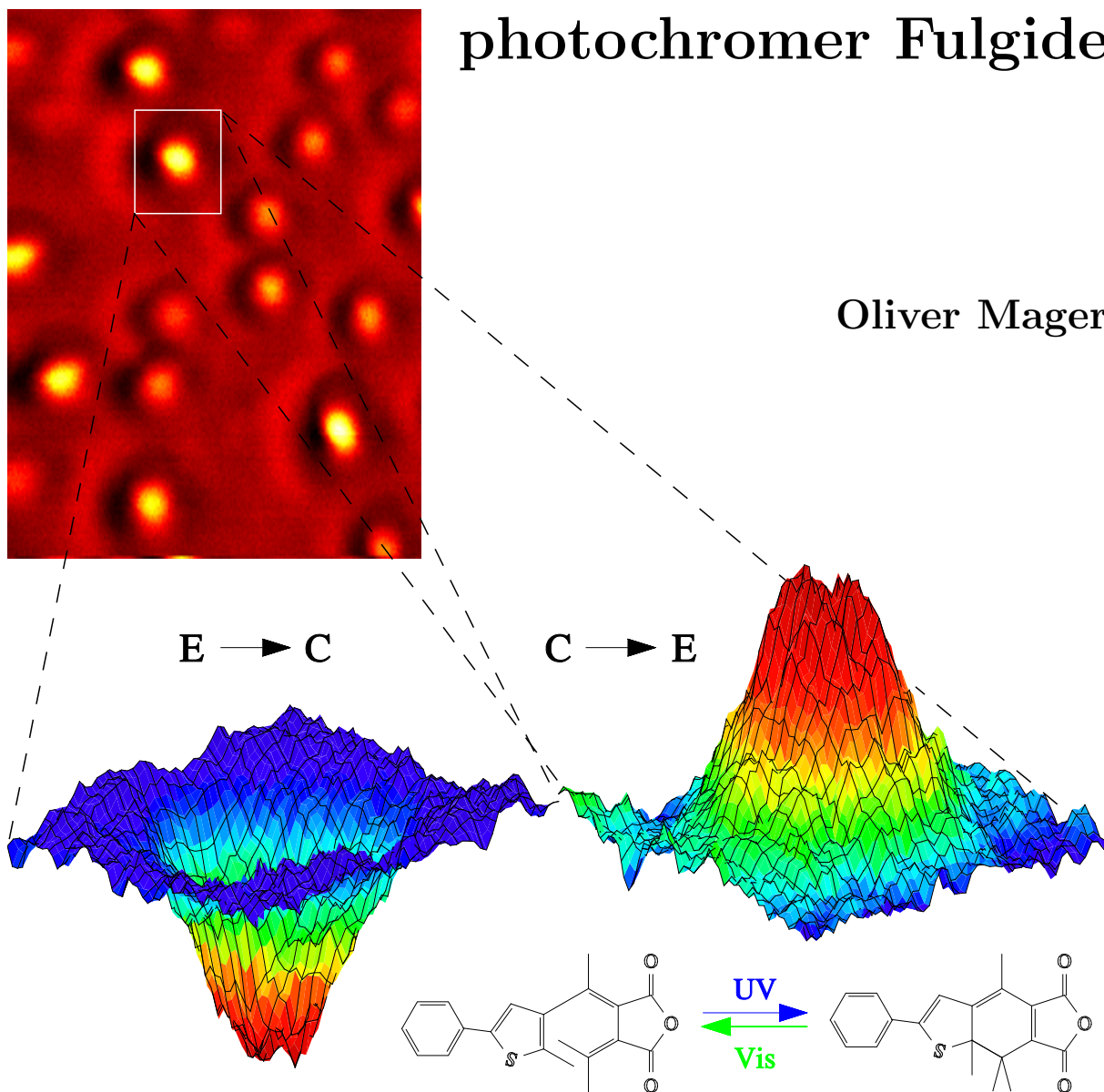


# Nahfeldoptische Untersuchungen zum lokalen Schaltverhalten photochromer Fulgide

Oliver Mager





# Nahfeldoptische Untersuchungen zum lokalen Schaltverhalten photochromer Fulgide

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

vorgelegt von

**Oliver Mager**

geb. in Esslingen a.N.

Hauptberichter: Prof. Dr. H.C. Wolf  
Mitberichter: Prof. Dr. W. Eisenmenger  
Tag der mündlichen Prüfung: 10. Juli 2000

3. Physikalisches Institut der Universität Stuttgart  
2000



„In der Wissenschaft gleichen wir alle nur den Kindern, die am Rande des Wissens hie und da einen Kiesel aufheben, während sich der weite Ozean des Unbekannten vor unseren Augen erstreckt.“

*Isaac Newton*



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Kenntnisstand</b>	<b>3</b>
2.1	Grenzen der klassischen Mikroskopie . . . . .	3
2.2	Optische Nahfeld-Mikroskopie . . . . .	4
2.2.1	Auflösung jenseits des Beugungslimits – omnipräsent . . . . .	4
2.2.2	Historie und grundlegendes Prinzip . . . . .	4
2.2.3	Apparative Varianten . . . . .	5
2.2.4	Theoretische Grundlagen . . . . .	8
2.2.5	Anwendungen . . . . .	10
2.3	Photochromie . . . . .	12
2.4	Fulgide . . . . .	13
2.4.1	Substanzklasse . . . . .	13
2.4.2	Nomenklatur . . . . .	13
2.4.3	Photochromie bei Fulgiden . . . . .	14
2.4.4	Arbeiten zu Fulgiden . . . . .	15
2.4.5	Anwendungen . . . . .	16
<b>3</b>	<b>Experimentelle Grundlagen</b>	<b>18</b>
3.1	Konventionen und Begriffsdefinitionen . . . . .	18
3.2	Optisches Nahfeld-Mikroskop . . . . .	19
3.2.1	Aufbau . . . . .	19
3.2.2	Scherkraft-Modus im AFM . . . . .	22
3.2.3	Kalibrierung des Scanner-Piezos . . . . .	24
3.2.4	Präparation der Sondenspitze . . . . .	27
3.2.5	Optische Auflösung . . . . .	31
3.2.6	Kenndaten AFM/SNOM . . . . .	32
3.3	Messbedingungen . . . . .	32
3.4	Datenaufbereitung . . . . .	33

3.5	Probenpräparation . . . . .	34
3.5.1	Polymerfilme . . . . .	34
3.5.2	Aufdampfschichten . . . . .	34
<b>4</b>	<b>Messungen an Fulgiden in Polymerfilmen</b>	<b>36</b>
4.1	Absorptionsdetektiertes lokales Schalten in dicken Polymerfilmen . . . . .	36
4.1.1	Absorptionskontrast beim Schalten . . . . .	36
4.1.2	Zeitliche Entwicklung der Absorption . . . . .	38
4.1.3	Sequenzielles Schalten im xy-Scanbereich . . . . .	40
4.1.4	Schalten und Detektion zweidimensionaler Muster . . . . .	43
4.2	Fluoreszenzdetektiertes Schalten in dünnen Polymerfilmen . . . . .	45
4.2.1	Grundlagen . . . . .	45
4.2.2	Probenpräparation und Charakterisierung . . . . .	45
4.2.3	Fluoreszenzdetektiertes reversibles lokales Schalten . . . . .	49
4.2.4	Photochemische Stabilität des angeknüpften Coumarin-Chromophors	52
4.2.5	Ausleseinstabilität – Einfluss der Abfrage auf den Isomerenzustand	56
<b>5</b>	<b>Messungen an UHV-Aufdampfschichten</b>	<b>58</b>
5.1	Probentopographie . . . . .	58
5.1.1	Großflächige Bedeckung . . . . .	58
5.1.2	Lokale Schichtabbildung, Strukturgrößen . . . . .	60
5.1.3	Auswahl der Strukturen für Experimente zur optischen Schaltbarkeit	62
5.2	Schaltbarkeit strukturierter Schichten im Fernfeld . . . . .	64
5.3	Optische Abbildung der Inselstrukturen im SNOM . . . . .	66
5.4	Nahfeld-detektiertes Schalten und Schalten im optischen Nahfeld . . . . .	75
5.5	Zweidimensionaler Nachweis des Schaltens im SNOM . . . . .	78
5.6	Reversibles Schalten einzelner Inseln im SNOM . . . . .	82
5.7	Schalten von überdeckten Fulgidschichten im SNOM . . . . .	90
<b>6</b>	<b>Diskussion</b>	<b>94</b>
6.1	Fulgide in Polymerfilmen . . . . .	94



6.1.1	Schalten unter Absorptionsdetektion . . . . .	94
6.1.2	Schalten unter Fluoreszenzdetektion . . . . .	95
6.2	Fulgide in UHV-Aufdampfschichten . . . . .	96
6.2.1	Morphologie und innere Ordnung der Aufdampfschichten . . . . .	97
6.2.2	Abbildung der Inseln im SNOM . . . . .	97
6.2.3	Schalten im Fernfeld . . . . .	98
6.2.4	Schalten im Nahfeld . . . . .	99
6.3	Wechselwirkung der Proben mit der AFM/SNOM-Spitze . . . . .	102
6.3.1	Laterale Ausdehnung der geschalteten Bereiche . . . . .	102
6.3.2	Anregungsintensität vor der SNOM-Spitze aus Messung der irreversibel ausgebleichten Fluoreszenz . . . . .	107
6.3.3	Einfluss der $C \rightarrow E$ -Rückreaktion auf den gemessenen Signalhub der Schaltreaktionen . . . . .	108
6.3.4	Bildkontrast der Inseln im constant-force-Modus . . . . .	109
6.3.5	Invertierter Bildkontrast im constant-force-Modus . . . . .	112
6.3.6	Bildkontrast der Inseln im constant-height-Modus . . . . .	113
6.4	Bilanz und Ausblick . . . . .	115
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>116</b>
<b>A</b>	<b>Optisch induzierte Strukturen im SNOM</b>	<b>117</b>
<b>B</b>	<b>Symbole und Abkürzungen</b>	<b>122</b>
<b>C</b>	<b>Vollständige Verbindungsnamen</b>	<b>124</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>125</b>



# 1 Einleitung

Die Entdeckung und Erforschung neuartiger Substanzen blickt auf eine lange Geschichte zurück. Treibendes Motiv war hierbei neben dem rein wissenschaftlichen Interesse schon seit jeher der wirtschaftliche Aspekt. So entdeckten und beschrieben die Alchemisten im Mittelalter auf ihrer Suche nach einem Weg Gold herzustellen [1] immer neue Verbindungen. Ihr empirisches Verfahren des „Versuch und Irrtums“ wurde im Zuge des Fortschritts durch Techniken abgelöst, die es heute erlauben, maßgeschneiderte Moleküle mit wohldefinierten Eigenschaften zunächst theoretisch zu designen und dann im Labor zu synthetisieren. Und obwohl sich heute die Zielsetzungen und auch die Arbeitsweisen der Forscher grundlegend geändert haben, sind doch viele der neu entwickelten Stoffe zumindest ihr Gewicht in Gold wert.

„Information“ in all ihren Variationen stellt heute einen Weltmarkt mit einem gewaltigen Potential dar. Auf dem Gebiet der Informationsverarbeitung wird daher mit enormem Aufwand versucht, immer leistungsfähigere Systeme zu entwickeln. Dies betrifft sowohl die Steigerung der Verarbeitungsgeschwindigkeit als auch die Erhöhung verfügbarer Speicherkapazitäten. Beiden Bestrebungen gemeinsam ist die Notwendigkeit, die Dimensionen der verwendeten Bauteile und -gruppen zu minimieren, denn einerseits begrenzen heute bereits Laufzeiteffekte die Prozessorgeschwindigkeit; auf der anderen Seite wird der verfügbare Speicher durch den praktisch vorhandenen Raum begrenzt.

Einen Ansatz, die bisherige auf Halbleiter-Bauelementen basierende Informationstechnologie weiter zu entwickeln, stellt die „Molekulare Elektronik“ dar. Im Rahmen dieser Forschungsprojekte sollen einzelne Bauelemente oder ganze Baugruppen in Form organischer Moleküle implementiert werden. Während man sich bei der Signalverarbeitung noch in einem sehr frühen Stadium befindet, in dem einzelne Bauteile isoliert im Labor getestet werden können, haben organische Verbindungen als Speichermedien beispielsweise in beschreibbaren CDs bereits Serienreife erlangt.

Ein Problem beim Einsatz molekularer Bauelemente stellt deren Adressierung dar. Wünschenswert ist ein optischer Zugang, da dieser die maximale Signalgeschwindigkeit – nämlich Lichtgeschwindigkeit – gewährleistet. Bei klassischen Abbildungsverfahren ist jedoch die Größe des Kontaktpunktes und damit auch die der Funktionseinheit durch das Beugungslimit der optischen Abbildung begrenzt. CDs stoßen bezüglich der Speicherdichte hier an ihre Grenzen. Neben der Möglichkeit, durch Erweiterung des physikalischen Parameterraums (Holographie, spektrale Selektion, elektrische Feldstärke) die Speicherdichte zu erhöhen, lassen sich seit Erfindung der optischen Nahfeld-Mikroskopie durch Pohl [2,3] und durch Betzig [4–6] nanoskopische Strukturen jenseits des Beugungslimits direkt optisch adressieren.

Photochrome Substanzen besitzen zwei stabile, durch Licht reversibel in einander

überführbare molekulare Zustände und sind damit vielversprechende Systeme für molekularelektronische Anwendungen. Fulgide, die zu dieser Substanzklasse zählen, wurden an der Universität Stuttgart im Rahmen des Sonderforschungsbereichs (SFB 329) „Physikalische und Chemische Grundlagen der Molekularen Elektronik“ [7] intensiv auf ihre Verwendungsmöglichkeiten als Schalt- und Speichermoleküle untersucht.

Im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit wurden erstmals dünne photochrome Fulgidfilme mit nahfeldoptischen Methoden untersucht und damit eine Verknüpfung zwischen den Schalteigenschaften der Fulgide und den Möglichkeiten der Rastersonden-Mikroskopie geschaffen.

Das zu Grunde liegende Ziel war dabei die Abbildung und der Nachweis der Schaltbarkeit von Fulgiden im optischen Nahfeld-Mikroskop in verschiedenen Schichtstrukturen. Dazu wurden neben den bisher üblichen Untersuchungen an fulgidhaltigen Polymerfolien erstmals auch dünne UHV-Aufdampfschichten, die bei Umgebungsbedingungen stabil sind, im Rasterkraft-Mikroskop und im optischen Nahfeld-Mikroskop analysiert.