.
- [186] B. Hecht, B. Sick, U.P. Wild, V. Deckert, R. Zenobi, O.J.F. Martin und D.W. Pohl. *Scanning near-field optical microscopy with aperture probes: Fundamentals and applications*. J. Chem. Phys. **112**(18) (2000) 7761–7774.
- [187] J. Ferber, U. C. Fischer, N. Hagedorn und H. Fuchs. *Internal reflection mode scanning near-field optical microscopy with the tetrahedral tip on metallic samples*. Appl. Phys. A **69** (1999) 581–589.
- [188] T. Sugiura, S. Kawata und T. Okada. *Fluorescence imaging with a laser trapping scanning near-field optical microscope*. J. Microsc. **194**(2-3) (1999) 291–294.
- [189] E. Sanchez, L. Novotny und X. Sunney Xie. *Near-field fluorescence microscopy based on two-photon excitation with metal tips*. Phys. Rev. Lett. **82**(20) (1999) 4014–4017.
- [190] J. Koglin, U.C. Fischer, K. Brzoska, W. Gohde und H. Fuchs. *The tetrahedral tip as a probe for scanning near-field optical and for scanning tunneling microscopy*. In *Photons and Local Probes* S. 79–92 Dordrecht, Netherlands 1995. NATO Advanced Research Kluwer Academic Publishers.
- [191] B. Knoll und F. Keilmann. *Electromagnetic fields in the cutoff regime of tapered metallic waveguides*. Opt. Commun. **162**(4–6) (1999) 177 – 181.

- [192] P. Gleyzes, A. Boccara und R. Bachelot. *Near-field optical microscopy using a metallic vibrating tip*. *Ultra-microscopy* **57**(2-3) (1995) 318–322.
- [193] F. Zenhausern, Y. Martin und H. Wickramasinghe. *Scanning interferometric apertureless microscopy: optical imaging at 10 angstrom resolution*. *Science* **269**(5227) (1995) 1083–1085.
- [194] C. Girard, O. Martin und A. Dereux. *Molecular lifetime changes induced by nanometer scale optical fields*. *Phys. Rev. Lett.* **75**(17) (1995) 3098–3101.
- [195] Y. Inouye und S. Kawata. *A scanning near-field optical microscope having scanning electron tunnelling microscope capability using a single metallic probe tip*. *J. Microsc.* **178**(pt.1) (1995) 14–19.
- [196] L. Novotny. *Allowed and forbidden light in near-field optics. I. A single dipolar light source*. *J. Opt. Soc. Am. A* **14**(1) (1997) 91–104.
- [197] L. Novotny. *Allowed and forbidden light in near-field optics. II. Interacting dipolar particles*. *J. Opt. Soc. Am. A* **14**(1) (1997) 105–113.
- [198] D. W. Pohl. *Near field optics seen as an antenna problem*. *Near-Field Optics: Principles and Applications* (2000) 9–21.
- [199] N. Van Hulst und E. Borgonjen M. Moers. *Applications of near field optical microscopy: fluorescence in situ hybridisation, Langmuir-Blodgett films and integrated optical waveguides*. In *Photons and Local Probes* S. 165–180 Dordrecht, Netherlands 1995. NATO Advanced Research Kluwer Academic Publishers.
- [200] J. Krenn, A. Dereux, J. Weeber, E. Bourillot, Y. Lacroute, J. Goudonnet, G. Schider, W. Gotschy, A. Leitner, F. Aussenegg und C. Girard. *Squeezing the optical near-field zone by plasmon coupling of metallic nanoparticles*. *Phys. Rev. Lett.* **82**(12) (1999) 2590–2593.
- [201] R. Reddick, R. Warmack und T. Ferrell. *New form of scanning optical microscopy*. *Phys. Rev. B* **39**(1) (1989) 767–770.
- [202] D. Courjon, K. Sarayeddine und M. Spajer. *Scanning tunneling optical microscope*. *Opt. Commun.* **71**(1-2) (1998) 23–28.
- [203] J.M. Vigoureux und D. Courjon. *Detection of nonradiative fields in light of the Heisenberg uncertainty principle and the Rayleigh criterion*. *Appl. Opt.* **31**(16) (1992) 3170–3177.
- [204] B. Hecht, H. Bilefeldt, Y. Inouye, D. W. Pohl und L. Novotny. *Facts and artifacts in near-field optical microscopy*. *J. Appl. Phys* **81**(6) (1997) 2492–2498.
- [205] E. Wolf und M. Nieto-Vesperinas. *Analyticity of the angular spectrum amplitude of scattered fields and some of its consequences*. *J. Opt. Soc. Am. A* **2** (1985) 886–890.
- [206] P Lambelet, A Sayah, M Pfeffer, C Philipona und F Marquis-Weible. *Chemically etched fiber tips for near-field optical microscopy: a process for smoother tips*. *Appl. Opt.* **37**(3) (1998) 7289–7292.
- [207] R Stöckle, C Fokas, V Deckert, R Zenobi, B Sick, B Hecht und UP Wild. *High-quality near-field optical probes by tube etching*. *Appl. Phys. Lett.* **75**(2) (1999) 160–162.

- [208] G.A. Valaskovic, M. Holton und G.H. Morrison. *Parameter control, characterization, and optimization in the fabrication of optical-fiber near-field probes*. Appl. Opt. **34**(8) (1995) 1215–1228.
- [209] J.A. Veerman, A.M. Otter, L. Kuipers und N.F. Van Hulst. *High definition aperture probes for near-field optical microscopy fabricated by focused ion beam milling*. Appl. Phys. Lett. **72**(24) (1998) 3115–3117.
- [210] R.J. Moerland, N.F. Van Hulst, H. Gersen und L. Kuipers. *Probing the negative permittivity perfect lens at optical frequencies using near-field optics and single molecule detection*. Opt. Express **13**(5) (2005) 1604–1614.
- [211] T. Saiki, S. Mononobe, M. Ohtsu, N. Saito und J. Kusano. *Tailoring a high-transmission fiber probe for photon scanning tunneling microscope*. Appl. Phys. Lett. **68**(19) (1996) 2612–2614.
- [212] T. Saiki und K. Matsuda. *Near-field optical fiber probe optimized for illumination-collection hybrid mode operation*. Appl. Phys. Lett. **74**(19) (1999) 2773–2775.
- [213] L. Novotny und C. Hafner. *Light propagation in a cylindrical waveguide with a complex, metallic, dielectric function*. Phys. Rev. D **50**(5) (1994) 4094–4106.
- [214] L.A. Melnikov und E.A. Romanova. *Behavior of HE<sub>1m</sub> mode wavenumbers of optical fiber below the cutoff frequency*. Opt. Commun. **116**(4–6) (1995) 358 – 364.
- [215] B. Knoll und F. Keilmann. *Near-field probing of vibrational absorption for chemical microscopy*. Nature **399**(6732) (1999) 134–137.
- [216] G. Staats, L. Fernandez, K. Holldack, U. Schade und D. Schondelmaier. *Coupling structures for terahertz near-field microspectroscopy*. Infrared Phys. Techn. **49**(1–2) (2006) 122 – 127.
- [217] F. Bahloul, D. Pagnoux, L. Labonte und R. Attia. *Numerical analysis of the azimuthal periodicity in the two lowest order modes of microstructured fibres applied to the precise determination of the cutoff wavelength*. Opt. Commun. **281**(10) (2008) 2789 – 2798.
- [218] B. Hecht. *Forbidden Light Scanning Near-Field Optical Microscope*. Dissertation Universität Basel 1996.
- [219] P. Moar, F. Ladouceur und L. Cahill. *Numerical analysis of the transmission efficiency of heat-drawn and chemically etched scanning near-field optical microscopes*. Appl. Opt. **39**(12) (2000) 1966–1972.
- [220] H.A. Bethe. *Theory of diffraction by small holes*. Phys. Rev. **66**(7-8) (1944) 163–182.
- [221] C.J. Bouwkamp. *On bethe's theory of diffraction by small holes*. Philips Res. Rep. **5**(5) (1950) 321–332.
- [222] L. Novotny, D. W. Pohl und P. Regli. *Light propagation through nanometer-sized structures: the two-dimensional-aperture scanning near-field optical microscope*. J. Opt. Soc. Am. A **11**(6) (1994) 1768–1779.
- [223] L. Novotny, D. W. Pohl und P. Regli. *Near-field, far-field and imaging properties of the 2D aperture SNOM*. Ultramicroscopy **57** (1995) 180–188.
- [224] W. Noell, M. Abraham, K. Mayr, A. Ruf, J. Barenz, O. Hollricher, O. Marti und P. Guthner. *Micromachined aperture probe tip for multifunctional scanning probe microscopy*. Appl. Phys. Lett. **70**(10) (1997) 1236–1238.
- [225] B. Hecht, H. Bielefeldt, L. Novotny, Y. Inouye und D.W. Pohl. *Local excitation, scattering, and interference of surface plasmons*. Phys. Rev. Lett. **77**(9) (1996) 1889–1892.

- [226] W. Moerner, T. Plakhotnik, T. Irngartinger, U.P. Wild, D.W. Pohl und B. Hecht. *Near-field optical spectroscopy of individual molecules in solids*. Phys. Rev. Lett. **73**(20) (1994) 2764–2767.
- [227] C. Girard, C. Jochim und S. Gauthier. *The physics of the near-field*. Rep. Prog. Phys. **63** (2000) 893–938.
- [228] S. Seebacher, W. Osten, W. Jüptner, V.P. Veiko und N.B. Voznessenski. *Determination of geometric properties of SNOM tips by means of combined far-field and near-field evaluation*. In *ICOSN '99 - Optical Engineering for Sensing an Nanotechnology* **3740** S. 312–322 Yokohama, Japan 1999. OSJ/SPIE Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers, Bellingham, WA, United States.
- [229] J.J. Greffet und R. Carminati. *Image formation in near-field optics*. Prog. Surf. Sci. **56**(3) (1997) 133–237.
- [230] W.G. Cady. *Piezoelectricity*. McGraw-Hill New York 1946.
- [231] U. Tietze und Ch. Schenk. *Halbleiter-Schaltungstechnik*. Springer Berlin, Heidelberg 1999.
- [232] H. Meyer. *Operationsverstärker und ihre Anwendung*. Pflaum Verlag München, Bad Kissingen, Baden-Baden, Berlin, Düsseldorf, Heidelberg 1990.
- [233] Analog Devices Inc. *AD636 low-level true-RMS-converter datasheet*. PDF 2001.
- [234] H. Lutz und W. Wendt. *Taschenbuch der Regelungstechnik*. H. Deutsch 2005.
- [235] J.G. Ziegler und N.B. Nichols. *Optimum settings for automatic controllers*. Trans. Am. Soc. Mech. Eng. **64** (1942) 759–768.
- [236] A.J. Caristi. *IEEE-488 general purpose instrumentation bus manual*. Academic Press San Diego 1989.
- [237] IEEE Institute of Electrical and Electronics Engineers. *IEEE standard for a high performance serial bus*. American National Standards Institute New York 1996.
- [238] O. Svelto. *Principles of Lasers*. Plenum Press New York 1982.
- [239] W.B. Bridges und A.N. Chester. *Visible and UV-Laser oscillation at 118 wavelengths in ionized Neon, Argon, Krypton, Xenon, Oxygen, and other gases*. Appl. Opt. **4**(5) (1965) 573–580.
- [240] A. Penzkofer. *Solid state lasers*. Prog. Quantum Electron. **12**(4) (1988) 291 – 427.
- [241] P.F. Moulton. *Tunable solid-state lasers*. Proc. IEEE **80**(3) (1992) 348–364.
- [242] P. F. Moulton. *Spectroscopic and laser characteristics of Ti:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. J. Opt. Soc. Am. B **3**(1) (1986) 125–133.
- [243] F. Salin, J. Squier und M. Piché. *Mode locking of Ti:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lasers and self-focusing: a Gaussian approximation*. Opt. Lett. **16**(21) (1991) 1674–1676.
- [244] D. E. Spence, P. N. Kean und W. Sibbett. *60-fsec pulse generation from a self-mode-locked ti:sapphire laser*. Opt. Lett. **16**(1) (1991) 42–44.
- [245] M. Schubert und B. Wilhelmi. *Einführung in die nichtlineare Optik* **1**. B.G. Teubner Verlagsgesellschaft Leipzig 1971.
- [246] N. Bloembergen. *Nonlinear Optics*. W. A. Benjamin New York Amsterdam 1965.

- [247] Y. R. Shen. *The principles of nonlinear optics*. John Wiley and Sons New York 1984.
- [248] R. W. Boyd. *Nonlinear Optics*. Academic Press Boston 1992.
- [249] R. L. Sutherland, D. G. McLean und S. Kirkpatrick. *Handbook of nonlinear optics*. CRC Press Beavercreek 2003.
- [250] R.L. Byer. *Diode laser-pumped solid-state lasers*. Science **239**(4841) (1988) 742–747.
- [251] H. Weber. *New developments in the field of solid state lasers*. In W.L. Bohn und H. Huegel (Editoren), *Gas Flow and Chemical Lasers: Tenth International Symposium* 2502 S. 2–9 Friedrichshafen, Germany 1995. Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers, Bellingham, WA, United States.
- [252] R. C. Powell. *Physics of solid-state laser materials*. AIP Press / Springer New York 1998.
- [253] D.J. Coleman und J.R. Magarinos. *Triple-notch Holographic Filter*. J. Opt. Soc. Am. A **72**(12) (1982) 1831.
- [254] G.P. Nordin, R.V. Johnson und A.R. Tanguay. *Diffraction properties of stratified volume holographic optical-elements*. J. Opt. Soc. Am. A **9**(12) (1992) 2206–2217.
- [255] C.L. Schoen, S.K. Sharma, C.E. Helsley und H. Owen. *Performance of a holographic supernotch filter*. Appl. Spectrosc. **47**(3) (1993) 305–308.
- [256] S.L. Bryn. *Metal-dielectric interference Filter Design*. J. Vac. Sci. Technol. **9**(1) (1972) 398–&.
- [257] A.L. Bloom und V.R. Costich. *Designs to reduce angle shift of multilayer dielectric edge and bandpass-filters*. J. Opt. Soc. Am. A **65**(10) (1975) 1195.
- [258] M. Frank, U.B. Schallenberg und N. Kaiser. *Micropatterned multilayer dielectric filters with two spectral characteristics*. Opt. Eng. **36**(4) (1997) 1220–1224.
- [259] J.M. Tam, S Szunerits und D.R. Walt. *Optical Fibers for Nanodevices* 8. American Scientific Publishers 2004.
- [260] Weihong Tan, Zhong You Shi und Raoul Kopelman. *Development of submicron chemical fiber optic sensors*. Analytical Chemistry **64**(23) (1992) 2985–2990.
- [261] E. Betzig, J.K. Trautman, T.D. Harris, J.S. Weiner und R.L. Kostelak. *Breaking the diffraction barrier: Optical microscopy on a nanometric scale*. Science **251**(5000) (1991) 1468–1470.
- [262] N. Essaidi, Y. Chen, V. Kottler, E. Cambril, C. Mayeux, N. Ronarch und C. Vieu. *Fabrication and characterization of optical-fiber nanoprobe for scanning near-field optical microscopy*. Appl. Opt. **37**(4) (1998) 609–615.
- [263] Transducers Research Foundation. *Optical Fiber Tip Fabricated By Surface Tension Controlled Etching* Proceedings of Solid-State Sensor, Actuator and Microsystems Workshop - Hilton Head Island, South Carolina Cleveland, Ohio 2002. Transducers Research Foundation.
- [264] M.F. Xiao, J. Nieto, R. Machorro, J. Siqueiros und H. Escamilla. *Fabrication of probe tips for reflection scanning near-field optical microscopes: Chemical etching and heating-pulling methods*. J. Vac. Sci. Technol. **15**(4) (1997) 1516–1520.

- [265] P. Hoffmann, B. Dutoit und R.P. Salathe. *Comparison of mechanically drawn and protection layer chemically etched optical fiber tips*. Ultramicroscopy **61**(1-4) (1995) 165–170.
- [266] T. Held, S. Emonin, O. Marti und O. Hollricher. *Method to produce high-resolution scanning near-field optical microscope probes by beveling optical fibers*. Rev. Sci. Instrum. **71**(8) (2000) 3118–3122.
- [267] S.K. Mondal, A. Mitra, N. Singh, S.N. Sarkar und P. Kapur. *Optical fiber nanoprobe preparation for near-field optical microscopy by chemical etching under surface tension and capillary action*. Opt. Express **17**(22) (2009) 19470–19475.
- [268] Y. Yu, P. Blake und D.K. Roper. *Tapered optical fibers designed for surface plasmon resonance phase matching*. Langmuir **25**(1) (2009) 59–63.
- [269] Photonetics Inc. *Products*. Webseite 2003.
- [270] Nufern. *Single mode optical fibers*. Webseite 2007.
- [271] G. Sauerbrey. *Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung*. Z. Phys. **155** (1959) 206–222.
- [272] D. Mulin, D. Courjon, J.-P. Malugani und B. Gauthier-Manuel. *Use of solid electrolytic erosion for generating nano-aperture near-field collectors*. Appl. Phys. Lett. **71**(4) (1997) 437–439.
- [273] D. W. Pohl. *Some remarks on the history of near-field optics*. NATO ASI Ser. E **242** (1993) 1–5.
- [274] P. Gärtner. *Optische Kurzzeitspektroskopie an Cyclo-Thiophenen*. Wissenschaftliche Zulassungsarbeit Universität Stuttgart 2000.
- [275] T. Stümpfig. *Aufbau einer Apparatur zur Messung kurzlebiger Anregungszustände substituierter Polymoleküle*. Diplomarbeit Universität Stuttgart 3. Physikalisches Institut 1992.
- [276] E. Lunedei. *Distance dependent excited-state relaxation of MePTCDI on semiconductor substrates in the isolated molecule limit*. Dissertation Universität Stuttgart 3. Physikalisches Institut 2003.
- [277] M. Domhan. *Optische Spektroskopie und AFM an nanostrukturierten organischen Schichten*. Diplomarbeit Universität Stuttgart 3. Physikalisches Institut 2003.
- [278] D.V. O'Connor und D. Phillips. *Time-Correlated Single Photon Counting*. Academic Press 1984.
- [279] D.F. Eaton. *Recommended Methods for Fluorescence Decay Analysis*. Pure Appl. Chem. **62**(8) (1990) 1631–1648.
- [280] PicoQuant GmbH. *FluoFit - Global Fluorescence Decay Data Analysis Software* 2007.
- [281] L. Torsi, M. C. Tanese, N. Cioffi, L. Sabbatini und P. G. Zamboni. *Polycrystalline organic thin film transistors for advanced chemical sensing*. Proc. SPIE **5217** (2003).
- [282] Z. Shen, P. E. Burrows, V. Bulović, S. R. Forrest und M. E. Thompson. *Three-Color, Tunable, Organic Light-Emitting Devices*. Science **276**(5321) (1997) 2009–2011.
- [283] K. Ziemelis. *Display technology: Glowing developments*. Nature **399**(6735) (1999) 408–411.

- [284] C. Pannemann, T. Diekmann und U. Hilleringmann. *Nanometer scale organic thin film transistors with Pentacene*. *Microelectronic Engineering* **67–68** (2003) 845–852.
- [285] Y. Inoue, S. Tokito, K. Ito und T. Suzuki. *Organic thin-film transistors based on anthracene oligomers*. *Journal of Applied Physics* **95**(10) (2004) 5795–5799.
- [286] A. Facchetti. *Semiconductors for organic transistors*. *Materials Today* **10**(3) (2007) 28–37.
- [287] H. Klauk. *Organic thin-film transistors*. *Chem. Soc. Rev.* **39**(7) (2010) 2643–2666.
- [288] M. Hummert, K. Leo, J. Meiss, A. Petrich, M. Riede und R. Schüppel. *Organische Solarzelle oder Photodetektor mit verbesserter Absorption* December 9 2010. DE Patent App. DE200910022408.
- [289] R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. dos Santos, J. L. Bredas, M. Logdlund und W. R. Salaneck. *Electroluminescence in conjugated polymers*. *Nature* **397**(6715) (1999) 121–128.
- [290] P. Mei, M. Murgia, C. Taliani, E. Lunedei und M. Muccini. *Luminescence quantum yield of molecular aggregates and excitons in  $\alpha$ -sexithienyl thin films at variable temperature*. *Journal of Applied Physics* **88**(9) (2000) 5158–5165.
- [291] N. Karl. *Charge-Carrier Mobility in Organic Crystals*. In Riccardo Farchioni und Giuseppe Grosso (Editoren), *Organic Electronic Materials* **41** der *Springer Series in Materials Science* S. 283–326. Springer Berlin Heidelberg 2001.
- [292] C. Taliani, F. Biscarini, E. Lunedei, P. Mei, M. Muccini, M. Murgia, M. Schneider und G. Lanzani. *Nanostructured Organic Thin Films: Electronic Energetics and Devices*. *International Journal of Modern Physics B* **15**(28n30) (2001) 3722–3726.
- [293] A. C. Dürr, N. Koch, M. Kelsch, A. Rühm, J. Ghijsen, R. L. Johnson, J.-J. Pireaux, J. Schwartz, F. Schreiber, H. Dosch und A. Kahn. *Interplay between morphology, structure, and electronic properties at diindenoperylene-gold interfaces*. *Physical Review B* **68**(11) (2003).
- [294] B. Crone, A. Dodabalapur, Y.-Y. Lin, R. W. Filas, Z. Bao, A. LaDuca, R. Sarpeshkar, H. E. Katz und W. Li. *Large-scale complementary integrated circuits based on organic transistors*. *Nature* **403**(6769) (2000) 521–523.
- [295] J. Pflaum, J. Niemax und A. K. Tripathi. *Chemical and structural effects on the electronic transport in organic single crystals*. *Chemical Physics* **325**(1) (2006) 152–159.
- [296] H. E. Simmons. *Patent: US 4681834 - Optical recording element* 1987.
- [297] S. Sellner, A. Gerlach, S. Kowarik, F. Schreiber, H. Dosch, S. Meyer, J. Pflaum und G. Ulbricht. *Comparative study of the growth of sputtered aluminum oxide films on organic and inorganic substrates*. *Thin Solid Films* **516**(18) (2008) 6377–6381.
- [298] C. Schuenemann, A. Petrich, R. Schulze, D. Wynands, J. Meiss, M. P. Hein, J. Jankowski, C. Elschner, J. Alex, M. Hummert, K.-J. Eichhorn, K. Leo und M. Riede. *Diindenoperylene derivatives: A model to investigate the path from molecular structure via morphology to solar cell performance*. *Organic Electronics* **14**(7) (2013) 1704–1714.

- [299] J.-P. Yang, Q.-J. Sun, K. Yonezawa, A. Hinderhofer, A. Gerlach, K. Broch, F. Bussolotti, X. Gao, Y. Li, J. Tang, F. Schreiber, N. Ueno, S.-D. Wang und S. Kera. *Interface optimization using diindenoperylene for C60 thin film transistors with high electron mobility and stability*. *Organic Electronics* **15**(11) (2014) 2749–2755.
- [300] S. Yu, A. Opitz, S. Grob, R. Resel, M. Oehzelt, W. Brütting, I. Salzmann und N. Koch. *Performance enhancement of diindenoperylene-based organic photovoltaic cells by nanocolumn-arrays*. *Organic Electronics* **15**(10) (2014) 2210–2217.
- [301] D. A. Gollmer, F. Walter, C. Lorch, J. Novák, R. Banerjee, J. Dieterle, G. Santoro, F. Schreiber, D. P. Kern und M. Fleischer. *Fabrication and characterization of combined metallic nanogratings and ITO electrodes for organic photovoltaic cells*. *Microelectronic Engineering* **119** (2014) 122–126.
- [302] K. Gustav, M. Leonhardt und H. Port. *Theoretical investigations on absorption and fluorescence of perylene and its tetracarboxylic derivatives*. *Monatshefte für Chemie – Chemical Monthly* **128**(2) (1997) 105–112.
- [303] M. Leonhardt, O. Mager und H. Port. *Two-component optical spectra in thin PTCDA films due to the coexistence of  $\alpha$ - and  $\beta$ -phase*. *Chem. Phys. Lett.* **313** (1999) 24–30.
- [304] M. Münch. *Strukturelle Beeinflussung der elektrischen Transporteigenschaften dünner organischer Schichten*. Dissertation Universität Stuttgart 2001.
- [305] A. C. Dürr. *Growth and structure of DIP thin-films and Au contacts on DIP thin-films*. Dissertation Universität Stuttgart 2002.
- [306] V. M. Nichols, K. Broch, F. Schreiber und C. J. Bardeen. *Excited-State Dynamics of Diindenoperylene in Liquid Solution and in Solid Films*. *The Journal of Physical Chemistry C* **119**(23) (2015) 12856–12864.
- [307] N. Karl. *Charge carrier transport in organic semiconductors*. *Synthetic Metals* **133-134** (2003) 649–657.
- [308] A. C. Dürr, F. Schreiber, M. Münch, N. Karl, B. Krause, V. Kruppa und H. Dosch. *High structural order in thin films of the organic semiconductor diindenoperylene*. *Applied Physics Letters* **81**(12) (2002) 2276.
- [309] M. Leonhardt. *Optische Spektroskopie an ultradünnen organischen Aufdampfschichten*. Diplomarbeit Universität Stuttgart 3. Physikalisches Institut 1993.
- [310] M. Leonhardt. *UHV-Aufdampfschichten von PTCDA: Korrelation von optischer Spektroskopie und Schichtaufbau*. Dissertation Universität Stuttgart 3. Physikalisches Institut 2002.
- [311] A. C. Dürr, F. Schreiber, K. A. Ritley, V. Kruppa, J. Krug, H. Dosch und B. Struth. *Rapid Roughening in Thin Film Growth of an Organic Semiconductor (Diindenoperylene)*. *Phys. Rev. Lett.* **90**(1) (2003).
- [312] V. L. Broude, E. I. Rashba und E. F. Sheka. *Spectroscopy of molecular excitons*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York 1985.
- [313] F. Seitz und D. Turnbull. *Solid state physics: Advances in research and applications* **8** der *Solid state physics*. Academic Press New York 1959.
- [314] U. Gómez, M. Leonhardt, H. Port und H.C. Wolf. *Optical properties of amorphous ultrathin films of perylene derivatives*. *Chem. Phys. Lett.* **268**(1) (1997) 1–6.



- [315] I. Vragović, R. Scholz und M. Schreiber. *Model calculation of the optical properties of 3,4,9,10-perylene-tetracarboxylic-dianhydride (PTCDA) thin films*. EPL (Europhysics Letters) **57**(2) (2002) 288.
- [316] H.G. Heller. *Organic fatigue-resistant photochromic imaging materials*. IEE Proceedings I: Solid State and Electron Devices **130**(5) (1983) 209–211.
- [317] K. Maeda. *Chromotropism: Photochromism, Thermochromism, Piezochromism and Electrochromism*. Yuki Gosei Kagaku Kyokaishi/Journal of Synthetic Organic Chemistry **44**(5) (1986) 431–442.
- [318] B.L. Feringa (Editor). *Molecular Swit*. Wiley-VCH Weinheim 2001.
- [319] F.L. Carter. *Chemistry in future molecular computers*. In Proc. ICCCRE **15** S. 225–262 1983.
- [320] F.L. Carter. *Molecular level fabrication techniques and molecular electronic devices*. J. Vac. Sci. Technol. B **1**(4) (1983) 959–968.
- [321] F.L. Carter. *Molecular Electronic Devices I*. Marcel Dekker New York 1982.
- [322] F.L. Carter. *Molecular electronics [5]*. Chem. Eng. News **62**(5) (1984) 49+59.
- [323] F.L. Carter. *Chemistry and microstructures: Fabrication at the molecular size level*. Superlattices Microstruct. **2**(2) (1986) 113–128.
- [324] F.L. Carter. *Molecular Electronic Devices II*. Marcel Dekker New York 1987.
- [325] G.J. Ashwell (Editor). *Molecular Electronics*. John Wiley & Sons New York 1992.
- [326] G.J. Ashwell. *Photochromic and non-linear optical properties of  $C_{16}H_{33}-P3CNQ$  and  $C_{16}H_{33}-Q3CNQ$  langmuir-blodgett films*. Thin Solid Films **186**(1) (1990) 155–165.
- [327] G.J. Ashwell, P. Wierzchowicz, C.J. Bartlett und P.D. Buckle. *Molecular electronics: Connection across nano-sized electrode gaps*. Chem. Commun. (12) (2007) 1254–1256.
- [328] G.J. Ashwell, P. Wierzchowicz, L.J. Phillips, C.J. Collins, J. Gigon, B.J. Robinson, C.M. Finch, I.R. Grace, C.J. Lambert, P.D. Buckle, K. Ford, B.J. Wood und I.R. Gentle. *Functional molecular wires*. Phys. Chem. Chem. Phys. **10**(14) (2008) 1859–1866.
- [329] H.C. Wolf. *Organische Moleküle als Leiter und Schalter*. Nachr. Chem. Tech. Lab. **37**(4) (1989) 350.
- [330] A. Hartschuh. *Optische Kurzzeitspektroskopie zur Ladungstrennung in substituierten Oligothiophenen*. Diplomarbeit Universität Stuttgart 3. Physikalisches Institut 1996.
- [331] A. Hartschuh. *Polarisierte sub-ps Transiente Absorption zum Elektronentransfer im organischen Donator-Akzeptor-Kristall Anthracen-PMDA*. Dissertation Universität Stuttgart 3. Physikalisches Institut 2000.
- [332] K. Ulrich, H. Port, H.C. Wolf, J. Wonner, F. Effenberger und H.-D. Ilge. *Photochromic thiophenefulgides. Photokinetics of two isopropyl derivatives*. Chem. Phys. **154** (1991) 311.
- [333] M. Handschuh. *Optisches Schalten mit Fulgiden: Zeitaufgelöste Spektroskopie*. Diplomarbeit Universität Stuttgart 3. Physikalisches Institut 1996.
- [334] G.F. Szymczak. *Femtosekunden-Spektroskopie photochomer Isomerisierungsreaktionen*. Diplomarbeit Universität Stuttgart 3. Physikalisches Institut 2003.

- [335] H. Dürr und H. Bouas-Laurent (Editoren). *Photochromism - Molecules and Systems*. Elsevier Amsterdam 1990.
- [336] E. ter Meer. *Über Dinitroverbindungen der Fettreihe*. Ann. Chem. **181** (1876) 1.
- [337] Y. Hirshberg. *Photochromie dans la serie de la bianthrone*. C. R. Hebd. Seances. Acad. Sci. **231**(18) (1950) 903–904.
- [338] Y. Hirshberg, E. Bergmann und F. Bergmann. *Absorption spectra and photo-isomerization of arylated dienes*. J. Am. Chem. Soc. **72**(11) (1950) 5120–5123.
- [339] Y. Hirshberg und E. Fischer. *Multiple reversible color changes initiated by irradiation at low temperature*. J. Chem. Phys. **21**(9) (1953) 1619–1620.
- [340] Y. Hirshberg, E.H. Frei und E. Fischer. *Reversible appearance and disappearance of coloured modifications of some compounds as a result of irradiation at low temperatures*. J. Chem. Soc. (1953) 2184–2185.
- [341] G.H. Brown (Editor). *Photochromism*. Wiley-Interscience New York 1971.
- [342] H. Dürr. *Perspektiven auf dem Gebiet der Photochromie: 1,5-Elektrocyclisierung von heteroanalogen Pentadienyl-Anionen als Basis eines neuartigen Systems*. Angew. Chem. **101**(4) (1989) 427–445.
- [343] A.V. El'tsov. *Organic Photochromes*. Consultants Bureau New York 1990.
- [344] J.C. Crano und R.J. Guglielmetti (Editoren). *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds: Volume 1: Photochromic Families (Topics in Applied Chemistry)*. Springer New York 1999.
- [345] J.C. Crano und R.J. Guglielmetti (Editoren). *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds: Volume 2: Physicochemical Studies, Biological Applications, and Thermochromism (Topics in Applied Chemistry)*. Spr New York 1999.
- [346] G. Oster. *Photoreduction of methylene blue by ethylenediaminetetraacetic acid 1a,b*. J. Am. Chem. Soc. **79**(18) (1957) 4836–4838.
- [347] C.A. Parker. *Photoreduction of methylene blue. Some preliminary experiments by flash photolysis*. J. Phys. Chem. **63**(1) (1959) 26–30.
- [348] T. Gaebel, M. Domhan, C. Wittmann, I. Popa, F. Jelezko, J. Rabeau, A. Greentree, S. Prawer, E. Trajtkov, P.R. Hemmer und J. Wrachtrup. *Photochromism in single nitrogen-vacancy defect in diamond*. Appl. Phys. B **82**(2 SPEC. ISS.) (2006) 243–246.
- [349] M.P. O'Neil, M.P. Niemczyk, W.A. Svec, D. Gosztola, G.L. Gaines III und M.R. Wasielewski. *Picosecond optical switching based on biphotonic excitation of an electron donor-acceptor-donor molecule*. Science **257**(5066) (1992) 63–65.
- [350] M. Calvin und H. Ward Alter. *Substituted stilbenes. i. absorption spectra*. J. Chem. Phys. **19**(6) (1951) 765–767.
- [351] M. Calvin und H. Ward Alter. *Substituted stilbenes. ii. thermal isomerization*. J. Chem. Phys. **19**(6) (1951) 768–770.

- [352] J.D. Ish-Shalom, M. and Fitzpatrick und M. Orchin. *Quantitative analysis by ultraviolet spectrophotometry: The cis-trans-stilbene system*. J. Chem. Educ. **34**(10) (1957) 496–499.
- [353] R. Korenstein und B. Hess. *Hydration effects on cis-trans isomerization of bacteriorhodopsin*. FEBS Lett. **82**(1) (1977) 7–11.
- [354] J.B. Hurley, T.G. Ebrey, B. Honig und M. Ottolenghi. *Temperature and wavelength effects on the photochemistry of rhodopsin, isorhodopsin, bacteriorhodopsin and their photoproducts*. Nature **270**(5637) (1977) 540–542.
- [355] M. Irie und K. Sayo. *Solvent effects on the photochromic reactions of diarylethene derivatives*. J. Phys. Chem. **96**(19) (1992) 7671–7674.
- [356] F. Tatezono, T. Harada, Y. Shimizu, M. Ohara und M. Irie. *Photochromic rewritable memory media: A new nondestructive readout method*. Jpn. J. Appl. Phys., Part 1 **32**(9 A) (1993) 3987–3990.
- [357] A. Santiago und R.S. Becker. *Photochromic fulgides. Spectroscopy and mechanism of photoreactions*. J. Am. Chem. Soc. **90**(14) (1968) 3654–3658.
- [358] X. Song, J. Zhou, Y. Li und Y. Tang. *Correlations between solvatochromism, Lewis acid-base equilibrium and photochromism of an indoline spiropyran*. J. Photochem. Photobiol., A **92**(1-2) (1995) 99–103.
- [359] M.V. Alfimov, O.A. Fedorova und S.P. Gromov. *Photoswitchable molecular receptors*. J. Photochem. Photobiol., A **158**(2-3) (2003) 183–198.
- [360] V. Weiss und V.A. Krongauz. *Photokinetics in photochromic polymers studied by holographic recording*. J. Phys. Chem. **98**(31) (1994) 7562–7565.
- [361] W. Ming-Sing, Y. Chein-Liang und A. Teh Hu. *Photochromism of novel spirooxazine. I. Investigation of the photocoloration in polymer films and fibers*. Polym. Int. **38**(1) (1995) 101–104.
- [362] H.G. Heller. *Photochromic Materials (Organic)*. In K.H.J. Buschow, R.W. Cahn, M.C. Flemings, B. Ilschner, E.J. Kramer, S. Mahajan und P. Veyssi re (Editoren), *Encyclopedia of Materials: Science and Technology* S. 6904 – 6909. Elsevier Oxford 2001.
- [363] H. Stobbe. *Die Farbe der Fulgide und anderer ungesättigter Verbindungen*. Ann. Chem **349** (1906) 333.
- [364] H. Stobbe. *Phototropieerscheinungen bei Fulgiden und anderen Stoffen*. Ann. Chem. **359** (1907) 1.
- [365] H. Stobbe. *Die Fulgide*. Ann. Chem. **380** (1911) 1.
- [366] L. Hänel. *Vereinfachte Synthese phototroper Substanzen*. Naturwissenschaften **37** (1950) 91–92.
- [367] A.P. Glaze, S.A. Harris, H.G. Heller, W. Johncock, S.N. Oliver, P.J. Strydom und J. Whittall. *Photochromic heterocyclic fulgides. Part 4. The thermal and photochemical reactions of (E)-isopropylidene-[Alpha-(2- and -3-thienyl)ethylidene]succinic anhydrides and related compounds*. J. Chem. Soc. Perkin Trans. (1985) 957–961.
- [368] Y. Yoshioka, T. Tanaka, M. Sawada und M. Irie. *Molecular and crystal structures of E- and Z-isomers of 2,5-dimethyl-3-furylethylidene(isopropylidene)-succinic anhydride*. Chem. Lett. **18**(1) (1989) 19–22.

- [369] H.G. Heller, C.J. Morgan und M.J. Ottaway. *Photochromic heterocyclic fulgides. Part 8. The condensation of 2,6-dichlorobenzaldehyde with diethyl [1-(2,5-dimethyl-3-furyl)-ethylidene] succinate to give 6-chloro-2-(2,5-dimethyl-3-furyl)-1H-benzocycloheptene-3,4-dicarboxylic anhydride and photochromic(7s,7as)-7-(2,6-dichlorophenyl)-2,4,7a-trimethyl-7,7a-dihydrobenzofuran-5,6-dicarboxylic anhydride.* J. Chem. Soc. Perkin Trans. (10) (1995) 1323–1325.
- [370] Y. Yokoyama, T. Goto, T. Inoue, M. Yokoyama und Y. Kurita. *Fulgides as efficient photochromic compounds. Role of the substituent on furylalkylidene moiety of furylfulgides in the photoreaction.* Chem. Lett. 17(6) (1988) 1049–1052.
- [371] J. Kiji, T. Okano, H. Kitamura, Y. Yokoyama, S. Kubota und Kurita. Y. *Synthesis and photochromic properties of fulgides with a t-butyl substituent on the furyl- or thienylmethylidene moiety.* Bull. Chem. Soc. Jpn. 68 (1995) 616–619.
- [372] A.P. Glaze, H.G. Heller und J. Whittall. *Photochromic heterocyclic fulgides. Part 7. (E)-adamantylidene-[1-(2,5-dimethyl-3-furyl)ethylidene]succinic anhydride and derivatives: Model photochromic compounds for optical recording media.* J. Chem. Soc. Perkin Trans. (4) (1992) 591–594.
- [373] Y. Yokoyama, T. Iwai, N. Kera, I. Hitomi und Y. Kurita. *Steric effect of alkylidene groups of furylfulgides on the photochromic behavior.* Chem. Lett. 19(2) (1990) 263–264.
- [374] S.A. Harris, H.G. Heller und S.N. Oliver. *Photochromic heterocyclic fulgides. Part 5. Rearrangement reactions of (E)- $\alpha$ -1,2,5-trimethyl-3-pyrrolylethylidene(isopropylidene)succinic anhydride and related compounds.* J. Chem. Soc. Perkin Trans. (12) (1991) 3259–3262.
- [375] Y. Yokoyama, T. Tanaka, T. Yamane und Y. Kurita. *Synthesis and photochromic behavior of 5-substituted indolylfulgides.* Chem. Lett. 20(7) (1991) 1125–1128.
- [376] J. Takeda, N. Nakuyama, N. Nagase, T. Tayu, K. Kainuma und S. Kurita. *Intermolecular interaction of photochromic furylfulgide dispersed in polymer.* Chem. Phys. Lett. 198 (1992) 609–614.
- [377] M. Seibold, H. Port und H.C. Wolf. *Fulgides as light switches for intra-supermolecular energy transfer.* Mol. Cryst. Liq. Cryst. 283 (1996) 75.
- [378] V. Deblauwe und G. Smets. *Quantum yields of the photochromic reactions of heterocyclic fulgides and fulgimides.* Die Makromolekulare Chemie 189(10) (1988) 2503–2512.
- [379] L. Khedhiri, A. Corval, R. Casalegno und M. Rzaigui. *Molecular conformation and structural changes in crystalline photochromism of 3-furylfulgide.* J. Phys. Chem. A 108(36) (2004) 7473–7478.
- [380] J. Takeda, T. Tayu, S. Kurita, Y. Yokoyama, Y. Kurita, T. Kuga und M. Matsuoka. *Radiative and non-radiative decay processes of the excited state of the coloured form of photochromic furylfulgide.* Chem. Phys. Lett. 220 (1994) 443–447.
- [381] Y. Yokoyama, S. Uchida, Y. Yokoyama, Y. Sugawara und Y. Kurita. *Diastereoselective photochromism of an (R)-binaphthol-condensed indolylfulgide.* J. Am. Chem. Soc. 118(13) (1996) 3100–3107.
- [382] J. Walz. *Optische Spektroskopie an Donator-Akzeptor-substituierten Fulgiden.* Diplomarbeit Universität Stuttgart 3. Physikalisches Institut 1993.

- [383] J. Walz, K. Ulrich, H. Port, H.C. Wolf, J. Wonner und F. Effenberger. *Fulgides as switches for intramolecular energy transfer*. Chem. Phys. Lett. **213**(3,4) (1993) 321.
- [384] J.M. Endtner, F. Effenberger, A. Hartschuh und H. Port. *Optical ON/OFF switching of intramolecular photoinduced charge separation in a donor-bridge-acceptor system containing dithienylethene*. J. Am. Chem. Soc. **122**(13) (2000) 3037–3046.
- [385] Y.C. Liang, A.S. Dvornikov und P.M. Rentzepis. *Fluorescent photochromic fulgides*. Research on Chemical Intermediates **24**(9) (1998) 905–914.
- [386] Y. Liang, A.S. Dvornikov und P.M. Rentzepis. *Synthesis and photochemistry of photochromic fluorescing indol-2-ylfulgimides*. Journal of Materials Chemistry **10**(11) (2000) 2477–2482.
- [387] Y. Liang, A.S. Dvornikov und P.M. Rentzepis. *Photochemistry of photochromic 2-indolylfulgides with substituents at the 1-position of the indolylmethylene moiety*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry **146**(1-2) (2001) 83–93.
- [388] Y.C. Liang, A.S. Dvornikov und P.M. Rentzepis. *Nonvolatile read-out molecular memory*. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America **100**(14) (2003) 8109–8112.
- [389] Y. Liang, A.S. Dvornikov und P.M. Rentzepis. *Synthesis and properties of photochromic fluorescing 2-indolylfulgide and fulgimide copolymers*. Macromolecules **25**(25) (2002) 9377–9382.
- [390] A.S. Dvornikov, J.-P. Desvergne, D.A. Oulianov, H. Bouas-Laurent und P.M. Rentzepis. *Polar-solvent effect on the photocycloisomerization of symmetrical bis[anthracenes]: A transient ultrafast kinetic study*. Helvetica Chimica Acta **84**(9) (2001) 2520–2532.
- [391] H.G. Heller und J.R. Langan. *Photochromic heterocyclic fulgides. Part 3. the use of (E)- $\alpha$ -(2,5-dimethyl-3-furylethylidene)(isopropylidene)succinic anhydride as a simple convenient chemical actinometer*. J. Chem. Soc. Perkin Trans. (2) (1981) 341–343.
- [392] G. Stegmann. *Infrarotexperimente zur Photochromie in Fulgidschichten*. Wissenschaftliche zulasungsarbeit Universität Stuttgart 3. Physikalisches Institut 2000.
- [393] T. Inada, S. Uchida und Y. Yokoyama. *Perfect on/off switching of emission of fluorescence by photochromic reaction of a binaphthol-condensed fulgide derivative*. Chem. Lett. (4) (1997) 321–322.
- [394] H. Port, S. Rath, M. Heilig und P. Gärtner. *Regular molecular nano-dot patterns for RW-data storage in the optical near field*. J. Microsc. **229**(3) (2008) 463–468.
- [395] Peter J. Mohr, Barry N. Taylor und David B. Newell. *Codata recommended values of the fundamental physical constants: 2010*. Rev. Mod. Phys. **84**(4) (2012) 1527–1605.
- [396] J. Enderlein und R. Erdmann. *Fast fitting of multi-exponential decay curves*. Opt. Comm. **134**(1-6) (1997) 371–378.
- [397] T. Shimanouchi und T. Shimanouchi. *Tables of molecular vibrational frequencies 39 der National standard reference data series / United States Department of Commerce, National Bureau of Standards*. U.S. Government Printing Office Washington, D.C. 1972.

- [398] P. Neelakantan. *Raman spectrum of acetonitrile*. Proceedings of the Indian Academy of Sciences - Section A **60**(6) (1964) 422–424.
- [399] M. Born und E. Wolf. *Principles of Optics*. Cambridge University Press 2001.
- [400] I.I Hirschman und David Vernon Widder. *The convolution transform* 20 der *Princeton mathematical series*. University Press Princeton 1955.
- [401] R.N. Bracewell. *The Fourier transform and its applications*. McGraw-Hill series in electrical and computer engineering. Circuits and systems. McGraw Hill Boston 2000.
- [402] A. Levin, Y. Weiss, F. Durand und W.T. Freeman. *Understanding and evaluating blind deconvolution algorithms*. In *Computer Vision and Pattern Recognition, 2009. CVPR 2009. IEEE Conference on S.* 1964–1971 June 2009.
- [403] M.J. Nasse und J.C. Woehl. *Realistic modeling of the illumination point spread function in confocal scanning optical microscopy*. J. Opt. Soc. Am. A **27**(2) (2010) 295–302.
- [404] B. Jähne. *Digitale Bildverarbeitung und Bildgewinnung: Und Bildgewinnung*. Springer Vieweg Berlin u.a. 2012.
- [405] A.P. Dhawan, R.M. Rangayyan und R. Gordon. *Image restoration by wiener deconvolution in limited-view computed tomography*. Appl. Opt. **24**(23) (1985) 4013.
- [406] E. Sekko, G. Thomas, A. Boukrouche, E. Sekko, G. Thomas und A. Boukrouche. *A deconvolution technique using optimal wiener filtering and regularization*. Signal Processing **72**(1) (1999) 23–32.
- [407] W. H. Richardson. *Bayesian-based iterative method of image restoration*. J. Opt. Soc. Am. **62**(1) (1972) 55.
- [408] D. A. Fish, A. M. Brincombe, E. R. Pike und J. G. Walker. *Blind deconvolution by means of the Richardson-Lucy algorithm*. Journal of the Optical Society of America A **12**(1) (1995) 58.
- [409] M.J. Nasse, J.C. Woehl und S. Huant. *High-resolution mapping of the three-dimensional point spread function in the near-focus region of a confocal microscope*. Appl. Phys. Lett. **90**(3) (2007).
- [410] N. Nakajima. *Blind deconvolution using the maximum likelihood estimation and the iterative algorithm*. Optics Communications **100**(1-4) (1993) 59–66.
- [411] D. Kundur und D. Hatzinakos. *Blind image deconvolution*. IEEE Signal Processing Magazine **13**(3) (1996) 43–64.
- [412] D. Kundur und D. Hatzinakos. *Blind image deconvolution revisited*. IEEE Signal Processing Magazine **13**(6) (1996) 61–63.
- [413] R. C. Gonzalez und Richard E. Woods. *Digital image processing*. Pearson/Prentice Hall Upper Saddle River, NJ 2008.
- [414] Invitrogen - Molecular Probes. *FluoSpheres - Fluorescent Microspheres Datasheet MP05000*. PDF 2007.
- [415] S. Rath, O. Mager, M. Heilig, M. Strauß, O. Mack und H. Port. *Scanning near-field optical microscopy investigations on local optical switching of self-organized photochromic nanostructures*. J. Lumin. **94-95** (2001) 157–161.

- [416] K.K. Kolasinski. *Surface Science: Foundations of Catalysis and Nanoscience*. John Wiley & Sons Hoboken 2012.
- [417] G. Mie. *Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen*. Ann. Phys **330**(3) (1908) 377–445.
- [418] R. P. Devaty und A. J. Sievers. *Mie resonance for spherical metal particles in an anisotropic dielectric*. Phys. Rev. B **31** (1985) 2427–2429.
- [419] A. Liebsch. *Surface-plasmon dispersion and size dependence of Mie resonance: Silver versus simple metals*. Phys. Rev. B **48**(15) (1993) 11317–11328.
- [420] Ya.I. Granovskii. *Mie theory as seen today. I*. Reports on Mathematical Physics **36**(1) (1995) 21 – 30.
- [421] C. F. Bohren und D. R. Huffman. *Absorption and scattering of light by small particles*. John Wiley and Sons 1983.
- [422] P. Johansson, S.P. Apell und D.R. Penn. *Theory of a magnetic microscope with nanometer resolution*. Phys. Rev. B **64**(5) (2001).
- [423] N. Calander und M. Willander. *Theory of surface-plasmon resonance optical-field enhancement at prolate spheroids*. J. Appl. Phys **92**(9) (2002) 4878–4884.
- [424] J. M. Gérardy und M. Ausloos. *Absorption spectrum of clusters of spheres from the general solution of Maxwell's equations. II. Optical properties of aggregated metal spheres*. Phys. Rev. B **25**(6) (1982) 4204–4229.
- [425] H.X. Xu. *Calculation of the near field of aggregates of arbitrary spheres*. J. Opt. Soc. Am. A **21**(5) (2004) 804–809.
- [426] A. Vial, Anne-Sophie Grimault, D. Macias, D. Barchiesi und M.L. de la Chapelle. *Improved analytical fit of gold dispersion: Application to the modeling of extinction spectra with a finite-difference time-domain method*. Phys. Rev. B **71**(8) (2005) 085416.
- [427] P.B. Johnson und R.W. Christy. *Optical-constants of noble-metals*. Phys. Rev. B **6**(12) (1972) 4370–4379.
- [428] U. Kreibig und M. Vollmer. *Optical Properties of Metal Clusters*. Springer-Verlag 1995.
- [429] D.J. Bergman und D. Stroud. *Physical-properties of macroscopically inhomogeneous-media*. Solid State Phys. **46** (1992) 147–269.
- [430] J. Kottmann, O. Martin, D.R. Smith und S. Schultz. *Spectral response of plasmon resonant nanoparticles with a non-regular shape*. Opt. Express **6**(11) (2000) 213–219.
- [431] J.P. Kottmann, O. Martin, D.R. Smith und S. Schultz. *Dramatic localized electromagnetic enhancement in plasmon resonant nanowires*. Chem. Phys. Lett. **341**(1-2) (2001) 1 – 6.
- [432] Y. C. Martin, H. F. Hamann und H. K. Wickramasinghe. *Strength of the electric field in apertureless near-field optical microscopy*. J. Appl. Phys **89**(10) (2001) 5774–5778.
- [433] L. Ward. *The Optical Constants of Bulk Materials and Films*. IOP Publishing 1994.
- [434] E.D. Palik. *Handbook of Optical Constants of Solids I*. J. Opt. Soc. Am. A **1**(12) (1984) 1297.

- [435] A.A. Gippius. *Luminescent characterization of radiation damage and impurities in ion-implanted natural diamond*. *Diam. Relat. Mater.* **2**(5-7 pt 2) (1993) 640–645.
- [436] K. Iakoubovskii, G.J. Adriaenssens und M. Nesladek. *Photochromism of vacancy-related centres in diamond*. *J. Phys. Condens. Matter* **12**(2) (2000) 189–199.
- [437] K. Iakoubovskii, G.J. Adriaenssens und Y.K. Vohra. *Nitrogen incorporation in CVD diamond*. *Diam. Relat. Mater.* **10**(3-7) (2001) 485–489.
- [438] N. Kristianpoller, D. Weiss und R. Chen. *Irradiation effects in semiconducting diamonds*. *Physica B: Cond. Mat.* **308-310** (2001) 612–615.
- [439] F. Jelezko, I. Popa, A. Gruber, C. Tietz, J. Wrachtrup, A. Nizovtsev und S. Kilin. *Single spin states in a defect center resolved by optical spectroscopy*. *Appl. Phys. Lett.* **81**(12) (2002) 2160–2162.
- [440] A.P. Nizovtsev, S.Ya. Kilin., F. Jelezko, T. Gaebel, I. Popa, A. Gruber und J. Wrachtrup. *A quantum computer based on NV centers in diamond: Optically detected nutations of single electron and nuclear spins*. *Opt. Spectrosc.* **99**(2) (2005) 233–244.
- [441] A.A. Shiryaev, K. Iakoubovskii, D. Grambole und N. Dubrovinskaia. *Spectroscopic study of defects and inclusions in bulk poly- and nanocrystalline diamond aggregates*. *J. Phys. Condens. Matter* **18**(40) (2006) L493–L501.
- [442] F. Jelezko und J. Wrachtrup. *Single defect centres in diamond: A review*. *Phys. Status Solidi A* **203**(13) (2006) 3207–3225.
- [443] J.R. Maze, P. Cappellaro, L. Childress, M.V.G. Dutt, J.S. Hodges, L. Hong, S. and Jiang, P.L. Stanwix, J.M. Taylor, E. Togan, A.S. Zibrov, P. Hemmer, A. Yacoby, R.L. Walsworth und M.D. Lukin. *Nanoscale magnetic sensing using spin qubits in diamond*. In *Advanced Optical Concepts in Quantum Computing, Memory, and Communication II* 7225 S. 722509 San Jose, CA 2009. Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers, Bellingham, WA, United States.
- [444] C. Bradac, T. Gaebel, N. Naidoo, M.J. Sellars, J. Twamley, L.J. Brown, A.S. Barnard, T. Plakhotnik, A.V. Zvyagin und J.R. Rabeau. *Observation and control of blinking nitrogen-vacancy centres in discrete nanodiamonds*. *Nat. Nanotechnol.* **5**(5) (2010) 345–349.
- [445] I. Aharonovich, S. Castelletto, D.A. Simpson, C.-H. Su, A.D. Greentree und S. Prawer. *Diamond-based single-photon emitters*. *Rep. Prog. Phys.* **74**(7) (2011).
- [446] J. E. Field (Editor). *The Properties of diamond*. Academic Press London, New York 1979.
- [447] G. Davies (Editor). *Properties and growth of diamond*. EMIS Data Review Series. INSPEC London 1994.
- [448] C. Kurtsiefer, S. Mayer, P. Zarda und H. Weinfurter. *Stable solid-state source of single photons*. *Phys. Rev. Lett.* **85**(2) (2000) 290–293.
- [449] P. Hemmer. *Suppression of inhomogeneous broadening in optically addressed solids for quantum computing applications*. In Hemmer P.R., Gea-Banacloche J.R., Heszler P. und Zubairy M.S. (Editoren), *Fluctuations and Noise in Photonics and Quantum Optics III* 5842 S. 311–315 Austin, TX 2005. Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers, Bellingham, WA, United States.



- [450] P. Hemmer, J. Wrachtrup, F. Jelezko, P. Tamarat, S. Praver und M. Lukin. *Scalable quantum computing in diamond*. In *Advanced Optical and Quantum Memories and Computing IV* 6482 S. 648206 San Jose, CA 2007. Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers, Bellingham, WA, United States.
- [451] C. Santori, K.-M.C. Fu, P.E. Barclay und R.G. Beausoleil. *Structures in diamond for optical manipulation of nitrogen-vacancy centers*. In *Advanced Optical Concepts in Quantum Computing, Memory, and Communication II* 7225 S. 72250L San Jose, CA 2009. Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers, Bellingham, WA, United States.
- [452] J. Martin, R. Wannemacher, J. Teichert, L. Bischoff und B. Köhler. *Generation and detection of fluorescent color centers in diamond with submicron resolution*. *Appl. Phys. Lett.* **75**(20) (1999) 3096–3098.
- [453] A. Cuche, Y. Sonnefraud, O. Faklaris, D. Garrot, J.-P. Boudou, T. Sauvage, J.-F. Roch, F. Treussart und S. Huant. *Diamond nanoparticles as photoluminescent nanoprobe for biology and near-field optics*. *J. Lumin.* **129**(12) (2009) 1475–1477.
- [454] A. Cuche, A. Drezet, Y. Sonnefraud, O. Faklaris, F. Treussart, J.-F. Roch und S. Huant. *Near-field optical microscopy with a nanodiamond-based single-photon tip*. *Opt. Express* **17**(22) (2009) 19969–19980.
- [455] A. Drezet, A. Cuche und S. Huant. *Near-field microscopy with a single-photon point-like emitter: Resolution versus the aperture tip?* *Opt. Commun.* **284**(5) (2011) 1444–1450.
- [456] M. Fujiwara, A. Tanaka, K. Toubaru, H.-Q. Zhao, H. Takashima und S. Takeuchi. *Polarization-purity spectra of a tapered-fiber-coupled microsphere cavity system at cryogenic temperatures*. In *Laser Resonators and Beam Control XIII* 7913 S. 791317 San Francisco, CA 2011. Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers, Bellingham, WA, United States.
- [457] B. Grotz, J. Beck, P. Neumann, B. Naydenov, R. Reuter, F. Reinhard, F. Jelezko, J. Wrachtrup, D. Schweinfurth, B. Sarkar und P. Hemmer. *Sensing external spins with nitrogen-vacancy diamond*. *New J. Phys.* **13** (2011).
- [458] A.A. Gippius, A.M. Zaitsev und V.S. Vavilov. *Formation, annealing and interaction of defects in ion-implanted layers of natural diamond*. In *Proceedings of Soviet physics. Semiconductors* **16** S. 256–261 1982.
- [459] A.M. Zaitsev, A.A. Gippius und V.S. Vavilov. *Luminescence of impurity-defect complexes containing nitrogen in ion-implanted layers of natural diamond*. In *Proceedings of Soviet physics. Semiconductors* **16** S. 252–256 1982.
- [460] J. F. Morhange, R. Beserman und J. C. Bourgoin. *Study of defects introduced by ion implantation in diamond*. *Jpn. J. Appl. Phys.* **14**(4) (1975) 544–548.
- [461] F.C. Waldermann, P. Olivero, J. Nunn, K. Surmacz, Z.Y. Wang, D. Jaksch, R.A. Taylor, I.A. Walmsley, M. Draganski, P. Reichart, A.D. Greentree, D.N. Jamieson und S. Praver. *Creating diamond color centers for quantum optical applications*. *Diam. Relat. Mater.* **16**(11) (2007) 1887–1895.
- [462] J.C. Male. *Luminescence excitation spectrum of diamond near the fundamental absorption edge*. *Proc. Phys. Soc.* **77**(4) (1961) 869–875.
- [463] A. T. Collins. *Visible luminescence from diamond*. *Ind. Diamond Rev.* (1974) 131–137.

- [464] A.T. Collins, M.F. Thomaz und M.I.B. Jorge. *Luminescence decay time of the 1.945 eV centre in type Ib diamond*. J. Phys. C: Solid State Phys. **16**(11) (1983) 2177–2181.
- [465] A.T. Collins und M. Stanley. *Absorption and luminescence studies of synthetic diamond in which the nitrogen has been aggregated*. J. Phys. D: Appl. Phys. **18**(12) (1985) 2537–2545.
- [466] E. Van Oort, N.B. Manson und M. Glasbeek. *Optically detected spin coherence of the diamond N-V centre in its triplet ground state*. J. Phys. C: Solid State Phys. **21**(23) (1988) 4385–4391.
- [467] I. Hiromitsu, J. Westra und M. Glasbeek. *Cross-relaxation dynamics of the N-V center in diamond as studied via optically detected microwave recovery transients*. Phys. Rev. B **46**(17) (1992) 10600–10612.
- [468] N.R.S. Reddy, N.B. Manson und E.R. Krausz. *Two-laser spectral hole burning in a colour centre in diamond*. J. Lumin. **38**(1-6) (1987) 46–47.
- [469] K. Holliday, N.B. Manson, M. Glasbeek und E. Van Oort. *Optical hole-bleaching by level anti-crossing and cross relaxation in the N-V centre in diamond*. J. Phys. Condens. Matter **1**(39) (1989) 7093–7102.
- [470] D.A. Redman, S. Brown, R.H. Sands und S.C. Rand. *Spin dynamics and electronic states of N-V centers in diamond by EPR and four-wave-mixing spectroscopy*. Phys. Rev. Lett. **67**(24) (1991) 3420–3423.
- [471] A. Lenef, S. W. Brown, D. A. Redman, S. C. Rand, J. Shigley und E. Fritsch. *Electronic structure of the n-V center in diamond: Experiments*. Phys. Rev. B **53** (1996) 13427–13440.
- [472] A. Lenef und S. C. Rand. *Electronic structure of the n-V center in diamond: Theory*. Phys. Rev. B **53** (1996) 13441–13455.
- [473] V.G. Vins und E.V. Pestryakov. *Color centers in diamond crystals: Their potential use in tunable and femto-second lasers*. Diam. Relat. Mater. **15**(4-8) (2006) 569–571.
- [474] C. Hafner. *The Generalized Multiple Multipole Technique for Computational Electromagnetics*. Artec House Boston 1990.
- [475] C. Hafner. *Multiple Multipole Program Computation of Periodic Structures*. J. Opt. Soc. Am. A **12**(5) (1995) 1057–1067.
- [476] L. Suresh, J.Y. Walz und E.D. Hirleman. *Particles on Surfaces 5&6: Detection, Adhesion and Removal*. VSP BV Utrecht, Tokyo 1999.
- [477] P.C. Chaumet und A. Sentenac, A. and Rahmani. *Coupled dipole method for scatterers with large permittivity*. Phys. Rev. E **70**(3) (2004) 036606.
- [478] S. Sukhov, D. Hafner und A. Dogariu. *Coupled dipole method for modeling optical properties of large-scale random media*. Phys. Rev. E **77**(6) (2008) 066709.
- [479] P.M. Meaney, K.D. Paulsen, A. Hartov und R.K. Crane. *Microwave imaging for tissue assessment: Initial evaluation in multitarget tissue-equivalent phantoms*. IEEE T. Bio.Med. Eng. **43**(9) (1996) 878–890.
- [480] K. Penttila, M. Keskilammi, L. Sydanheimo und M. Kivikoski. *Radar cross-section analysis for passive RFID systems*. IEEE P. Microw. Anten. Prop. **154**(1) (2006) 103–109.

- [481] B. Gallinet und O.J.F. Martin. *Scattering on plasmonic nanostructures arrays modeled with a surface integral formulation*. *Photonics Nanostruct. Fundam. Appl.* **8**(4) (2010) 278–284.
- [482] R.E. Larsen und H. Metiu. *Resolution and polarization in apertureless near-field microscopy*. *J. Chem. Phys.* **114**(15) (2001) 6851–6860.
- [483] I. Herrera und L. Chargoy. *An overview of the treatment of ordinary differential equations by finite differences*. *Math. Modelling* **8**(0) (1987) 17 – 19.
- [484] P. Knabner und L. Angermann. *Numerik partieller Differentialgleichungen*. Lehrbuch Masterclass. Spri 2000.
- [485] W. Dahmen und A. Reusken. *Numerik für Ingenieure und Naturwissenschaftler*. Springer-Lehrbuch. Springer 2008.
- [486] Vidar Thomée. *From finite differences to finite elements: A short history of numerical analysis of partial differential equations*. *J. Comput. Appl. Math.* **128**(1-2) (2001) 1 – 54.
- [487] A. Hrennikoff. *Solution of problems of elasticity by the frame-work method*. *ASME J. Appl. Mech* **8**(8) (1941) 169–175.
- [488] R. Courant. *Variational methods for the solution of problems of equilibrium and vibrations*. *Bull. Amer. Math. Soc.* **49** (1943) 1–23.
- [489] W. Ritz. *Über eine neue Methode zur Lösung gewisser Variationsprobleme der mathematischen Physik*. *J. Reine Angew. Math.* **1909**(135) (1909) 1–61.
- [490] C.A.J. Fletcher. *Computational Galerkin methods*. Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo 1984.
- [491] O.C. Zienkiewicz und Cheung Y.K. *The Finite Element Method in Structural and Continuum Mechanics*. Mac Graw Hill Book Company 1967.
- [492] K. J. Bathe. *Finite Element Procedures*. Prentice Hall Inc. Englewood Cliffs, NJ, USA. 1996.
- [493] J.H. Argyris, I. Fried und D.W. Scharpf. *The TET 20 and TEA elements for the matrix displacement method*. *J. R. Aeronaut. Soc.* **72**(691) (1968).
- [494] T.A. Davis. *Algorithm 832: UMFPACK V4.3 - An unsymmetric-pattern multifrontal method*. *ACM T. Math. Soft.* **30**(2) (2004) 196–199.
- [495] O. Schenk, K. Gärtner, W. Fichtner und A. Stricker. *PARDISO: a high-performance serial and parallel sparse linear solver in semiconductor device simulation*. *Future Generation Computer Systems* **18**(1) (2001) 69–78.
- [496] O. Schenk und K. Gärtner. *Two-level dynamic scheduling in PARDISO: Improved scalability on shared memory multiprocessing systems*. *Parallel Comput.* **28**(2) (2002) 187–197.
- [497] Y. Saad und M.H. Schultz. *GMRES: a generalized minimal residual algorithm for solving nonsymmetric linear systems*. *SIAM J. Sci. Stat. Comput.* **7** (1986) 856–869.
- [498] M.R. Hestenes und E.L. Stiefel. *Methods of conjugate gradients for solving linear systems*. *J. Res. Nat. Bur. Standards* **49** (1952) 409–436.

- [499] R Hiptmair. *Multigrid method for Maxwell's equations*. SIAM J. Numer. Anal. **36**(1) (1998) 204–225.
- [500] R Beck und R Hiptmair. *Multilevel solution of the time-harmonic Maxwell's equations based on edge elements*. Int. J. Num. Met. Eng. **45**(7) (1999) 901–920.
- [501] Comsol AB. *COMSOL Multiphysics Version 3.3a Programm-Dokumentation* <. Comsol AB, Stockholm, Sweden <http://www.comsol.com> 2007.
- [502] V. Sandoghdar und J. Mlynek. *Prospects of apertureless SNOM with active probes*. J. Opt. A-Pure Appl. Op. **1**(4) (1999) 523–530.
- [503] J. M. Freyland, R. Eckert und H. Heinzelmann. *High resolution and high sensitivity near-field optical microscope*. Microelectron. Eng. **53**(1-4) (2000) 653–656.
- [504] D. Richards und F. Cacialli. *Near-field microscopy and lithography of light-emitting polymers*. Philos. T. Roy. Soc. A **362**(1817) (2004) 771–786.
- [505] Y. Kitahama, T. Itoh, J. Aoyama, K. Nishikata und Y. Ozaki. *SERRS fiber probe: fabrication of silver nanoparticles at the aperture of an optical fiber used for SNOM*. Chem. Commun. (43) (2009) 6563–6565.
- [506] Carl Zeiss AG. *Objektive für Forschung*. Webseite 2007.
- [507] R. Denz. *Numerische Apertur, Immersion und förderliche Vergrößerung*. In S. Schmied, D. Broksch und Vogel. G (Editoren), *Innovation* **15** S. 12–15. Carl Zeiss AG Oberkochen 2005.
- [508] A. Piotrowski. *IEC-Bus : die Funktionsweise des IEC-Bus und seine Anwendung in Geräten und Systemen*. Franzis 1987.
- [509] PI Ceramic GmbH. *Datenblatt zu Piezowerkstoffen* 2001.
- [510] Arthur M. James und Mary P. Lord. *Macmillan's chemical and physical data*. Macmillan London 1992.
- [511] G.W.C. Kaye und T.H. Laby. *Tables of physical and chemical constants*. Longman London 1993.
- [512] D. R. Lide (Editor). *CRC handbook of chemistry and physics*. CRC Press Boca Raton, FL, USA 1998.
- [513] H. Ellis (Editor). *Nuffield Advanced Science Book of Data*. Longman London 1972.
- [514] Heraeus Quarzglas GmbH & Co. KG. *Quartz glass - an extraordinary material for key technologies*. Webseite Dez. 2010.
- [515] I.N. Bronstein und K.A. Semendjajev. *Taschenbuch der Mathematik* **1**. Teubner Stuttgart 1991.
- [516] W. Greiner. *Theoretische Physik Mechanik Band 2* **2**. Harri Deutsch Thun, Frankfurt 1998.
- [517] M. Abramowitz und I.A. Stegun. *Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs, and Mathematical Tables*. Number 55 in National Bureau of Standards - Applied Math. Series. Dover New York 1964.
- [518] H. Fischer und K. Zeller. *Bernoullische Zahlen und Eulersche Konstante*. Z. Angew. Math. und Mech. **41** (1961) T71–T72.

# Publikationen und Kongressbeiträge

## Veröffentlichungen

- S. Rath, O. Mager, M. Heilig, M. Strauß, O. Mack und H. Port. *Scanning near-field optical microscopy investigations on local optical switching of self-organized photochromic nanostructures*. J. Lumin. **94-95** (2001) 157–161.
- S. Rath, M. Heilig, E. Al-Khalisy, T. Klingler und H. Port. *Fluorescence and X-ray detected reversible switching of photochromic nanostructures*. J. Lumin. **108**(1-4) (2004) 401–405.
- M. Heilig, M. Domhan und H. Port. *Optical properties and morphology of thin diindenoperylene films*. Journal of Luminescence **110**(4) (2004) 290–295.
- S. Rath, M. Heilig, H. Port und J. Wrachtrup. *Periodic organic nanodot patterns for optical memory*. Nano Lett. **7**(12) (2007) 3845–3848.
- H. Port, S. Rath, M. Heilig und P. Gärtner. *Regular molecular nano-dot patterns for RW-data storage in the optical near field*. J. Microsc. **229**(3) (2008) 463–468.

## Tagungsbeiträge

- *SNOM-investigations on local optical switching of self-organized photochromic nanos-Structures* – 13<sup>th</sup> International Conference on Dynamical Processes in Excited States of Solids (DPC) Lyon 07/2001.
- *Absorption and Fluorescence Mapping of Photochromic Films by Scanning Near-Field and Confocal Optical Microscopy* – Frühjahrstagung der DPG, Dresden 03/2003.
- *Optical Properties and Morphology of thin Diindenoperylene Films* – 325. Wilhelm und Else Heraeus-Seminar – Organic Molecular Solids: Excited Electronic States and Optical Properties, Bad Honnef 05/2004.
- *Fluorescence Properties of Photochromic Fulgides* – 4<sup>th</sup> International Symposium on Photochromism, Arcachon (France) 09/2004.
- *Spectroscopy and Photoswitching of Single Photochromic Nanostructures* – 4<sup>th</sup> International Symposium on Photochromism, Arcachon (France) 09/2004.
- *Spectroscopy and Photoswitching of Single Photochromic Nanostructures* – Frühjahrstagung der DPG, Berlin 03/2005.



# Lebenslauf

**Name:** Mark Michael Heilig  
**geboren:** 21. Dezember 1973 in Mutlangen

**Familienstand:** verheiratet, 2 Kinder

**Schule:** 1980-1983 Grundschule Winnenden-Hertmannsweiler  
1983-1984 Grundschule Winnenden-Höfen  
1984-1993 Georg-Büchner-Gymnasium Winnenden  
Mai 1993 Abitur

**Wehrdienst:** 1993-1994 Roth / Fürstfeldbruck / Leipheim

**Studium:** 1994-2000 Studium an der Universität Stuttgart  
Mathematik- & Physik-Lehramt  
2000 1. Staatsexamen / Wissenschaftliche Arbeit: "*Optische Rastersondenmikroskopie und Strukturierung organischer Dünnschichten*"

**Promotion:** 2001-2007 Wissenschaftlicher Angestellter der Universität Stuttgart;  
Doktorarbeit am 3. Physikalischen Institut (Prof. Dr. Jörg Wrachtrup)

**Beruf:** seit 2008 Entwicklungsingenieur für Grundlagen und Simulation  
bei der C.&E. Fein GmbH in Schwäbisch Gmünd





# Selbständigkeitserklärung

Ich versichere hiermit, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe. Alle dem Sinn nach oder dem Wortlaut aus anderen Werken entnommene Stellen habe ich durch Angabe der Quellen als Entlehnung kenntlich gemacht.

---

Datum

---

Mark Heilig