

3 Experimentelle Grundlagen

3.1 Konventionen und Begriffsdefinitionen

Begriffe

Bedingt durch die rasante Entwicklung und die große Zahl an Arbeitsgruppen, die sich mit der Rastersonden-Mikroskopie beschäftigen, haben sich eine Vielzahl von Namen und Abkürzungen für die einzelnen Techniken eingebürgert. Oftmals werden mehrere Bezeichnungen für ein und dieselbe Technik verwendet. Darüber hinaus bezeichnen die Abkürzungen manchmal auch sowohl die Geräte wie auch die Technik selbst. Im weiteren Verlauf der Arbeit werden die folgenden Abkürzungen verwendet:

- SNOM: scanning near-field optical microscope, optisches Nahfeld-Mikroskop
- AFM: atomic force microscope, Rasterkraft-Mikroskop
- REM: Raster-Elektronen-Mikroskop

Koordinaten

Die Achsen x , y und z definieren ein karthesisches Koordinatensystem. Die x - und die y -Achse beziehen sich dabei auf die Substratebene. Die x -Achse ist die schnelle Scanachse, die y -Achse die langsame Scanachse im AFM/SNOM. Die z -Achse stellt neben der Höhe der Probe gleichzeitig die optische Achse im SNOM dar.

Probenbezeichnung

Bei den Proben wird zur Unterscheidung von Polymer**filmen** und von UHV-Aufdampf**schichten** gesprochen. Die verwendeten Symbole und Abkürzungen sowie die vollständigen Probenbezeichnungen sind im Anhang B und Anhang C wiedergegeben.

Optische Kontraste

Bei der Interpretation von optischen Daten wird mehrfach von „optischen Kontrasten“ die Rede sein. Der **optische Kontrast** Γ ist in dieser Arbeit definiert als das Verhältnis des Betrags einer Intensitätsdifferenz am betrachteten Probenort ΔI_{Probe} zur Referenzintensität I_{Ref}

$$\Gamma = \frac{|\Delta I_{Probe}|}{I_{Ref}} \quad (12)$$

Als Referenz wird normalerweise das Substrat verwendet. ΔI entspricht im Allgemeinen der Differenz von I_{Probe} und I_{Ref} . Wird der Kontrast durch eine spezielle Kenngröße hervorgerufen, nur ein Anteil des gesamten Kontrasts betrachtet oder eine andere Referenzintensität als die über dem Substrat gewählt, so wird dies bei der Bezeichnung in Form von Indizes berücksichtigt ($\Gamma_{\langle Art\ des\ Kontrasts \rangle; \langle Referenz \rangle}$). Speziell werden folgende optische Kontraste definiert:

- Bildkontrast

Der **Bildkontrast** wird eingeführt, um Bilder aus verschiedenen SNOM-Messungen quantitativ miteinander vergleichen zu können.

$$\Gamma = \frac{|I_{Probe} - I_{Substrat}|}{I_{Substrat}} \quad (13)$$

- Optische Kontraste beim Schalten

Bei der Betrachtung von Schaltvorgängen interessiert das Verhältnis aus Signaländerung beim Schalten und Absolutsignal. Da Schaltprozesse sowohl in Absorption wie auch in Fluoreszenz detektiert werden können, werden der **Absorptionskontrast** und der **Fluoreszenzkontrast** definiert.

$$\Gamma_{abs/fl} = \frac{|I_C - I_E|}{I_{Substrat}} \quad (14)$$

Steht die Intensität für das unbedeckte Substrat nicht als Referenzsignal zur Verfügung (z.B. weil nur an einem Punkt der Probe gemessen wurde), so wird als Referenzintensität die Intensität des E-Isomers verwendet. I_E wird verwendet, weil bei den in dieser Arbeit verwendeten Fulgidderivaten beim $C \rightarrow E$ -Schalten das photostationäre Gleichgewicht ganz auf Seiten des E-Isomers liegt und dieser Zustand daher eindeutiger definiert ist als der C-Zustand. Es ergibt sich also:

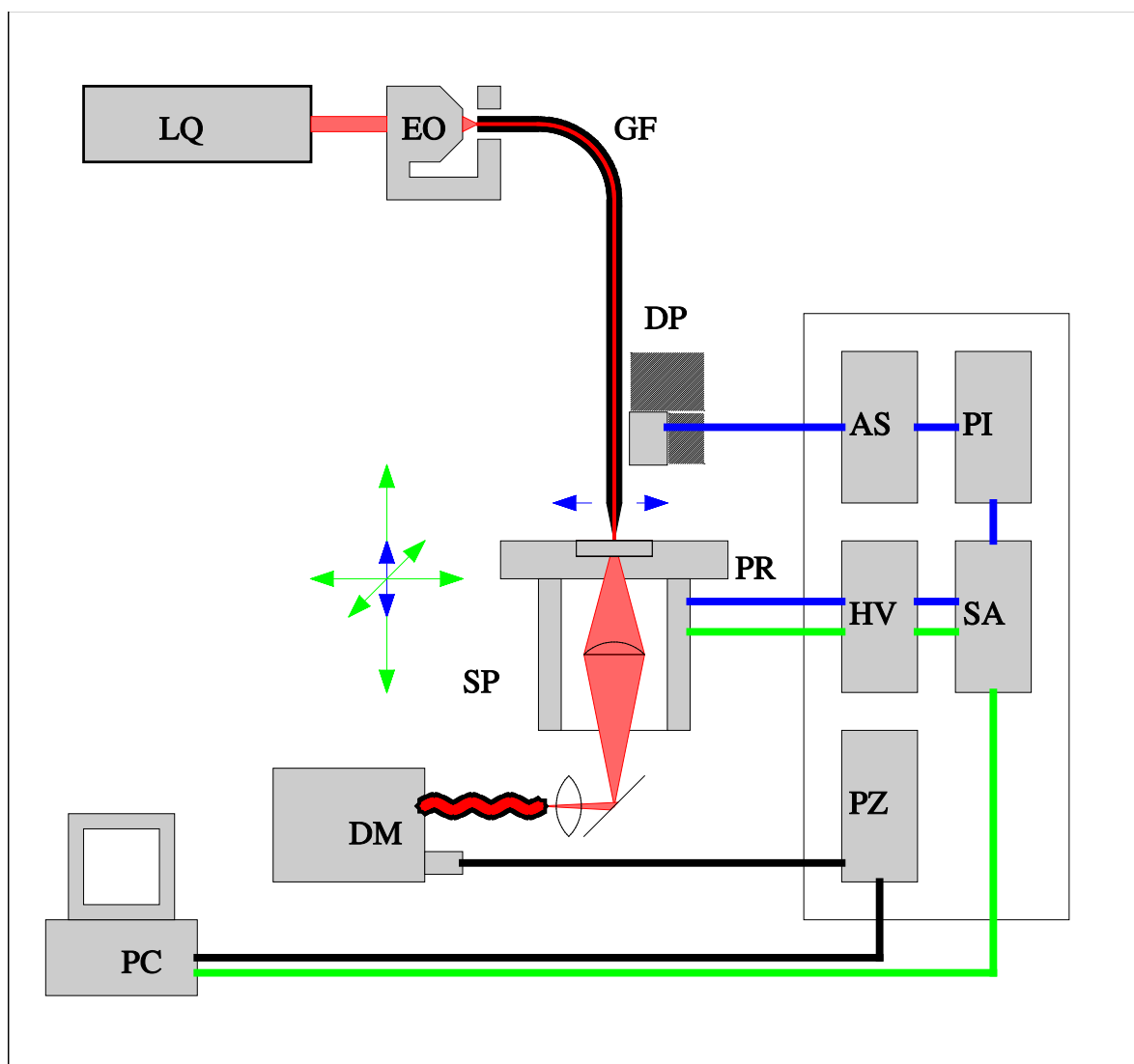
$$\Gamma_{abs/fl; E} = \frac{|I_C - I_E|}{I_E} \quad (15)$$

Aus den Definitionen folgt, dass ein betrachteter Effekt um so deutlicher zu erkennen ist, je größer der zugehörige optische Kontrast ist.

3.2 Optisches Nahfeld-Mikroskop

3.2.1 Aufbau

Für die SNOM- und AFM-Messungen, die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellt werden, wurde ein selbst gebautes **Apertur-SNOM** verwendet. Der Aufbau des Basisgeräts ist



rot/schwarz : Licht , **blau** : Regelung , **grün** : Steuerung

LQ : Lichtquelle
 EO : Einkoppeloptik
 GF : Glasfaser
 PR : Probestisch
 SP : Scannerpiezo
 DM: Doppelmono

DP : Ditherpiezo
 AS : AFM-Sensorverstärker
 PI : PI-Regler
 SA : Vier-Segment-Ansteuerung
 HV : Hochspannungsverstärker
 PZ : Photonen-zähler
 PC : Mess-PC

Abb. 3.1: Schematischer Aufbau des SNOMs nach [263]

in [263] ausführlich beschrieben. Die wesentlichen Komponenten und die Erweiterungen des Systems werden im Folgenden vorgestellt.

Das Blockbild in Abb. 3.1 zeigt die einzelnen Baugruppen und die verschiedenen Signalkreise des Systems.

Optisches Signal

Anregungslicht von einem Ar- (Coherent Innova 70 bzw. Coherent Innova 200) oder Kr-Ionen-Laser (Coherent Innova 100) wird über die Einkoppeloptik (Zeiss Ultrafluor 10x / 0.2) in eine single-mode Glasfaser (Photonetics SMRR633/125A) gekoppelt und zur Messspitze geleitet. Diese befindet sich unmittelbar über der Probenoberfläche. Das optische Signal wird in **Transmission** detektiert. Dazu stehen zwei Alternativen zur Verfügung. Durch die Probe transmittiertes Licht bzw. von der Probe emittiertes Fluoreszenzlicht wird durch die Nachweisoptik bestehend aus Linsensystem und Glasfaser (BTO UV-optimiert/VIS AS400/440) auf den Eintrittsspalt eines Doppelmonochromators (Spex 1404, Linienbreite $\Delta\lambda = 1nm$) abgebildet. An diesen ist ein gekühlter Photomultiplier (EMI 9863 mit S20-Charakteristik) angeflanscht (in Abb. 3.1 dargestellte Variante, roter Lichtweg). Alternativ kann direkt unter die SNOM-Grundplatte ein Photomultiplier (Hamamatsu 5783-01) angebaut werden. Vor dessen Eintrittsöffnung können bei Bedarf noch Filter eingebracht werden. Die Ausgabesignale des jeweils in Betrieb befindlichen Photomultipliers werden von einer nachgeschalteten Photonenzählkarte detektiert und anschließend dem Messrechner zur Weiterverarbeitung zugeführt (schwarze Datenleitung).

Abstandsregelung

Der Abstand zwischen Messspitze und Probe wird durch ein im **Scherkraft-Modus** betriebenes Raster-Kraft-Mikroskop, das im SNOM eingebaut ist, geregelt. Die **elektromechanische AFM-Einheit** besteht aus Sondenspitze, Ditherpiezo, AFM Sensorverstärker, PI-Regler, Viersegmentansteuerung und Hochspannungsverstärkern (blauer Regelkreis). Die Arbeitsweise des AFMs ist weiter unten beschrieben.

Rasterbewegung und Bildaufnahme

Viersegmentansteuerung und Hochspannungsverstärker setzen die vom Messrechner bzw. vom PI-Regler kommenden x/y/z-Steuersignale in eine entsprechende Auslenkung des **Scanpiezos** um. Die Scanbereiche der einzelnen Achsen können durch einstellbare Verstärkungsfaktoren an der Viersegmentansteuerung vorgegeben werden. Zur Bildaufnahme wird die Probenoberfläche vom Messrechner gesteuert (grüne Steuerleitung) punktweise abgetastet und an jeder Stelle die zugehörige AFM- bzw. SNOM-Information ausgelesen. Die mögliche Ortsauflösung bei gegebenen Verstärkungsfaktoren wird durch die Dynamik des AD/DA-Wandlers im Messrechner bestimmt. Sie beträgt 12Bit oder

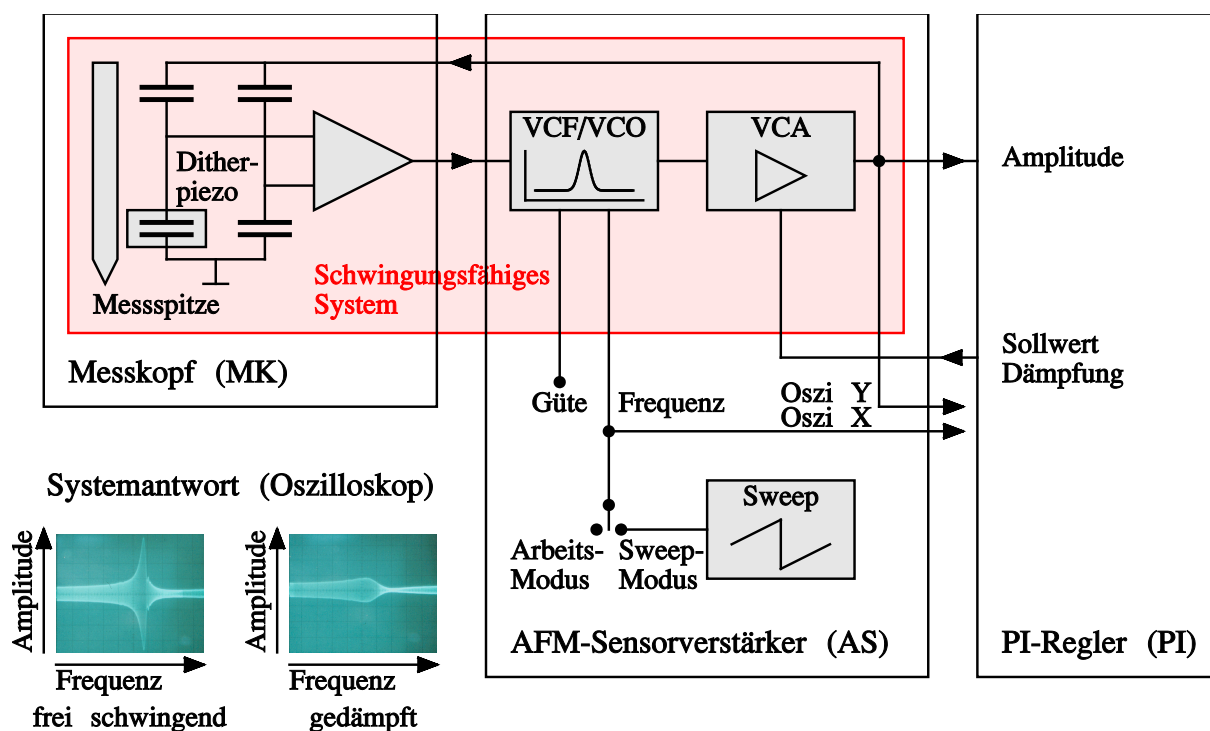


Abb. 3.2: Blockschaltbild der AFM-Einheit. Das in Selbsterregung schwingende System ist unterlegt. Messkopf (MK) mit kapazitiver Messbrücke und Vorverstärker; AFM-Sensorverstärker (AS) mit Oszillator (VCO) bzw. Bandpass-Filter (VCF) und Verstärker (VCA); PI-Regler (PI) mit Mess- und Steuersignalen.

4096 Schritte.

3.2.2 Scherkraft-Modus im AFM

Abb.3.2 erläutert das Prinzip des Scherkraftmodus, in dem das im SNOM eingebaute AFM arbeitet.

Die Messspitze wird durch Anregung des **Ditherpiezos** in resonante **Lateralschwingungen** ($f_{res} \approx 100kHz$) längs der x-Achse versetzt. Spitze und Ditherpiezo stellen dabei eine effektive Kapazität dar, die in eine kapazitive Messbrücke integriert ist.

Erfährt die Spitze durch Annäherung an die Probenoberfläche eine Kraft, so wird die freie Schwingung der Spitze gedämpft und die effektive Kapazität des Spitze/Piezo-Systems ändert sich. Dies hat zur Folge, dass bei gleich bleibender Anregungsleistung die Amplitude der Systemantwort abfällt. Die Differenz der Amplituden von Anregung und Systemantwort stellt somit ein Maß für die **Dämpfung** bzw. die auf die Spitze wirkende Kraft dar. Sie dient als Regelgröße um während der Messungen einen konstanten Abstand zwischen Messspitze und Probenoberfläche beizubehalten. Das Differenzsignal wird dazu in einem Proportional-Integral-Regler mit einem einstellbaren Dämpfungs-

Sollwert verglichen und in ein Steuersignal für die z-Position des Proben­tischs umgesetzt.

Abschätzung der Normalkraft zwischen Messspitze und Probe

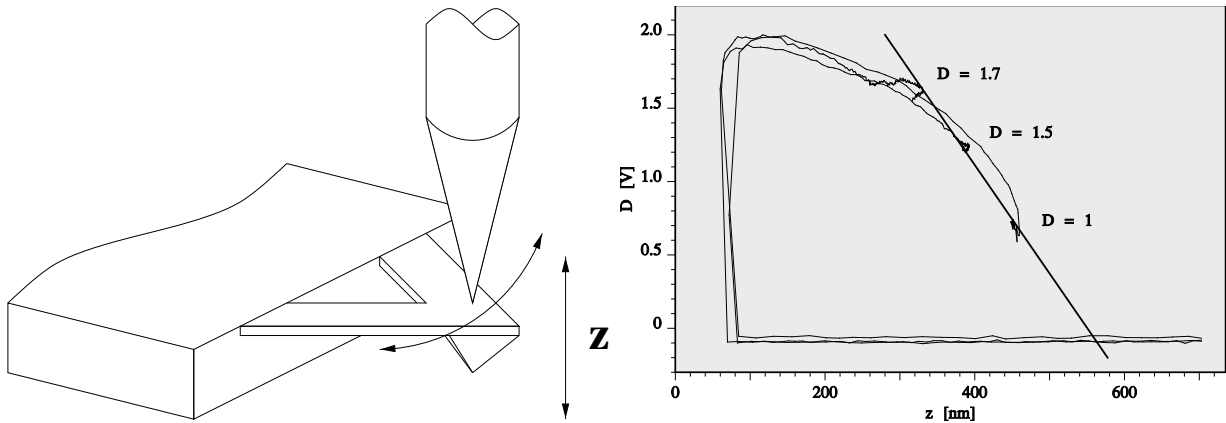


Abb. 3.3: Verwendung eines AFM-Cantilevers als Kraftnormal zur Kalibrierung der Normalkraft zwischen Messspitze und Probe; Abhängigkeit zwischen Dämpfung D und Weg z bei gegebener Kraftkonstanten.

Der Dämpfungswert im AFM-Sensorverstärker stellt ein Maß für die Kraft zwischen Messspitze und Probe dar und kann direkt als Spannungswert abgegriffen werden. Zur Bestimmung des quantitativen Zusammenhangs zwischen den beiden Größen wurde ein AFM-Cantilever (Park Scientific Instruments, Ultralever UL300 Typ A) mit bekannter Kraftkonstante $k_F = 0.20 \text{ N/m}$ als Probe verwendet und dann für verschiedene Dämpfungssollwerte das Dämpfungssignal D in Abhängigkeit von z gemessen. Die Messspitze wurde dazu auf der glatten Rückseite des Cantilevers positioniert. Abb. 3.3 zeigt die **Annäherungskurven** für verschiedene Dämpfungssollwerte D_S . Nach einer Einschwingphase wurden stabile Endpunkte $D(z)$ erreicht. Anpassung und Extrapolation einer Geraden $D = m \cdot (z_0 - z)$ durch die Endpunkte liefert

$$m = 8.1 \cdot 10^{-3} \frac{\text{V}}{\text{nm}} \quad (16)$$

Unter Zuhilfenahme der Beziehung $F_N = k_F \cdot (z_0 - z)$ ergibt sich somit

$$F_N = \frac{k_F}{m} \cdot D = 25 \frac{\text{nN}}{\text{V}} \cdot D \quad (17)$$

Für die bei den Messungen typischerweise verwendete Dämpfung $D \approx 0.5 \text{ V}$ entspricht dies einer Kraft $F_N \approx 13 \text{ nN}$. Diese Kraft entspricht einem Wert, wie er auch in anderen Rasterkraft-Mikroskopen verwendet wird.

3.2.3 Kalibrierung des Scanner-Piezos

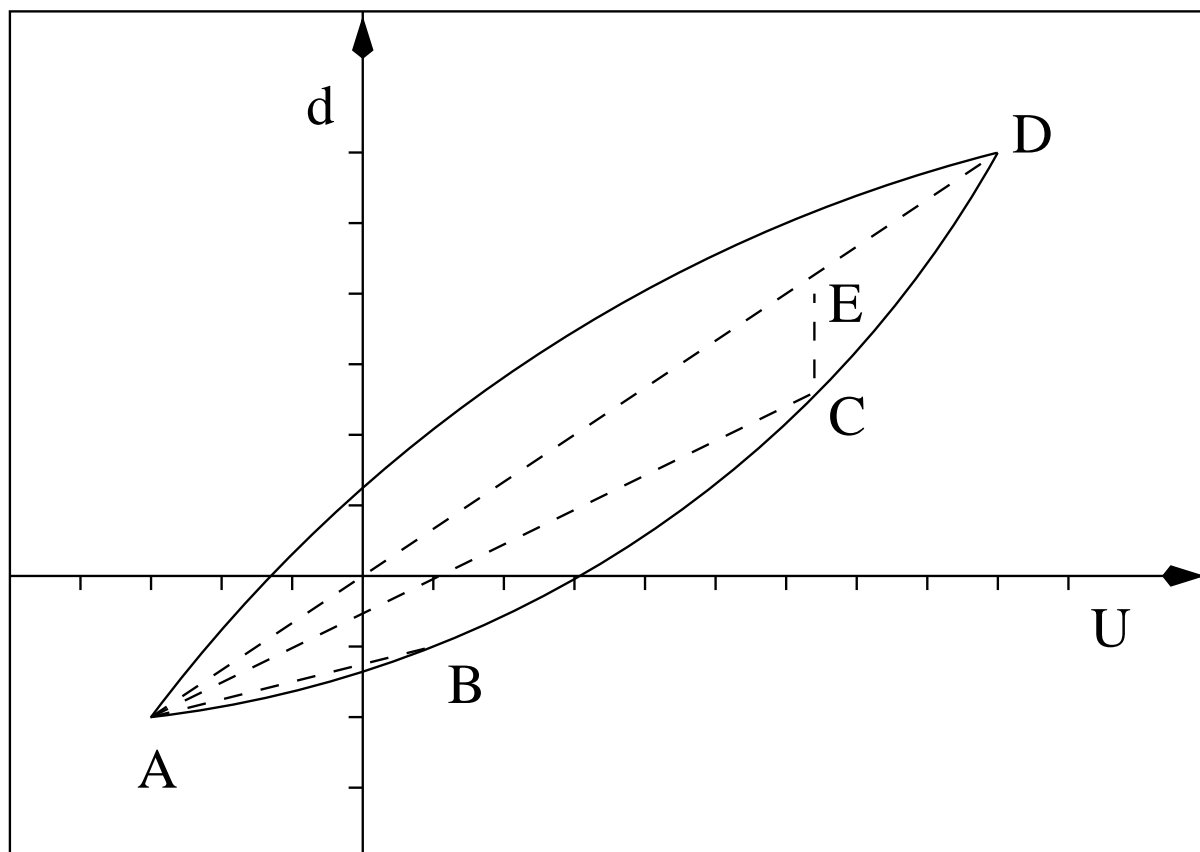


Abb. 3.4: Hysterese der U-d-Kennlinie einer Piezokeramik nach [264] (die Hystereserückwege sind für die Kurven A–B–A und A–C–A weg gelassen); Gestrichelt: Unterschiedliche Kalibrierfaktoren bei verschiedenen Maximalauslenkungen; Linie C–E: zeitliches Kriechen, Drift bei fest gehaltener Spannung

Die Auslenkung eines Piezos ist nach [265] linear zur aufgebrauchten Ladung. Da diese messtechnisch jedoch schwer zu bestimmen ist, wird statt dessen die angelegte Spannung als Steuergröße für die Auslenkung verwendet. Die Auslenkungs-Spannungs-Kennlinie eines Piezos ist aber, wie Abb. 3.4 zeigt, nichtlinear und mit einer **Hysterese** behaftet. Dennoch kann in erster Näherung ein linearer Zusammenhang zwischen Spannung und Auslenkung angenommen werden. Dieser ist gleich der Steigung der Geraden durch die Umkehrpunkte der Hysteresekurve. Jedoch ist zu beachten, dass sich für unterschiedlich große Maximalauslenkungen des Piezos auch unterschiedliche Kalibrierfaktoren ergeben. Daneben zeigen Piezos eine zeitliche **Drift**, d.h. die Auslenkung nimmt im Laufe der Zeit bei fest gehaltener Spannung bis zu einem Grenzwert zu (Strecke CE in Abb. 3.4). Daher ergeben sich bei der Kalibrierung Unterschiede zwischen der schnellen (x) und der

langsamen Scanachse (y).

Mit Hilfe eines induktiven Wegaufnehmers wurden die Scanbereiche der x-, y- und z-Achse des Scannerpiezos für kleine Maximalauslenkungen kalibriert. Das angelegte Steuersignal hatte eine Frequenz von 10Hz und ergab eine maximale Auslenkung von 560nm in x/y-Richtung und 80nm in z-Richtung.

Kalibrierung der x-Achse und der y-Achse

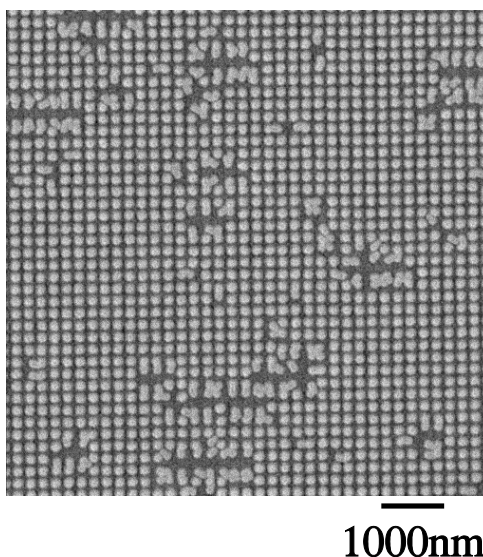


Abb. 3.5: InP-Quantenpunkte, Punktdurchmesser 100nm, Punktabstand 250nm; REM-Aufnahme

Für Scanbereiche von 4000 und 1000 Steps in x-/y-Richtung wurde eine im REM vorkalibrierte **InP-Quantenstruktur** [†] (Abb. 3.5) als AFM-Probe verwendet. Der Mittenabstand der Quantenpunkte beträgt 250nm. Aus der Zahl der in Abb. 3.6 sichtbaren Quantenpunkte ergibt sich somit direkt der Umrechnungsfaktor von Steps nach nm. Der Einfluss der Piezodrift kommt deutlich zum Tragen. Man findet im Bildausschnitt des AFMs in x-Richtung 24 Quantenpunkte, entsprechend einem Bereich von 6 μ m, und in y-Richtung 32 Quantenpunkte, entsprechend einem Bereich von 8 μ m. Für den kleinen Bildausschnitt von 1000 · 1000Steps ergeben sich 5 und 6 Quantenpunkte entsprechend einem Bereich von 1.25 μ m · 1.5 μ m.

[†] Die InP-Quantenstruktur wurde mir freundlicherweise von Uwe Griesinger vom Mikro-Struktur-Labor der Universität Stuttgart zur Verfügung gestellt

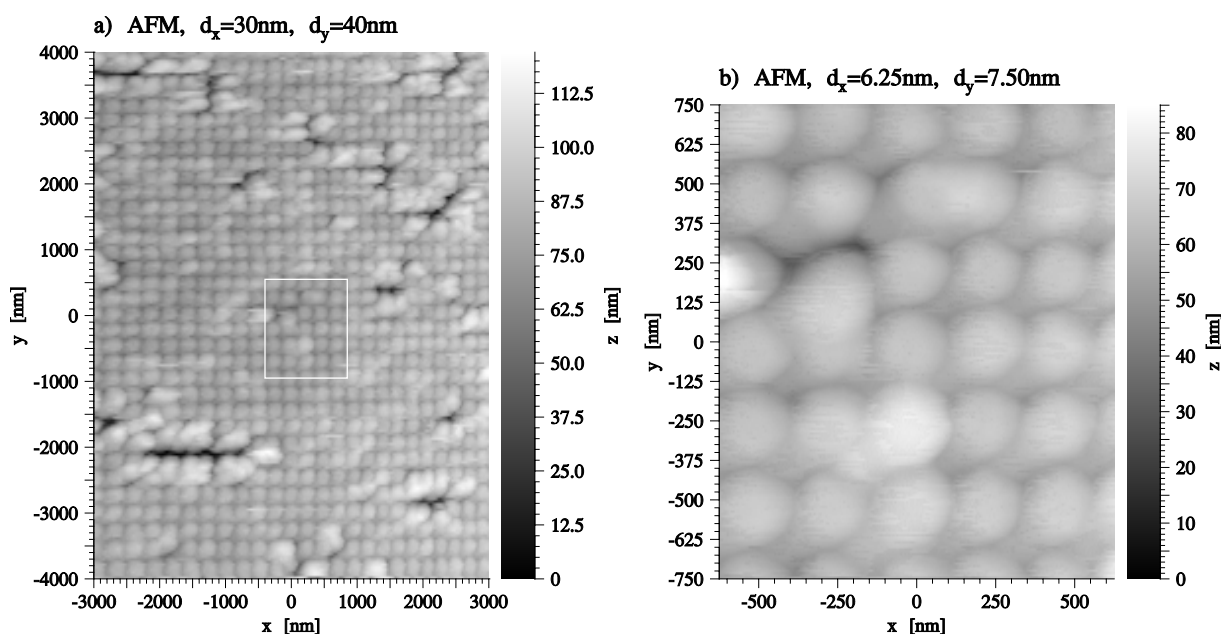


Abb. 3.6: InP-Quantenpunkte, AFM-Aufnahmen zur Kalibrierung für verschiedene Scanbereiche a) Scanbereich 4000 x 4000 Steps; b) Scanbereich 1000 x 1000 Steps.

Kalibrierung der z-Achse

Die Kalibrierung der z-Achse für große Signalhöhe (2000 Steps) erfolgt durch die Beobachtung **stehender Wellen** $I(z)$ im SNOM [266].

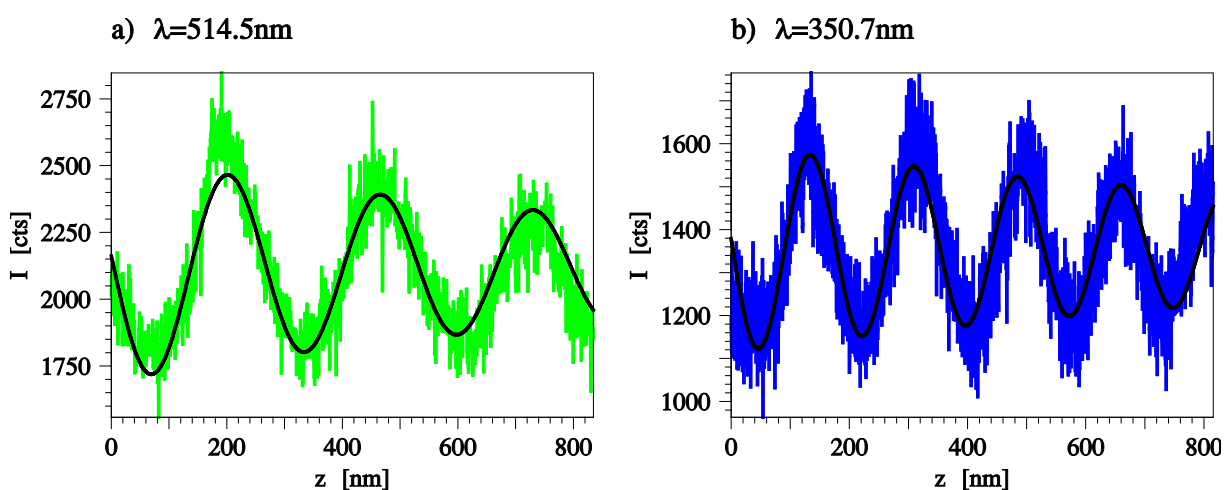


Abb. 3.7: Intensitäts-Abstands-Kurven a) $\lambda = 514.5\text{nm}$ b) $\lambda = 350.7\text{nm}$ zur Kalibrierung der z-Achse mit sinus-förmiger Anpasskurve (schwarze Kurve).

Bei Annäherung der SNOM-Spitze an die Probenoberfläche treten Interferenzen in op-

tischen Signal auf. Der Abstand der Maxima entspricht der halben Wellenlänge des verwendeten Anregungslichts. Abb. 3.7 zeigt die Intensitäts-Abstands-Kurven für zwei verschiedene Laserwellenlängen, 514.5nm und 350.7nm .

In Tab. 3.1 sind alle ermittelten **Kopplungskonstanten** wiedergegeben. Für die Auswertung der AFM-Bilder wurde generell die z -Kalibrierung $0.27\text{nm}/\text{Step}$ verwendet, da sich die Höhendynamik der Proben im Bereich 100nm bewegt.

Achse	Test-Bereich [Steps]	Kopplung [nm/Step]
x	500	1
	2000	1.25
	4000	1.5
y	500	1
	2000	1.5
	4000	2
z	300	0.27
	2000	0.44

Tab. 3.1: Umrechnungsfaktoren $Steps \rightarrow nm$ für AFM-Messdaten bei verschiedenen Scanbereichen.

3.2.4 Präparation der Sondenspitze

Die Abbildung einer Probenoberfläche mit nm-Auflösung stellt hohe Anforderungen an die verwendete Messspitze. Sowohl die **optische Öffnung** der Sonde zur Beleuchtung der Probe, die Apertur, als auch die Zone der **mechanischen Wechselwirkung** zwischen Messspitze und Probe sollten gleich oder kleiner als die gewünschte Auflösung sein.

Modelliert man die Abtastung der Oberfläche als Faltung aus der Sondenfunktion $S(x, y)$ mit der Probenfunktion $z_P(x, y)$ zu einem Bild $B_{AFM}(x, y)$, so gilt:

$$B_{AFM}(x, y) = S(x, y) \otimes z_P(x, y) \quad (18)$$

Die ideale Sonde entspricht also einer δ -Funktion. Zu beachten ist ferner, dass sich die mechanische Sondenfunktion $S_{AFM}(x, y)$ und die optische $S_{SNOM}(x, y)$ grundsätzlich unterscheiden.

Da im Rahmen dieser Arbeit Experimente mit UV-Licht-Anregung durchgeführt werden sollten, wurde eine **single-mode Glasfaser** mit reinem Quarz-Kern als Messsonde

verwendet. „Standard“-Glasfasern fluoreszieren bei Einkopplung von UV-Licht auf Grund ihres GeO-dotierten Kerns, was die geplanten Experimente unmöglich gemacht hätte.

Die Herstellung der Messsonden erfolgt nach dem **Schutzschicht-Ätzverfahren**: Als Ausgangspunkt kann z.B. die Arbeit von Hoffmann et al. [267] genommen werden. Das frisch abisolierte Ende der Glasfaser wird in 38–40%-Flusssäure getaucht und mit n-Decan als Schutzschicht überdeckt. Nach $t = 80$ Minuten ist der Ätzvorgang beendet. Es ergibt sich eine etwa $l = 0.5\text{ mm}$ lange und unter $\vartheta = 20^\circ$ Öffnungswinkel konisch zulaufende Spitze mit einem Spitzenradius am vorderen Ende von $R_{eff} < 50\text{ nm}$. Der weitere Schaft der Glasfaser wird nicht angegriffen, er wird durch die organische Deckschicht über der Flusssäure geschützt.

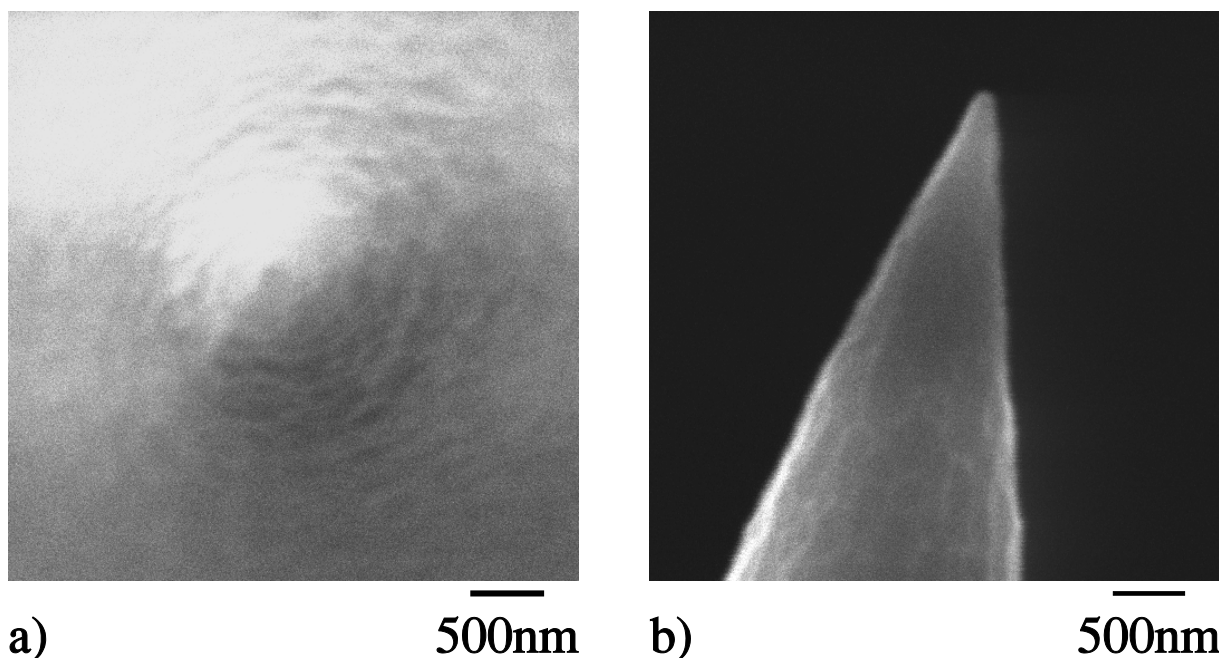


Abb. 3.8: REM-Aufnahmen einer geätzten und bedampften Glasfaserspitze; a) von oben mit Blick auf die Apertur, b) Seitenansicht

Die Faserspitzen werden anschließend in einer speziell zu diesem Zweck konstruierten Aufdampfkammer bis auf den vordersten Bereich der Spitze vollständig mit einer **Aluminiumschicht** bedampft. Der Ofen wird dabei induktiv beheizt und rotiert außen um die fest stehenden Fasern herum. Die Bedampfung erfolgt bei einem Druck $p < 1 \cdot 10^{-5} \text{ Torr}$ unter einem Winkel von ca. $\vartheta = 45^\circ$ zur Faserachse von unten. Dadurch wird der vorderste Bereich der Spitze abgeschattet, so dass dort eine kleine **Apertur** von ca. $\varnothing = 100\text{ nm}$ Durchmesser unbedampft bleibt.

Alle Chargen wurden anschließend im Raster-Elektronen-Mikroskop auf Spitzenform und Vollständigkeit des Al-Films hin kontrolliert. Abb.3.8 zeigt eine typische nach

vorstehendem Verfahren präparierte Sondenspitze. In der Draufsicht a) ist in der Mitte die Apertur zu sehen. Aus der Seitenansicht b) lassen sich der Öffnungswinkel und der effektive Spitzenradius bestimmen.

Transmission durch die Spitze

Im vorderen, konisch zulaufenden Teil der bedampften SNOM-Spitze wird die Lichtleistung stark gedämpft, sobald der Durchmesser der Glasfaser kleiner als der Modenfeld-durchmesser der in der Faser propagierenden Mode wird. Dies ist im Wesentlichen ab der Stelle im Spitzenkonus der Fall, von der aus der Kerndurchmesser der Glasfaser kleiner als die halbe Lichtwellenlänge ist.

Um den Dämpfungsfaktor zu bestimmen, wurden für mehrere Glasfasersonden vor der Einkoppeloptik die in die Faser eingekoppelte Leistung I_0 und unmittelbar hinter der Messspitze die durch die Apertur transmittierte Leistung I gemessen. Der Dämpfungsfaktor $f = I/I_0$ ergibt sich als Quotient aus transmittierter zu eingekoppelter Leistung. Die Messwerte sind in Tab. 3.2 dargestellt.

$I [\mu W]$	0.012	0.062	0.058	0.14	0.115	0.063	0.025
$I_0 [\mu W]$	24.7	88.7	87.7	87.4	88.6	88.6	80.0
f	$5 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-4}$	$1.6 \cdot 10^{-3}$	$1.3 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$

Tab. 3.2: Dämpfungsfaktoren (f) für verschiedene SNOM-Spitzen aus Messung der eingekoppelten (I_0) und durch die SNOM-Spitze transmittierten (I) Intensitäten.

Im Mittel ergibt sich der Dämpfungsfaktor für die SNOM-Spitzen zu $f \approx 10^{-3}$. Da die Dämpfung nicht für alle SNOM-Spitzen individuell bestimmt werden konnte, wird dieser Wert für den weiteren Fortgang der Arbeit verwendet. Er ist im übrigen in Übereinstimmung mit Literaturdaten [268] für geätzte und bedampfte SNOM-Spitzen, wie sie von anderen Arbeitsgruppen ermittelt wurden.

Erwärmung der Spitze

In dem Bereich der SNOM-Spitze, in dem der Kerndurchmesser der Glasfaser kleiner als die halbe Lichtwellenlänge ist, wird das Anregungslicht gedämpft. Dies führt zu einer lokalen Erwärmung der SNOM-Spitze [269–271] und damit auch zu einer **Längenänderung**. Diese kann im AFM gemessen werden. In Abb. 3.9 wurde bei festem Probenort (x, y) das z -Signal des AFMs als Funktion der Zeit aufgetragen. Gleichzeitig wurde Licht ($I = 1mW$; $\lambda = 514.5nm$) in die Glasfaser eingekoppelt. Bei $t = 12.5s$ wurde der Anregungslaser für ca. 1s abgedeckt. Die SNOM-Spitze verkürzte sich in dieser Zeit um $\Delta l = 1.5nm$. Nimmt man aus Abb. 3.8 die Länge der Dämpfungszone zu $l = 1.5\mu m$ und

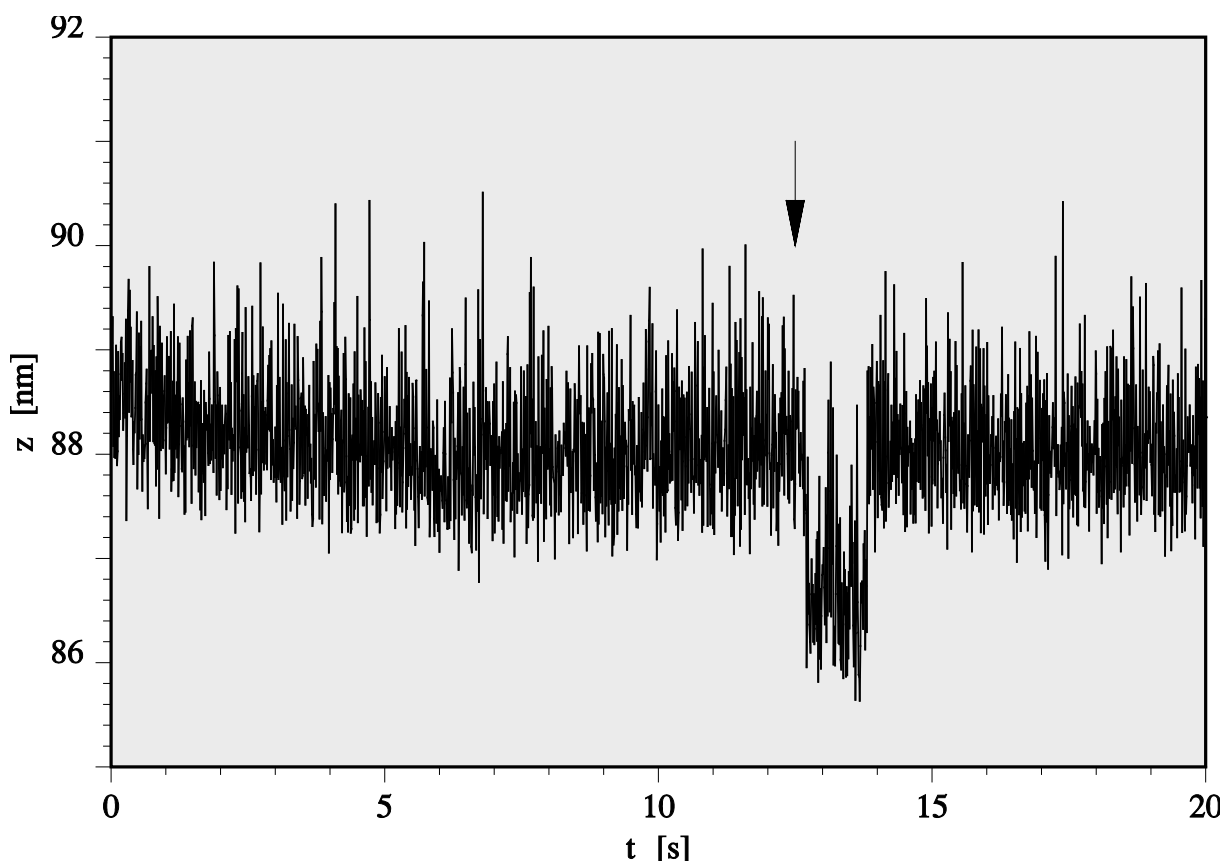


Abb. 3.9: Ausdehnung der SNOM-Spitze in Folge der Erwärmung bei Lichteinkopplung; der Pfeil markiert den Zeitpunkt an dem die Lichteinkopplung kurzfristig unterbrochen wurde.

ferner den thermischen Ausdehnungskoeffizienten für Quarzglas $\alpha = 10^{-5}/K$ [272] an, so lässt sich die Temperaturänderung an der Spitze abschätzen. Es ergibt sich mit

$$\Delta l = \alpha \cdot l \cdot \Delta T \quad (19)$$

eine Temperaturänderung $\Delta T = 133K$, d.h. die Temperatur der SNOM-Spitze im Betrieb beträgt bei dieser Anregungsleistung etwa $T = 430K$.

Einfluss der Spitzenform

Wie bereits zu Beginn dieses Abschnitts erwähnt ergibt sich das Bild in einem Raster-Sonden-Mikroskop als Faltung aus Spitzenfunktion und Probenfunktion. Drastisch sichtbar wird dieser Einfluss bei der hochauflösten AFM-Abbildung der InP-Quantenpunkte in Abb.3.6 b). Die Quantenpunkte erscheinen im AFM-Bild mit einem Durchmesser $\varnothing = 250nm$ und damit um $150nm$ breiter als sie in Wirklichkeit sind. Neben Verbreiterungen bei exponierten Probenbereichen und Verjüngungen von vertieften Bereichen

können auch Mehrfachspitzen zu Artefakten in AFM-Bildern führen. Beispiele, die diese Fälle veranschaulichen, sind in Abb. 3.10 dargestellt.

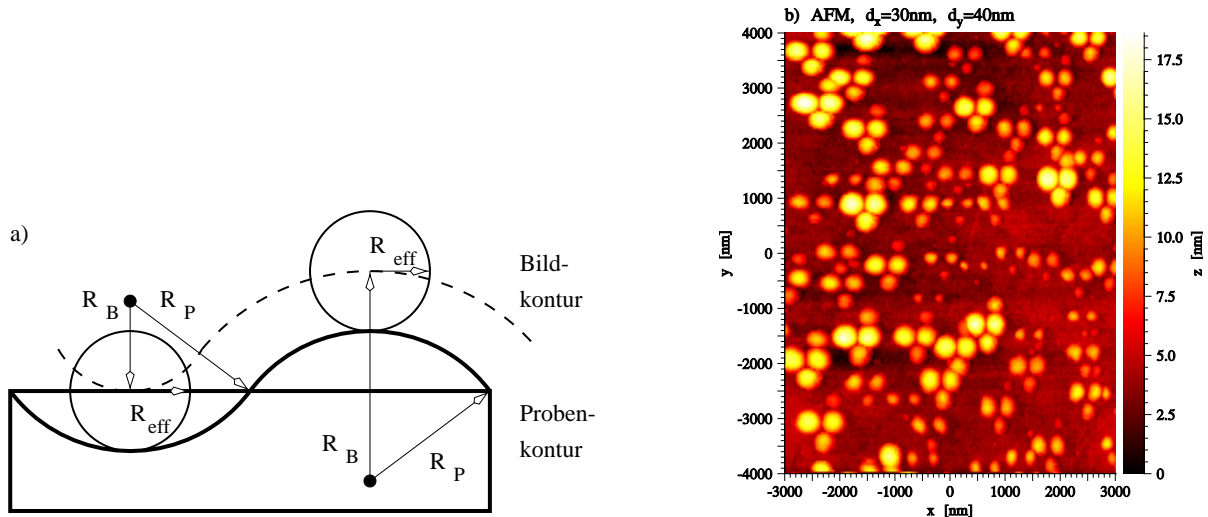


Abb. 3.10: Beispiele für Artefakte in AFM-Bildern a) Auswirkung der endlichen Ausdehnung der AFM-Spitze. Messspitze und Probe sind durch Kugelflächen mit den Radien R_{eff} und R_P modelliert. Die gestrichelte Bildkontur besteht dann ebenfalls aus Kugelflächen. Ihre Radien R_B erhält man im Fall konvexer Probenoberflächen durch Addition und im Fall konkaver Probenoberflächen durch Subtraktion von R_P und R_{eff} . b) AFM-Bild bei Vierfachmessspitze.

3.2.5 Optische Auflösung

Die optische Qualität der Messspitzen und die Auflösung des SNOMs wurden mit Hilfe eines strukturierten **Platin-Kohlenstoff-(Pt/C)-Films** [‡] bestimmt. Der Film mit einer Dicke $d_{Pt/C} = 2nm$ zeigt einen hohen optischen Kontrast bei gleichzeitig sehr geringer Korrugation der Oberfläche. Dadurch wird ein Übersprechen des AFM-Signals auf die SNOM-Bildinformation, das zu Artefakten im SNOM-Bild führen kann [64, 273], vermieden. Die Ränder der Löcher in der Pt/C-Maske können als stufenförmig angesehen werden, wie der AFM-Linienscan in Abb. 3.11 b) zeigt. Damit lässt sich aus der Breite der Flanke im SNOM-Bild die wirksame Feldverteilung vor der SNOM-Spitze und die optische Auflösung abschätzen. Vergleicht man das AFM-Bild und sein simultan aufgenommenes zugehöriges SNOM-Bild miteinander, so lässt sich ferner aus der Verschiebung der beiden Bilder gegeneinander die Lage der **abbildenden Zentren A** und **S** für AFM und SNOM

[‡] Der Pt/C-Film wurde mir freundlicherweise von Axel Kramer vom Max-Planck-Institut für Biochemie, Martinsried zur Verfügung gestellt

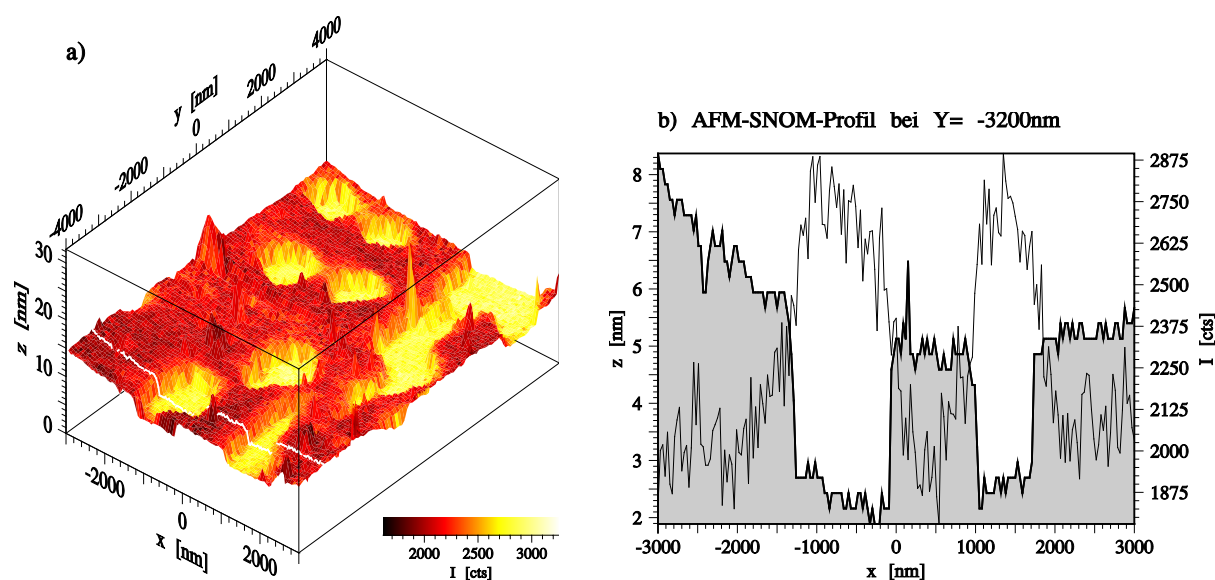


Abb. 3.11: AFM-/SNOM-Aufnahme einer strukturierten Pt/C-Schicht a) Topographie der Probe als 3D-Ansicht mit optischem Transmissionssignal als Falschfarbeninformation; b) Einzelinie in x-Richtung bei $y = -3200\text{nm}$ AFM (grau hinterlegt) und SNOM.

relativ zueinander bestimmen.

Die unregelmäßige Struktur der Maske erleichtert zudem die Identifikation der einzelnen Löcher und die Zuordnung zwischen AFM- und SNOM-Bild. Daher wurde dieser Probe als Referenz der Vorzug gegenüber den sonst üblicherweise verwendeten regelmäßigen Latexkugel-Proben gegeben.

3.2.6 Kenndaten AFM/SNOM

Die charakteristischen Daten des verwendeten AFM/SNOMs, die in den vorangegangenen Abschnitten ermittelt und dargestellt wurden, werden abschließend nochmals kurz zusammengestellt. Tab. 3.3 enthält die wichtigsten Daten der Scaneinheit und Werte für eine typische im Rahmen dieser Arbeit verwendete Messsonde.

3.3 Messbedingungen

Alle im Rahmen dieser Arbeit gezeigten Messungen wurden ex situ unter Umgebungsbedingungen, d.h. bei Normaldruck und Zimmertemperatur, aufgenommen.

Scaneinheit	
Scanbereich $x \cdot y$ (max)	$6000nm \cdot 8000nm$
Auflösung lateral (max) DA-Wandler	$1nm/Step$
typischer Bildpunkt Abstand im Scan	$25nm \dots 40nm$
Scangeschwindigkeit	$v_S \approx 3\mu m/s$
Auflösung in z-Richtung AD-Wandler	$0.27nm/Step$
Rauschen des z-Signals (vgl. Abb. 3.9)	$1nm$
AFM	
Spitzenradius	$R_{eff} < 50nm$
Öffnungswinkel	$\vartheta = 20^\circ$
Ditherfrequenz	$f_{res} \approx 100kHz$
Normalkraft	$F_N \approx 13nN$
SNOM	
Aperturdurchmesser	$\phi \approx 100nm$
Optische Auflösung	$ca. 300nm$
Transmission durch die SNOM-Spitze	$f = I/I_0 \approx 10^{-3}$

Tab. 3.3: Übersicht über die charakteristischen Daten des in dieser Arbeit verwendeten AFM/SNOMs.

3.4 Datenaufbereitung

Zur Auswertung und Darstellung der Ergebnisse wurden so weit wie möglich die **Rohdaten** verwendet. Zur Elimination von Rauschspitzen und zur besseren Visualisierung wurden die Messdatensätze teilweise gefiltert. Folgende Operationen wurden je nach Notwendigkeit durchgeführt:

- Spike-Filterung zur Elimination einzelner Rauschspitzen.
- $n \cdot n$ -gleitender Mittelwertfilter zur Glättung stark verrauschter Bilder (typisch $n=3$).
- Subtraktion einer gemittelten Ebene zur Korrektur der mechanischen Verkippung der Probe gegenüber der Scanebene sowie der langsamen z-Drift des Piezo-Scanners bei AFM-Bildern.

Falls eine weitere Bearbeitung der Rohdaten wie Differenzbildung zweier Bilder erfolgte, so ist dies explizit bei den einzelnen Datensätzen angegeben.

Die **Helligkeitsinformation** entspricht bei SNOM-Bildern der **Zählrate des Photonenzählers**, bei AFM-Bildern der gemessenen **Probenhöhe**. Die Farbkodierung verläuft

dabei von schwarz (niedrige Werte) nach weiß (hohe Werte). Der Nullpunkt bei den AFM-Bildern wurde für jedes Bild willkürlich gewählt, da eine absolute Kalibrierung nicht möglich ist.

3.5 Probenpräparation

3.5.1 Polymerfilme

Eingebettet in **Polymermatrizen** aus Polymethylmethacrylat (**PMMA**, Röhm) und Polystyrol (**PS**, BASF) wurden Fulgide in fester Umgebung untersucht. Zur Herstellung der Proben wurde zunächst ein Ansatz aus Fulgid, Polymer-Granulat und Lösungsmittel (Dichlormethan (**CH₂ Cl₂**) bzw. **Toluol**) in wohldefiniertem Mischungsverhältnis hergestellt. Die Konzentrationen Fulgid in Polymer betragen bei den **Ph-T-F_C**-Proben $c_{F/P} = 0.2\text{mol/l}$ und $c_{F/P} = 0.044\text{mol/l}$ und für die **T-iFm_E-Cou**-Proben $c_{F/P} = 0.13\text{mol/l}$. Der Ansatz wurde ca. 24h mittels Magnetprüher bei Raumtemperatur gerührt, um die vollständige Auflösung des Polymers und eine homogene Durchmischung zu gewährleisten. Danach wurden in **spin-coating-Technik** dünne Filme auf ein zuvor mit Aceton und Methanol gereinigtes Suprasil-Substrat ($9\text{mm} \times 9\text{mm} \times 0.2\text{mm}$) aufgebracht. Filme mit Dicken von $d = 8\mu\text{m}$, $d = 20\mu\text{m}$ (**Ph-T-F_C**) und $d = 50\text{nm}$ (**T-iFm_E-Cou**) wurden hergestellt. Die Filmdicke wurde über die Viskosität des Ansatzes eingestellt und nachträglich durch Profilometrie (Sloan Dektak II) und unabhängig davon durch Absorptionmessungen (Perkin Elmer lambda 16) bestimmt.

Für Kontrollmessungen wurden darüber hinaus $d = 0.02\text{mm}$ bis $d = 0.5\text{mm}$ dicke Polymerfolien hergestellt. Dazu wurde der Lösungsansatz über einen Zeitraum von 3 Wochen langsam in einer Petrischale eingetrocknet und anschließend die so entstandene Folie vorsichtig abgelöst.

3.5.2 Aufdampfschichten

UHV-Aufdampfschichten des reinen Fulgids **Ph-T-F_C** auf verschiedenen Substratoberflächen stellen ein eigenständiges Forschungsthema dar, das in den Arbeiten von Klingler [274] und Mack [275] untersucht wird. Im Rahmen dieser Arbeiten wurden alle Fulgid-Aufdampfschichten für die hier vorgestellten Schaltexperimente auf die nachfolgend beschriebene Art und Weise hergestellt.

Im Ultrahochvakuum (UHV) wurde bei einem Basisdruck von $p_b \approx 3 \cdot 10^{-9}\text{mbar}$ aus einer Knudsenzelle eine dünne **Ph-T-F_C**-Schicht auf ein gekühltes Substrat $T_{sub} = 10\text{K}$ aufgedampft. Als Substrate wurden **Suprasilplättchen** ($9\text{mm} \cdot 9\text{mm} \cdot 0.2\text{mm}$), die zuvor mit Aceton und Methanol gereinigt wurden, und frisch gespaltenes NaCl (100) verwendet. Substrat und Kammer wurden vor dem Aufdampfen bei $T = 400\text{K}$ mindestens $t = 24\text{h}$

lang ausgeheizt. Die Dicke der Fulgidschicht wurde in situ über die Frequenzänderung eines in der Nähe des Substrats angebrachten Schwingquarzes bestimmt. Typischerweise wurden Schichten mit einer nominellen Schichtdicke $d_{nom} = 14nm$ entsprechend einer Frequenzänderung von $\Delta f_{SQ} = 100Hz$ aufgedampft.

Die Schichten sind bei $T = 10K$ vermutlich **amorph**. Da die Schaltexperimente im SNOM bei Raumtemperatur erfolgen, wurde die Schicht nach dem Aufdampfen auf Raumtemperatur **getempert**. Da die Schichten im UHV bei Raumtemperatur nicht stabil sind, ist der direkte Aufwärmprozess nicht möglich. Mittels eines modifizierten Verfahrens gelingt es jedoch, die Schichten zu stabilisieren. Dazu wird die Probe nach dem Aufdampfen im UHV bis $T = 150K$ aufgewärmt. Kontrolliertes **Fluten mit Stickstoff** (Qualität 5N) und weiteres Tempern bis Raumtemperatur führt zu einer **stabilen Fulgidschicht**.