

2 Kenntnisstand

2.1 Grenzen der klassischen Mikroskopie

Die Auflösung klassischer (Fernfeld)-Mikroskope ist auf Grund der Wellennatur des Lichts begrenzt. Das Bild einer Punktlichtquelle, die sich gemessen an der Wellenlänge des Lichts weit weg von dem abbildenden Objektiv befindet, wird durch **Fraunhofer-Beugung** beschrieben. Man findet nach [8] als Abbild des Leuchtpunkts in der Bildebene eine Intensitätsverteilung $I(\phi)$ abhängig vom Richtungswinkel ϕ

$$I(\phi) \sim \frac{J_1^2\left(\frac{2\pi}{\lambda} R \sin(\phi)\right)}{\frac{2\pi}{\lambda} R \sin(\phi)}. \quad (1)$$

Dabei bezeichnen J_1 die Besselfunktion erster Ordnung und R den Radius, der das Lichtbündel bei der Abbildung begrenzt (im Allgemeinen der Objektivdurchmesser). Der zentrale Fleck im Bild des Leuchtpunkts, auch **Airy-Scheibchen** genannt, ist bis zur ersten Nullstelle der Besselfunktion

$$\sin(\phi_1) \approx 0.61 \frac{\lambda}{R} \quad (2)$$

ausgedehnt.

Nach dem **Rayleigh-Kriterium** für die Auflösung einer optischen Abbildung können zwei eng benachbarte Objekte 1 und 2 dann noch als getrennt wahrgenommen werden, wenn das zentrale Maximum des Beugungsbildes von Objekt 1 in das erste Minimum des Beugungsbildes von Objekt 2 fällt. Für die oben betrachtete Abbildung entspricht dieser Abstand gerade dem Radius r des Airy-Scheibchens. Dieser ergibt sich bei Abbildung mit einem Objektiv der Brennweite f und Einführung der numerischen Apertur $NA = \sin(\theta)$ mit $\theta = \frac{R}{f}$ zu

$$r \approx 0.61 \frac{\lambda}{NA}. \quad (3)$$

Verwendet man zusätzlich ein Medium mit Brechungsindex n , wie es bei Ölimmersionsobjektiven der Fall ist, so erweitert sich NA zu $NA = n \sin(\theta)$ und es lässt sich eine höhere Auflösung erzielen. Alternativ kann man zu kleineren Wellenlängen übergehen, wie etwa UV-Licht oder Materie-Strahlen mit sehr kleinen De-Broglie-Wellenlängen, und so absolut gesehen eine höhere Auflösung erreichen. An der prinzipiellen Begrenzung der Auflösung bei gegebener Wellenlänge ändert dies jedoch nichts.

2.2 Optische Nahfeld-Mikroskopie

Die optische Nahfeld-Mikroskopie als bildgebendes Verfahren ordnet sich in die Klasse der **Raster-Sonden-Techniken** ein, d.h. der abzubildende Objektbereich wird in diskrete Flächenelemente unterteilt, die nacheinander von einer Messsonde angefahren und jeder für sich ausgewertet werden [9]. Dieses Prinzip der **punktförmigen Abtastung** einer Oberfläche und anschließendem pixelweisen Bildaufbau ist im Zeitalter der digitalen Informationsverarbeitung fest etabliert. Scanner, Fernseher, Drucker und viele andere Geräte arbeiten nach diesem Prinzip.

2.2.1 Auflösung jenseits des Beugungslimits – omnipräsent

Ein Arzt kann mit seinem Stethoskop das Herz im menschlichen Körper auf wenige cm genau lokalisieren. Ebenso lässt sich die Lage eines brummenden Netzteils in einem Elektrogerät, wenn man sich dem Gehäuse mit dem Ohr nähert, sehr genau feststellen.

Derartige Phänomene begegnen uns im täglichen Leben auf Schritt und Tritt und erscheinen uns völlig normal. Berücksichtigt man jedoch, dass die beiden oben beschriebenen Objekte nur auf Grund ihrer Schallemission lokalisiert wurden, so ergibt eine einfache Abschätzung, dass hier eine Ortsauflösung vorliegt, die weit besser ist, als sie nach der klassischen Wellenlehre sein sollte. Bei Annahme einer Luftschallgeschwindigkeit $c = 330 \frac{m}{s}$ und einer Herzfrequenz $f_H = 1Hz$ folgt mit $c = \lambda \cdot f$

$$\lambda_H = 330m \quad (4)$$

bzw. bei einer Brummfrequenz $f_B = 50Hz$

$$\lambda_B = 6.6m \quad (5)$$

d.h. man erwartet bei der Positionsbestimmung Ortsungenauigkeiten von etwa $155m$ bzw. $3.3m$. Die Ortsauflösung ist jedoch in beiden Fällen etwa gleich groß und weitaus höher als nach den Prinzipien der klassischen Wellenabbildung erwartet. Der Grund hierfür ist im „Messverfahren“ zu suchen. In beiden Fällen wurde eine gegenüber der Wellenlänge kleine „Messsonde“, das Stethoskop bzw. das Ohr, sehr nahe an das Objekt gebracht und so seine Position bestimmt. Die Auflösungsgrenze bestimmt dabei nicht mehr das Beugungslimit der Wellenabbildung sondern die Öffnung der Messsonde, die im Bereich weniger Zentimeter liegt.

2.2.2 Historie und grundlegendes Prinzip

Synge schlug im Jahr 1928 erstmals vor, mittels dieser Technik, eine optische Auflösung,

die besser als das Beugungslimit ist, zu erzielen [10]. Er erkannte, dass dazu eine Sonde mit einer Messöffnung, die der gewünschten Auflösung entspricht, in unmittelbarer Nähe zur Oberfläche über die Probe gerastert werden muss. Dadurch wird nur der Bereich der Probenoberfläche beleuchtet, welcher der – im Prinzip beliebig kleinen – Messöffnung entspricht, und folglich auch nur Information über diesen Bereich abgefragt. Eine mögliche Apparatur, die bereits alle Komponenten und Prinzipien heute verwendeter Nahfeld-Mikroskope beinhaltet, wurde 1956 von **o’Keefe** beschrieben [11]. Das Hauptproblem der damaligen Zeit, das die Realisierung derartiger Geräte verhinderte, bestand darin, dass es nicht möglich war, die notwendige mechanische Präzision und Auflösung bei der Positionierung der Messsonde zu erreichen und Messsonden mit den notwendigen kleinen Aperturen im nm-Bereich herzustellen.

Synges Idee wurde 1972 erstmals von **Ash** und **Nicholls** mit elektromagnetischen Wellen realisiert [12]. Sie demonstrierten mit Mikrowellen sub- λ -Auflösung an einer Metallfilmprobe. (Anm.: Sub- λ -Auflösung hat sich obwohl physikalisch nicht ganz korrekt als Synonym für „besser als das Beugungslimit“ eingebürgert und wird in diesem Sinnzusammenhang verwendet.)

Das erste SNOM (Scanning Near-field Optical Microscope) im optischen Spektralbereich bauten **Pohl** und Mitarbeiter im Jahr 1984 [2]. Das Problem, eine Sondenspitze mechanisch präzise mit Nanometergenauigkeit gegenüber einer Probe zu positionieren, hatten zuvor Binnig und Rohrer in ihrem 1982 erfundenen Raster-Tunnel-Mikroskop (STM) [13] mit Hilfe von Piezo-Translatoren gelöst.

2.2.3 Apparative Varianten

Seit dem Bau des ersten SNOMs durch Pohl et al. wurden zahlreiche Varianten dieses Geräts entwickelt. Ein Überblick findet sich in [14]. Die Geräte lassen sich prinzipiell zwei Klassen zuordnen, den Apertur- und den Antennen-SNOMs. Sie unterscheiden sich in der Art der Bildentstehung, wie in Abb. 2.1 schematisch dargestellt ist.

Bei den **Apertur-SNOMs** wird die sub- λ -Öffnung einer metallisierten Glasfaser Spitze entweder als Lichtquelle „illumination-mode“ oder als Detektor „collection-mode“ verwendet. Begrenzt wird die theoretisch mögliche Auflösung dieser Geräte durch den Skin-Effekt. Das elektromagnetische Feld dringt bis zur Skintiefe von etwa $6nm$ in die Aluminium-Beschichtung der SNOM-Spitze ein, so dass sich selbst bei einer mechanisch $0nm$ großen Öffnung, eine optische Apertur von etwa $12nm$ ergibt.

In **Antennen-SNOMs** wird die Sondenspitze zur Detektion des evaneszenten Feldes eines von unten an der Substratoberfläche totalreflektierten Laserstrahls verwendet [15]. Das evaneszente Feld wird dabei durch die auf dem Substrat befindliche Probe modifiziert und trägt so Information über die Probe [16]. Die SNOM-Spitze dient als Streuzentrum und

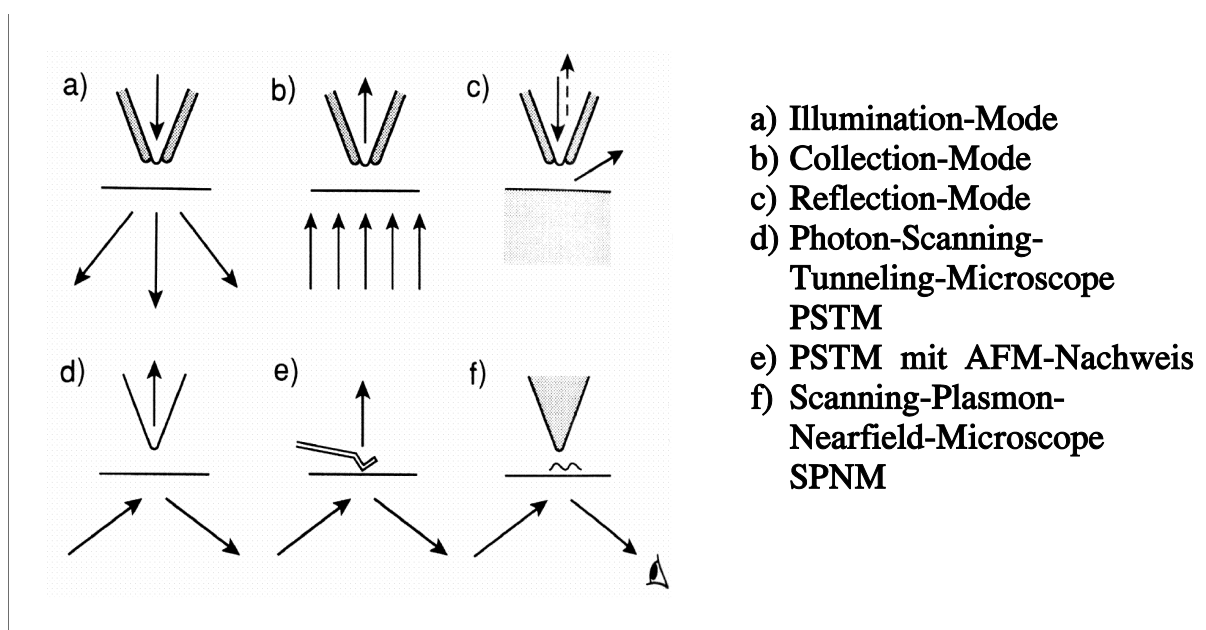


Abb. 2.1: SNOM-Geometrien nach [14]; a) bis c) Apertur-SNOMs, d) bis f) Antennen-SNOMs

wandelt das evaneszente Feld in propagierende Moden um (daher der Name Antennen-SNOM). Man bezeichnet diese Geräte oft auch als PSTM (für Photon Scanning Tunneling Microscope), da die Photonen analog zu den Elektronen beim Raster-Tunnel-Mikroskop durch einen klassisch „verbotenen“ Bereich – den des evaneszenten Feldes – vom Substrat zur SNOM-Spitze tunneln.

Einen Sonderfall stellen „aperturlose“ SNOMs mit dielektrischer, nicht metallisierter Sondenspitze dar, bei denen sowohl die Anregung der Probe als auch die Detektion des Messsignals durch die Spitze erfolgt [17].

Innerhalb dieser Geräteklassen wurde eine Vielzahl unterschiedlicher Systeme vorgestellt, angepasst auf die speziellen experimentellen Bedürfnisse der jeweiligen Arbeitsgruppe: SNOMs in Kombination mit Pump-probe-Anregung für Kurzzeitexperimente [18–24], SNOMs für Messungen bei Tieftemperatur [25–31], SNOMs für Arbeiten in Flüssigkeiten [32, 33] und an der Flüssig-Luft-Grenzfläche [34].

Die Entwicklung von Vielfach-Messköpfen [35, 36] und schnellen Scansystemen, die die Bildaufnahme mit Videofrequenzen erlauben [37], stellen interessante Perspektiven für die optische parallele Datenverarbeitung dar.

Abstandsregelung zwischen Messsonde und Probe

Zur Abstandsregelung zwischen Messsonde und Probe wurden verschiedene Varianten entwickelt. Sind Sonde und Probe leitfähig, so ist die Abstandsregelung mit Hilfe einer

angelegten Tunnelspannung möglich (integriertes STM) [38, 39].

Alternativ kann die Messspitze gleichzeitig als Sonde eines **Kraftmikroskops** (AFM) verwendet werden. Dies hat den Vorteil, dass man bezüglich Sonden- und Probenwahl nicht auf leitfähige Systeme beschränkt ist. Zusätzlich gewinnt man aus dem AFM-Signal Informationen über die Probenmorphologie. Dabei sind sowohl **Scherkraft-** [40–57] als auch **Normalkraft-Detektion** [58, 59] möglich. Elektromechanische Detektionsverfahren werden gegenüber der optischen Kraftdetektion bevorzugt, weil dadurch eine zusätzliche Fremdlichtquelle im SNOM vermieden wird. Die Scherkraft-Detektion stellt heute die gebräuchlichste Technik dar.

Als dritte Möglichkeit wurden rein optische Abstandsregelkreise diskutiert, bei denen das SNOM-Signal selbst als Regelgröße verwendet wird [60, 61].

Scan-Modi

Der Betrieb eines optischen Nahfeld-Mikroskops ist in verschiedenen Arbeitsweisen möglich, die sich in der Art der Abstandsregelung zwischen Messsonde und Probe unterscheiden.

- Im „**constant force**“-Modus (c.f.) bei AFM-Abstandsregelung (oder „constant current“-Modus (c.c.) bei STM-Abstandsregelung) wird die Messspitze der Oberflächentopographie nachgeführt und auf ein konstantes Kraft- bzw. Tunnelstrom-Signal geregelt. Im Falle idealer Sonden und einheitlicher Oberflächenbeschaffenheit führt dies an jedem Punkt der Probe zu einem konstanten Abstand zwischen Messsonde und Probe. Daher wird dieser Modus vor allem in der SNOM-Theorie auch als „constant distance“-Modus (c.d.) bezeichnet. Dieser Modus erlaubt die gleichzeitige Aufnahme eines optischen und eines topographischen Bildes der Probe.
- Im „**constant height**“-Modus (c.h.) wird die Spitze in einer bestimmten Absoluthöhe z_0 festgehalten und so über die Probe gerastert. In diesem Modus ist keine gleichzeitige Topographie-Aufnahme zusammen mit der optischen Aufnahme möglich.
- Im „**constant intensity**“-Modus (c.i.) wird die Scanhöhe z so geregelt, dass ein konstantes optisches Nahfeld-Signal erreicht wird. Man detektiert das topographische Signal.

Relevant für den Messbetrieb sind hauptsächlich die beiden erstgenannten Modi. Es zeigte sich aber in letzter Zeit, dass man vor allem im constant-force-Modus **Artefakte** im optischen Bild erhält, die durch ein Übersprechen zwischen der Bewegung der Spitze und dem optischen Signal bedingt sind [62–66].

Sonden

Als Messonden wurden ursprünglich **Glasfasern**, die entweder **spitz gezogen** [67–71] oder **geätzt** werden [72–78], verwendet. Auch die Kombination beider Verfahren, Ätzen einer ausgezogenen Glasfaser Spitze in einem Zweischrittprozess, wurde vorgeschlagen [79]. Geätzte Fasern haben gegenüber gezogenen den Vorteil eines größeren Kegelöffnungswinkels an der Spitze. Sie besitzen folglich eine kleinere Dämpfungszone für das Anregungslicht und liefern daher höhere Anregungsleistungen.

Da vielerorts Rasterkraft-Mikroskope als Basisgeräte vorhanden waren, die für SNOM-Anwendungen aus- und umgebaut wurden, existieren heute eine ganze Reihe von SNOM-Sondentypen, die auf modifizierten AFM-Cantilevern basieren [80–93].

Daneben finden als Sondenspitze Diamantsplitter [15], Tetraeder-Spitzen [94–96], mit fluoreszierenden Materialien versehene Spitzen [97–100] oder reine Metallspitzen [101–105], die als lokale Streuzentren dienen, Verwendung.

Für Anwendungen im Infraroten, genannt SNIM für scanning near-field infrared microscopy [106–109], wurden koaxiale Wellenleiter [110–112] als Sonden vorgeschlagen und eingesetzt.

Die Herstellung geeigneter Sonden für die optische Nahfeld-Mikroskopie kann also durchaus als eigenständiger Forschungszweig angesehen werden. Aufgrund der starken Wechselwirkung zwischen Sonde und Probe versucht man, auf die jeweiligen Experimente maßgeschneiderte Sonden herzustellen. Mit Hilfe der FIBE-Technik (focused ion beam etching) lassen sich SNOM-Spitzen nachbearbeiten und so die Aperturen bezüglich Form und Durchmesser optimieren [113–115].

Eine zweite Entwicklungsrichtung beschäftigt sich mit der „Massenherstellung“ von Sonden für Standardsysteme, wobei es neben der Qualität vor allem auf die Reproduzierbarkeit der Spitzen ankommt. Hier sind modifizierte Cantilever, bei deren Herstellung die Methoden der Mikromaterialbearbeitung zum Einsatz kommen können, die Sonden der Wahl [116–122].

2.2.4 Theoretische Grundlagen

Das Beugungslimit und die Heisenberg'sche Unschärfe-Relation

Ein eleganter Zugang zur nahfeldoptischen Abbildung ist über die Heisenberg'sche Unschärferelation möglich. Dabei wird insbesondere deutlich, dass die optische Auflösung jenseits des Beugungslimits völlig **konform** mit der Unschärferelation ist und nicht etwa im Widerspruch zu ihr steht.

Seien $\Delta \mathbf{r}$ und $\Delta \mathbf{p}$ die Orts- und die zugehörige Impulsunschärfe mit ihren kartesischen Komponenten Δr_i und Δk_i so gilt nach Heisenberg:

$$\Delta r_i \cdot \Delta p_i \geq \hbar ; i = x, y, z \quad (6)$$

oder mit der Verknüpfung zwischen Impuls und Wellenvektor $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$

$$\Delta r_i \cdot \Delta k_i \geq 1 ; i = x, y, z \quad (7)$$

Der Betrag k des Wellenvektors ist dabei gegeben durch

$$k = 2\pi/\lambda \quad (8)$$

und es gilt ferner

$$k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 \quad (9)$$

Man sieht, dass sich für Ortsauflösungen $\Delta r_j \gg \lambda ; j = x, y$ die Gleichungen (7), (8) und (9) für reelle $k_i ; i = x, y, z$ konsistent lösen lassen, und somit die Informationsträger dieser Raumfrequenzen propagierenden Moden entsprechen.

Fordert man nun eine Ortsauflösung $\Delta r_j \ll \lambda ; j = x, y$, so folgt aus (8)

$$\frac{1}{\Delta r_j} \gg k ; j = x, y \quad (10)$$

Eingesetzt in (7) ergibt sich somit

$$\Delta k_j \gg k ; j = x, y \quad (11)$$

Man sieht sofort, dass sich (11) nur erfüllen lässt, wenn k_z^2 in (9) negativ und damit k_z imaginär wird.

Physikalisch gesehen stellt dieser **imaginäre Wellenvektor** keine propagierende Mode mehr dar, sondern eine exponentielle Dämpfung des elektromagnetischen Feldes in Ausbreitungsrichtung. Dieses Nahfeld, das auch als **evaneszentes Feld** oder virtuelle Photonen [123] bezeichnet wird, trägt nicht zum strahlenden Feld, dem Fernfeld, bei. Es ist jedoch unbeachtet des schnellen Abfalls **Träger von Strukturinformation** über die Probe.

Diese Überlegungen verdeutlichen, dass der Abstand zwischen Messsonde und Probe sehr klein zu halten ist, um Informationen über die hohen Raumfrequenzen detektieren zu können, die nur im Nahfeldanteil enthalten sind.

Feldberechnungen

Die Basis aller theoretischen Überlegungen zu elektromagnetischen Feldern sind die Maxwell'schen Gleichungen. Auf deren Grundlage berechneten **Bethe** 1944 [124] und **Bowkamp** 1950 in einer Erweiterung und Präzisierung von Bethes Arbeit [125] erstmals das Feld nach Beugung einer ebenen Welle an einer sub- λ -Öffnung in einem unendlich ausgedehnten, ideal leitenden, ideal dünnen Metallfilm. Ihr Modell war allerdings stark idealisiert und für die Modellierung optischer Nahfeld-Mikroskope nur wenig geeignet.

Spätere Modelle berücksichtigten die speziellen elektromagnetischen Moden bei der Anregung durch eine Glasfaser, die Metallisierung der Seitenflächen und die Geometrie der Sonden [126–131].

Auf Grund der geringen Abstände zwischen Messsonde und Probe kommt es zu starken **Wechselwirkungen** zwischen Probe und Mikroskop. Es erwies sich daher für die theoretische Analyse als notwendig, das System bestehend aus Spitze, Probe und Detektor als Ganzes zu betrachten [132]. In der Folge wurden Untersuchungen zu einer Vielzahl unterschiedlicher Proben und SNOM-Konfigurationen vorgestellt [133]. Dabei sei besonders auf die Arbeiten zum Apertur-SNOM [127, 134–141], das den in dieser Arbeit verwendeten Gerätetyp beschreibt, hingewiesen.

Daneben gibt es allgemeine Simulationsmodelle, die auf verschiedene Konfigurationen von SNOM-Anregung, Detektion, scan-Modus und Proben typ angewandt wurden [142, 143].

Da die untersuchten Objekte oftmals mesoskopische Systeme mit Längenskalen im Bereich der im SNOM verwendeten Wellenlänge sind, sind Retardierung, Polarisation, Mehrfachstreuung und evaneszente Felder bei der Bildentstehung von entscheidender Bedeutung und müssen auch in der theoretischen Analyse des Systems berücksichtigt werden [144–146].

Im Allgemeinen unterscheiden sich die detektierten Informationen zwischen Apertur- und Antennen-SNOMs, so dass man für die gleiche Probe unterschiedliche Ergebnisse erhält [147].

In den letzten Jahren wurden eine Reihe von theoretischen Arbeiten zur **Bildentstehung im SNOM** und zum Wechselspiel von Spitze, Probe und Detektor publiziert. Eine Übersicht über die bisherigen Arbeiten findet sich in den Review-Artikeln [148] und [149]

2.2.5 Anwendungen

In diesem Abschnitt werden exemplarisch einige Anwendungsgebiete der optischen Nahfeld-Mikroskopie aufgeführt. Eine allumfassende Aufzählung ist nicht das Ziel und würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen. Als Ausgangspunkt für eine Recherche können z.B. die einschlägigen Proceedings der **NFO-Konferenzen** [150], der Konferenz Photons

and Local Probes [151] und Monographien [152, 153] dienen.

Molekül-Spektroskopie

In der Molekül-Spektroskopie eröffnete die optische Nahfeld-Mikroskopie einen direkten Zugang zur Untersuchung kleiner Molekülverbände [154] und zur Spektroskopie einzelner Moleküle [155–160]. Diffusion und Rotation einzelner Moleküle [161, 162] wurden ebenso untersucht wie der intermolekulare Energieübertrag zwischen Donor-Akzeptor-Systemen [163–165].

Bio-Systeme

Bei der optischen Untersuchung biologischer, und biochemischer Systeme finden SNOMs dort Einsatz, wo konventionelle Mikroskope an ihre Auflösungsgrenze stoßen [166]. Diese ist vor allem in der Zellbiologie bei der Untersuchung von Organellen [167], Zellmembranen [168–170] oder der DNA-Analyse [171–173] schnell erreicht. Fluoreszenzmarker mit definierten Anknüpfstellen erlauben die Lokalisierung bestimmter Protein- oder Basensequenzen innerhalb eines großen Molekülverbandes [174, 175]. Gegenüber der Rasterelektronen-Mikroskopie, die eine vergleichbare Auflösung besitzt, hat die Nahfeld-Mikroskopie hier den Vorteil, dass in vivo Messungen in physiologischen Lösungen möglich sind [176–180].

Halbleiterforschung

In einer Reihe von Arbeiten aus dem Umfeld der Halbleiterphysik wird die Nahfeld-Mikroskopie zur optischen Charakterisierung von Quantenstrukturen verwendet [181–183]. Die räumlichen und spektralen Intensitätsverteilungen selbstleuchtender Objekte wie z.B. quantum-well-Laser oder elektrolumineszierende Strukturen wurden im collection-Modus abgebildet [184–187]. Andere Halbleiter-Strukturen wurden optisch angeregt und ihre Photolumineszenz detektiert [188–195]. Auch die Analyse verschiedener Materialien in Heterostrukturen ist durch unterschiedliche optische Kontraste möglich [196].

Theoretische Arbeiten untersuchten die Wechselwirkung zwischen Halbleiter und Messsonde, um die Bildentstehung deuten zu können [197–199]. Daneben können Nahfeld-Mikroskope aber auch zur optischen Abbildung ganzer Baugruppen eingesetzt werden [200]. Damit eröffnet sich das Feld der Qualitätsprüfung im industriellen Bereich.

Optische Datenspeicherung

Die Datenspeicherung mit Rastersonden-Mikroskopen [201, 202] verfolgt das Ziel, die **räumliche Datendichte** gegenüber konventionellen Systemen zu erhöhen. Die optische Datenspeicherung im SNOM [203–205], die erstmals von Crowe [206] vorgeschlagen wurde,

verbindet dabei die Möglichkeit der Reduktion der Bitgröße gegenüber den beugungslimitierten optischen Speichertechniken mit dem Vorteil, dass die Datenübertragung mit Lichtgeschwindigkeit erfolgt und eine optische Schnittstelle bereits vorhanden ist. Im Gegensatz zu anderen vorgeschlagenen Varianten zur Erhöhung der Datendichte wie spektral selektiver Datenspeicherung, E-Feld abhängiger Speicherung oder 3D-Speicherung mittels Zwei-Photonenanregung stellt die Datenspeicherung im SNOM nicht eine Erweiterung des Parameterraumes sondern eine wirkliche Reduktion der Bitgröße dar.

In **magnetooptische Medien** wie Cobalt-Platin-Verbindungen (Co/Pt) werden durch lokale Bestrahlung der Probe Phasenumwandlungen induziert. Mittels Faraday-Effekt [207] bzw. Kerr-Effekt [208–210] können die verschiedenen Bereiche voneinander unterschieden und die Daten optisch ausgelesen werden. Auf diese Weise wurden minimale Bitgrößen von 60nm realisiert [211, 212], was einer theoretischen Datendichte von $7\text{GBits}/\text{cm}^2$ entspricht. Neben Co/Pt-Verbindungen [213–215] wurden auch andere magnetooptische Materialien wie Germanium/Antimon/Tellur $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ [216–223] und Bismut-Dysprosium/Eisen-Granat [224] im Hinblick auf ihre Verwendbarkeit als Speichermedium untersucht.

Neben diesen anorganischen Materialien wurden **organische Materialien** wie Flüssigkristalle [225, 226] und Farbstoffe [223, 227] mit dem Ziel, sie als Datenspeicher einzusetzen, untersucht. Auf den Einsatz photochromer organischer Materialien zur optischen Datenspeicherung wird in Abschnitt 2.4.5 ausführlicher eingegangen.

Grundsätzlich unterscheidet man in der Datenspeicherung zwischen optisch induziertem Schreibvorgang (**photon mode**), bei dem die Auflösung durch die elektromagnetische Feldverteilung der Schreib- bzw. Detektionseinheit begrenzt ist, und thermisch induziertem Schreibvorgang (**heat mode**) durch Wärmedissipation.

2.3 Photochromie

Begriffsdefinition und Formen

Als photochrom bezeichnet man Substanzen, die **reversibel** ihre Farbe bei Bestrahlung mit Licht ändern. Sie erfahren dabei eine Änderung ihrer Struktur, die zum Auftreten bzw. Verschwinden einzelner Absorptionsbanden im optischen Spektrum führt. Der Begriff „Photochromie“ wurde von **Hirshberg** 1950 eingeführt [228], der Effekt selbst wurde jedoch bereits im Jahr 1876 von **ter Meer** [229] beschrieben. Photochromie wurde seitdem an einer ganzen Reihe organischer und anorganischer Verbindungen beobachtet. Man unterscheidet verschiedene Arten der Photochromie nach den zu Grunde liegenden Reaktionen, die in den betreffenden Substanzen ablaufen:

- Cis-trans-Isomerisierung

Die Rotation eines Molekülteils um eine Doppel- oder Dreifachbindung bewirkt eine Konformationsänderung. Diese Form der Photochromie wird z.B. an Stilben [230], Azobenzol [231] und Thioindigo [232] beobachtet.

- Elektrozyklische Reaktionen

Strukturelle Veränderungen durch Ausbildung oder Öffnung chemischer Bindungen führen zu Veränderungen in den π -Elektronensystemen von Spiropyranen [233], Spirooxazinen [234], Diarylethenen [235, 236] und Fulgiden [237, 238].

- Tautomerisierung

Die Keto/Enol-Tautomerie in Salicylidenanilin [239] gehört zu den Vertretern dieser Klasse photochromer Reaktionen.

- Elektronentransfer

In Methylenblau [240] bewirkt ein intramolekularer Elektronentransfer die photochromen Eigenschaften der Substanz.

Eine umfassende Darstellung zum Thema Photochromie findet sich in [238, 241]. Von den vorgestellten Varianten der photochromen Reaktion sind die Cis-trans-Isomerisierung und die elektrozyklische Reaktion die am häufigsten vorkommenden. Relevant für diese Arbeit ist die **elektrozyklische Ringschluss-/Ringöffnungsreaktion**, die maßgeblich für die photochromen Eigenschaften der hier verwendeten Substanzklasse, der Fulgide, ist.

2.4 Fulgide

2.4.1 Substanzklasse

Fulgide (Abb. 2.2) sind Derivate des 2,3-Bis(methylen)bernsteinsäureanhydrids. Sie wurden 1906 von **Stobbe** entdeckt und erstmals beschrieben [242]. Ihre photochromen und optischen Eigenschaften erhalten Fulgide durch spezifische aromatische Substituenten am Anhydridring. Durch Substitution des Sauerstoff-Atoms im Anhydridring durch eine $N-H$ -Gruppe wird aus dem Fulgid ein **Fulgimid**. Die Eigenschaften der Fulgimide entsprechen im Wesentlichen denen der Fulgide. Jedoch sind durch die zusätzliche Valenz am Stickstoff auch dort Substitutionen ($R4$ in Abb. 2.2) möglich, so dass das Fulgimid-Molekül als Mittelteil in funktionalisierten Molekülketten $R1$ -Fulgimid- $R4$ verwendet werden kann.

2.4.2 Nomenklatur

Für die verschiedenen Fulgidderivate haben sich Trivialnamen eingebürgert. Die Substanzen werden in der Form $R1 - X - R2 R3 F Y_{Isomer} - R4$ abgekürzt.

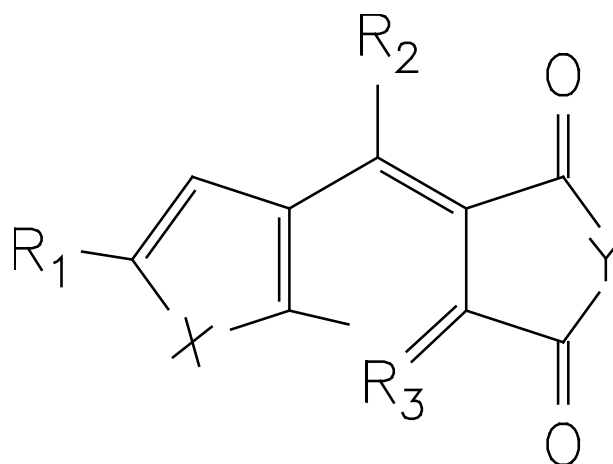


Abb. 2.2: Struktur eines allgemeinen Fulgids (E-Isomer): $X = S$ (Thiophen-Fulgid), O (Furan-Fulgid) oder $N - CH_3$ (Pyrryl-Fulgid); $Y = O$ (Fulgid) oder $N - R_4$ (Fulgimid); R_1 bis R_4 sind Positionen für weitere Substituenten

Die Bezeichnung der Isomere ist Charakteristiken der jeweiligen Molekülgeometrie entlehnt. **C-Isomer** steht für „cyclisch“ entsprechend des geschlossenen Sechsrings im Kohlenstoff-Gerüst. **E-Isomer** für „entgegen“ und **Z-Isomer** für „zusammen“ bezeichnen die Stellung des Substituenten R_2 relativ zur Carbonyl- bzw. Aryl-Gruppe.

Im Rahmen dieser Arbeit werden als Ausgangssubstanzen **Ph-T-F_C**, **Phenyl-Thiophen-Fulgid (C-Isomer)**, und **T-iFm_E-Cou**, **Thiophen-Isopropyl-Fulgimid-Coumarin (E-Isomer)** verwendet. Die Molekülstrukturen sind in Abb.2.3 und in Abb. 4.6 dargestellt. Die vollständigen Verbindungsnamen sind im Anhang C aufgelistet.

2.4.3 Photochromie bei Fulgiden

Die photochromen Eigenschaften der Fulgide beruhen auf der elektrozyklischen Ringschluss-/Ringöffnungs-Reaktion zwischen dem aromatischen Substituenten und der zweiten Substituentengruppe R_3 am Anhydridring. Die Reaktionen bewirken eine **Konjugationsänderung des π -Elektronensystems** im Molekül und somit eine Veränderung der optischen Eigenschaften. Sie sind in beiden Richtungen reversibel. Bestrahlung mit UV-Licht initiiert den Ringschluss vom offenen E-Isomer zum geschlossenen C-Isomer. Einstrahlung in die **charakteristische Absorptionsbande** des C-Isomers im sichtbaren Spektralbereich bewirkt die Rückreaktion von C nach E. Durch Wahl geeigneter Substituenten R_3 lassen sich die Reaktions-Quantenausbeuten für Ringschluss bzw. Ringöffnung optimieren.

Entsprechend der Farbänderung der Fulgide – das reine E-Isomer ist farblos, das reine C-Isomer zeigt auf Grund seiner charakteristischen Absorptionsbande um $550nm$ eine violette Farbe – wird die Ringschlussreaktion $E \rightarrow C$ auch „**Verfärben**“ und die

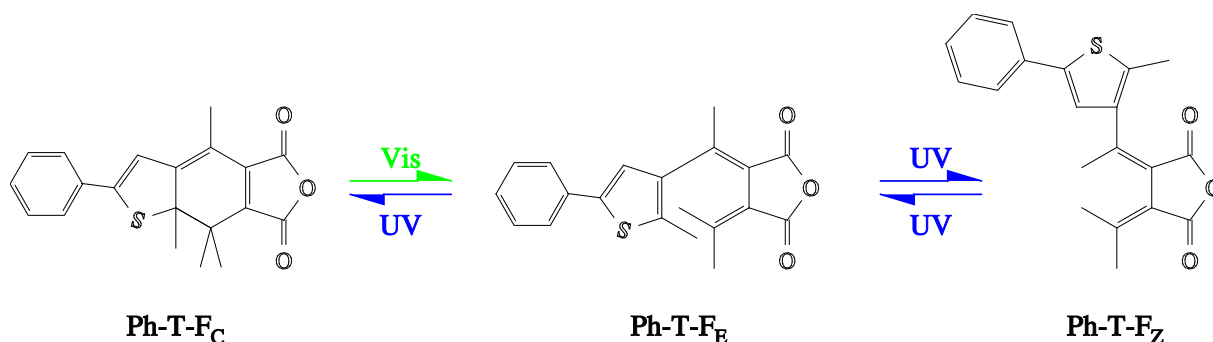


Abb. 2.3: Mögliche Isomerisierungsreaktionen $C \rightleftharpoons E$ und $E \rightleftharpoons Z$ am Beispiel des Phenyl-Thiophen-Fulgids.

Ringöffnungsreaktion $C \rightarrow E$ „Ausbleichen“ genannt.

Wie bereits erwähnt können Fulgide außer als E- und C-Isomer auch in einer dritten isomeren Form als sogenanntes Z-Isomer vorliegen. Beim Z-Isomer ist ausgehend vom E-Isomer der aromatische Substituent um die Doppelbindung am Anhydridring rotiert. E- und Z-Isomer unterscheiden sich nur wenig in ihren optischen Eigenschaften. Jedoch ist die Ringschlussreaktion zum C-Isomer vom Z-Isomer aus nicht möglich. Für photochrome Anwendungen ist daher die Bildung des Z-Isomers unerwünscht. Die Reaktion $E \rightarrow Z$ tritt bei UV-Bestrahlung bei der $E \rightarrow C$ -Reaktion als Parasitärreaktion auf. Man versucht, durch Wahl geeigneter Substituenten R2 am Fulgidkörper die Bildung des Z-Isomers sterisch zu behindern und so das Reaktionsgleichgewicht der $E \rightleftharpoons Z$ -Reaktion auf der Seite des E-Isomers zu halten.

Beim **T-iFm-Cou** wird dies durch die Isopropyl-Gruppe als Substituent *R2* erreicht. Beim **Ph-T-F** kann wegen des hohen Platzbedarfs, der durch die Rotation der Phenyl-Thienyl-Einheit bei der $E \rightarrow Z$ -Reaktion besteht, diese bei Experimenten in fester Phase, in der die Moleküle dicht gepackt sind, vernachlässigt werden.

2.4.4 Arbeiten zu Fulgiden

Bis heute wurde eine Vielzahl verschiedener Fulgidderivate synthetisiert. In bisherigen Arbeiten wurden vor allem die photochrome Reaktion der verschiedenen Fulgide an sich analysiert [243]. Unterschiedliche Substituenten am Fulgid beeinflussen die Reaktionsquantenausbeuten der Isomerisierungsreaktionen und können zur Unterdrückung der unerwünschten $E \rightarrow Z$ -Isomerisierung eingesetzt werden [244, 245]. Mittels Kurzzeitspektroskopie wurden die Reaktionspfade der Isomerisierung im Molekül zeitaufgelöst nachgewiesen [246–248].

2.4.5 Anwendungen

In der Literatur werden die unterschiedlichsten Anwendungsmöglichkeiten für photochrome Fulgide vorgeschlagen. Verwirklicht wurden insbesondere Filtermaterialien in Brillengläsern [249] und Actinometerfarbstoffe [250]. Die mögliche Verwendung als Farbpigment in Bildschirmen [251] wurde aufgezeigt. Weitere Anwendung als molekulare Schalter und Speicher [245] werden in der aktuellen Forschung diskutiert.

Molekulare Schalter

In Untersuchungen auf molekularer Ebene wurden Fulgide eingesetzt als Schalter für **intramolekularen Energietransfer** [248, 252] in chemisch verknüpften Molekülsystemen. Die schaltbaren Fulgide befinden sich dabei im Mittelteil eines Donator-Brücke-Akzeptor-Supermoleküls und beeinflussen je nach Schaltzustand den Energietransport vom Donator zum Akzeptor.

Der schaltbare, intramolekulare Ladungstransfer wurde am verwandten Molekülsystem aus der Klasse der Diarylethene aufgezeigt [253].

Photochrome optische Speicher

Auf der Suche nach neuen Materialien für die optische Datenspeicherung finden photochrome Substanzen besondere Beachtung. Die Reversibilität der Photoreaktion erlaubt mehrfaches Beschreiben und Löschen des Mediums.

Die optische Speicherung (photon-mode) der Information in photochromen Substanzen hat im Vergleich zur thermischen Speicherung (heat-mode), die insbesondere bei magneto-optischen Datenträgern und gebrannten CDs Verwendung findet, den Vorteil, dass die mögliche Datendichte allein durch die optische Auflösung und nicht durch Wärmedissipation gegeben ist.

Matsui demonstrierte die prinzipielle Verwendbarkeit von **Indolyl-Fulgid** als Speichermedium [254].

Arbeiten an verwandten photochromen Systemen

Neben Fulgiden sind in letzter Zeit vor allem **Diarylethene** [235], deren photochrome Eigenschaften ebenfalls auf der elektrozyklischen Ringschluss-/Ringöffnungsreaktion beruhen, ins Interesse der Forschung gerückt. In Fernfeld-Messungen wurden im Hinblick auf ihre Verwendbarkeit als optische Speichermedien bereits erste Schreib- und Auslesevorgänge an in Polymerfilmen eingebetteten Diarylethenen gezeigt. Theoretische Untersuchungen zu den zu erwartenden Schreib- und Lesegeschwindigkeiten sowie zur Detektierbarkeit geschriebener Signale sind vielversprechend für die weitere Forschung [255, 256].

Erste SNOM Untersuchungen an photochromen Systemen wurden bislang an Polymerfilmen mit eingebettetem **Diarylethen** [203] und an Langmuir-Blodgett Filmen von **Azobenzolderivaten** [257] durchgeführt.

Volumenspeicher [258–260], bei denen die Daten durch Zweiphotonenabsorption gezielt in eine bestimmte Schichttiefe geschrieben werden, und holographische Speicher [261,262], bei denen die Daten massiv parallel abgelegt und ausgelesen werden können, werden in der Literatur ebenfalls diskutiert. Diese Ansätze kommen jedoch für eine Anwendung im SNOM nicht in Frage.