

## 4 Messungen an Fulgiden in Polymerfilmen

Im Rahmen dieses Kapitels werden die Messergebnisse zu den lokalen Schaltexperimenten an Fulgiden in Polymerfilmen vorgestellt. Die Schaltprozesse wurden im SNOM in **Absorption** und in **Fluoreszenz** detektiert. Es wurden Experimente an zwei verschiedenen Probensystemen durchgeführt. Abschnitt 4.1 beschäftigt sich mit Messungen an **Ph-T-F** in dicken Polymerfilmen. Im Abschnitt 4.2 werden die Ergebnisse der Messungen am verknüpften Fulgid **T-iFm-Cou** im dünnen Polymerfilm vorgestellt.

### 4.1 Absorptionsdetektiertes lokales Schalten in dicken Polymerfilmen

Die Fernfeld-Schalteigenschaften von Fulgiden, die in festen Polymerscheiben molekular gelöst sind, wurden bereits in früheren Arbeiten bestimmt [244, 276]. Als Trägermatrix kamen dabei die Polymere Polymethylmethacrylat **PMMA** und Polystyrol **PS** zum Einsatz. Beide Polymere sind im sichtbaren optischen Spektralbereich transparent ( $\lambda_{cut-off} = 280nm$  **PMMA** und  $\lambda_{cut-off} = 250nm$  **PS**) und sie besitzen ein ausreichend großes freies Volumen, welches den Schaltprozess zulässt.

Diese Vorkenntnisse dienen als Basis, um die Frage nach der prinzipiellen Nachweisbarkeit des Isomeren-Schaltprozesses im SNOM zu klären. Dazu wurde als Probe ein ca.  $20\mu m$  dicker Film aus **Ph-T-F<sub>C</sub>** in **PMMA** mit einer Konzentration  $c_{F/P} = 0.044mol/l$  in spin-coating-(s.c.)-Technik auf ein Suprasil-Substrat aufgebracht (vgl. Abschnitt 3.5.1).

#### 4.1.1 Absorptionskontrast beim Schalten

##### $C \rightarrow E$ -Schalten

Abb. 4.1 a) zeigt die **Transmission** der vollständig verfärbten Probe **Ph-T-F<sub>C</sub>** in **PMMA** bei  $\lambda_m = 568.2nm$  ( $I_m = 250nW$ ,  $t_m = 100ms$ ). Sie beträgt durchschnittlich  $\overline{I_{T0}} = 920Cts$  und ist gleichmäßig über den gesamten Scanbereich  $-1500nm \leq x \leq 1500nm$ . Durch Bestrahlung mit sichtbarem Licht der Wellenlänge  $\lambda_{CE} = 568.2nm$  ( $I_{CE} = 250nW$ ,  $t_b = 6min$ ) wurde die Probe im SNOM bei  $x = 200nm$  lokal ins E-Isomer geschaltet.

Im nachfolgenden x-Linienscan ist im SNOM die Intensität der Transmission  $I_T$  an der bestrahlten Stelle gegenüber der ursprünglichen Transmission  $I_{T0}$  um  $\Delta I = 1000Cts$  erhöht. Das Transmissionssignal  $I_T$  ist maximal an der durch die SNOM-Spitze direkt bestrahlten Stelle bei  $x = 200nm$  und fällt vom diesem Maximum aus in beide Richtungen mit einer Halbwertsbreite  $FWHM = 1450nm$  ab.

Der **Absorptionskontrast** zwischen den SNOM-Linienscans vor und nach dem  $C \rightarrow E$

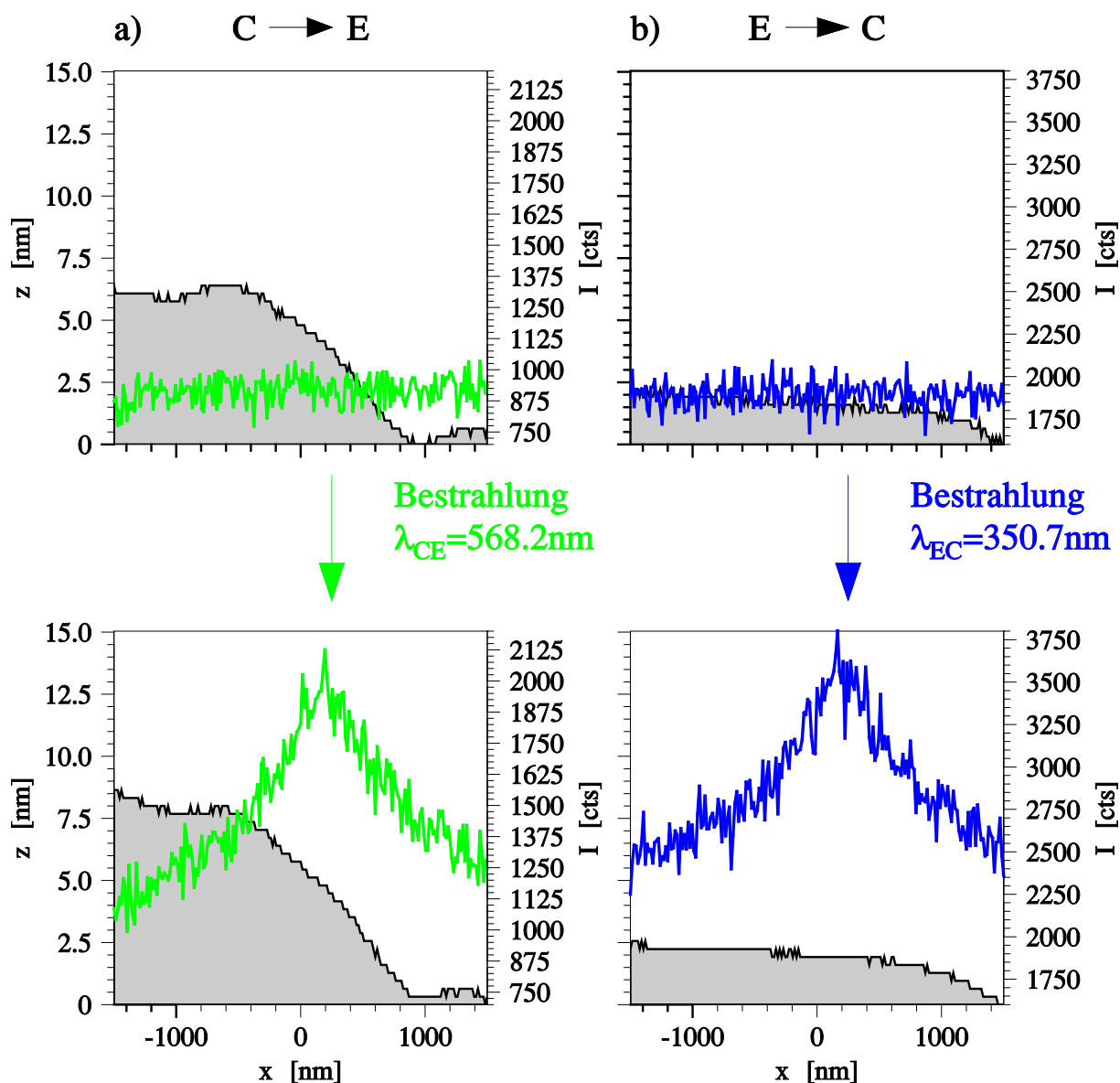


Abb. 4.1: Ph-T-F in PMMA auf Suprasil (s.c.-Film,  $c_{F/P} = 0.044 \text{ mol/l}$ ,  $d = 20 \mu\text{m}$ ); Transmissionsänderungen beim Schalten im SNOM (x-Linienscans); a) Ausbleichen  $C \rightarrow E$  ( $\lambda_m = \lambda_{CE} = 568.2 \text{ nm}$ ,  $t_m = 100 \text{ ms}$ ,  $t_b = 6 \text{ min}$ ); b) Verfärben  $E \rightarrow C$  ( $\lambda_m = \lambda_{EC} = 350.7 \text{ nm}$ ,  $t_m = 100 \text{ ms}$ ,  $t_b = 10 \text{ min}$ ) (Farbige Kurven: SNOM; grau unterlegt: Rauigkeit der Probenoberfläche im AFM).

Schalten beträgt demnach  $\Gamma_{abs} = 1.1$ . Der **Bildkontrast** des Linienscans nach dem Schalten beträgt  $\Gamma = 0.66$ . Er ist niedriger als der Absorptionskontrast, weil durch die Bestrahlung die Transmission im gesamten Bildbereich angehoben wurde.

### $E \rightarrow C$ -Schalten

In Abb. 4.1 b) ist das Ergebnis des analogen Experiments für die Verfärbungsreaktion  $E \rightarrow C$  von **Ph-T-F** in **PMMA** dargestellt. Dieses Experiment wurde an der selben Probe an einer anderen Stelle durchgeführt. Zuvor wurde die Probe mit sichtbarem Licht flächig bestrahlt und vollständig zum E-Isomer ausgebleicht.

Für die Detektion der Transmission wie auch für den Schaltvorgang  $E \rightarrow C$  wurde UV-Licht der Wellenlänge  $\lambda = 350.7nm$  verwendet. Zum Schalten wurde die Probe bei  $x = 200nm$  für  $t_b = 10min$  bestrahlt.

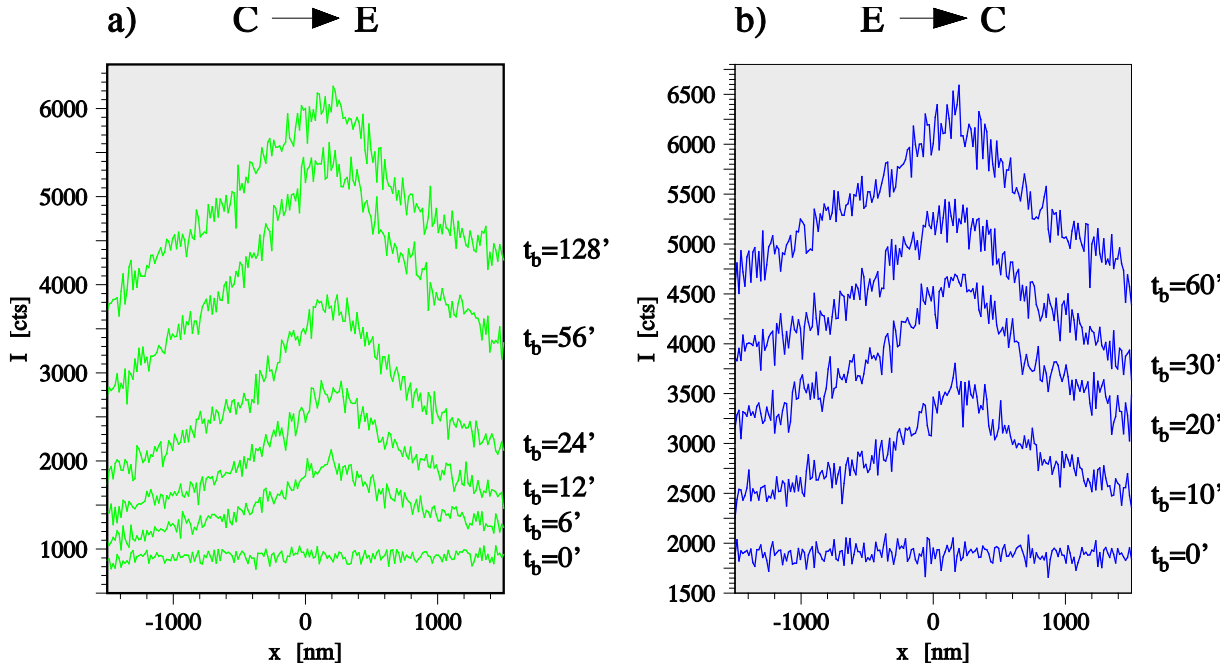
Aus den Messungen ergibt sich eine ursprünglich gleichmäßige Transmission  $\overline{I_{T0}} = 1900Cts$ . Die Transmissionskurve nach der Bestrahlung zeigt wiederum ein vom Maximum nach beiden Seiten hin abfallendes Profil mit einer Erhöhung im Maximum von  $\Delta I = 1600Cts$  gegenüber  $\overline{I_{T0}}$  und einer Halbwertsbreite  $FWHM = 1850nm$ .

Der **Absorptionskontrast** zwischen der maximal verfärbten Stelle bei  $x = 200nm$  und der unbestrahlten Probe für die  $E \rightarrow C$  Reaktion ergibt sich zu  $\Gamma_{abs} = 0.9$ . Als **Bildkontrast** im SNOM x-Linienscan der geschalteten Probe erhält man  $\Gamma = 0.44$ . Wiederum ist der Bildkontrast niedriger als der Absorptionskontrast, da die Transmission durch die Bestrahlung im gesamten Bildbereich erhöht wurde.

In beiden Schaltexperimenten wurde zusätzlich zum SNOM-Bild auch die jeweilige **lokale Topographie** der Probenorte im AFM aufgenommen. Die AFM-Linienscans sind grau unterlegt bei den entsprechenden SNOM-Linienscans mit eingezeichnet. Die Probenoberfläche variiert über den Scanbereich  $\Delta x = 3\mu m$  bei einer Gesamtdicke der Probe  $d = 20\mu m$  um weniger als  $\Delta d = 10nm$ , die Korrugation der Oberfläche ist also minimal. Die Unterschiede in der Kurvenform vor und nach der lokalen Bestrahlung sind marginal und können vernachlässigt werden. Die Änderung des optischen Signals kommt also nicht durch eine Veränderung in der Topographie der Probe zu Stande, sondern durch den rein **optischen Schalteffekt** des Fulgids.

## 4.1.2 Zeitliche Entwicklung der Absorption

In Abb. 4.2 sind die Transmissionssignale (unnormiert, gleicher Signalnullpunkt) im SNOM für unterschiedlich lange **Bestrahlzeiten**  $t_b$  für die  $C \rightarrow E$ - und für die  $E \rightarrow C$ -Reaktion aufgetragen. Die längerfristige Bestrahlung der Probe aus Abb. 4.1 bei  $x = 200nm$  führt zum weiteren Anstieg des Transmissionsmaximums im bestrahlten



**Abb. 4.2: Ph-T-F in PMMA** auf Suprasil (s.c.-Film,  $c_{F/P} = 0.044 \text{ mol/l}$ ,  $d = 20 \mu\text{m}$ ), Transmissions-Signale im SNOM nach unterschiedlicher Bestrahlungsdauer  $t_b$ ; a) Ausbleichen  $C \rightarrow E$  ( $\lambda_m = \lambda_{CE} = 568.2 \text{ nm}$ ); b) Verfärben  $E \rightarrow C$  ( $\lambda_m = \lambda_{EC} = 350.7 \text{ nm}$ ); gleiche Probenorte wie Abb. 4.1.

Bereich. Gleichzeitig steigen aber auch die Transmission in der Umgebung und die Breite des Transmissionssignals an.

Insgesamt gesehen führt die langfristige Bestrahlung der Probe sowohl für die  $C \rightarrow E$  als auch für die  $E \rightarrow C$ -Reaktion zwar zu einer absolut erhöhten Transmission, der Bildkontrast im Scanbereich zwischen bestrahlter Stelle und Umgebung sinkt jedoch nach Erreichen eines Maximalwertes wieder ab, wie aus Tab. 4.1, in der die Messkurven aus Abb. 4.2 ausgewertet wurden, deutlich wird.

Die starke **Verbreiterung** der Transmissionskurven respektive der Anstieg der Transmission der Umgebung des bestrahlten Punktes nach dem Schalten wird durch die Probendicke verursacht. Die laterale Begrenzung des elektromagnetischen Feldes, mit dem die Probe geschaltet wird, auf den Nahfeldbereich vor der SNOM-Spitze ist nur für eine Tiefe in  $z$ -Richtung, die etwa der Wellenlänge des verwendeten Anregungslichts entspricht, gegeben. In tieferen Bereichen der Probe breitet sich das Anregungslicht dagegen mit **Fernfeldcharakteristik**, d.h. annähernd als Kugelwelle, aus. Dies führt dazu, dass die Probe in diesen Tiefen mit zunehmender Bestrahlzeit  $t_b$  im gesamten Scanbereich von  $x = 3 \mu\text{m}$  und darüber hinaus geschaltet wird, obwohl die Messspitze immer über der selben Position gehalten wird.

$C \rightarrow E$ 

$t_b[min]$	0	6	12	24	56	128
$I_{max}[cts]$	920	1950	2750	3750	5350	6000
$I_0[cts]$	920	1175	1550	2000	3050	4000
$\Gamma$	0	0.66	0.77	0.88	0.75	0.50

 $E \rightarrow C$ 

$t_b[min]$	0	10	20	30	60
$I_{max}[cts]$	1895	3520	4630	5270	6250
$I_0[cts]$	1895	2500	3230	3850	4800
$\Gamma$	0	0.41	0.43	0.37	0.30

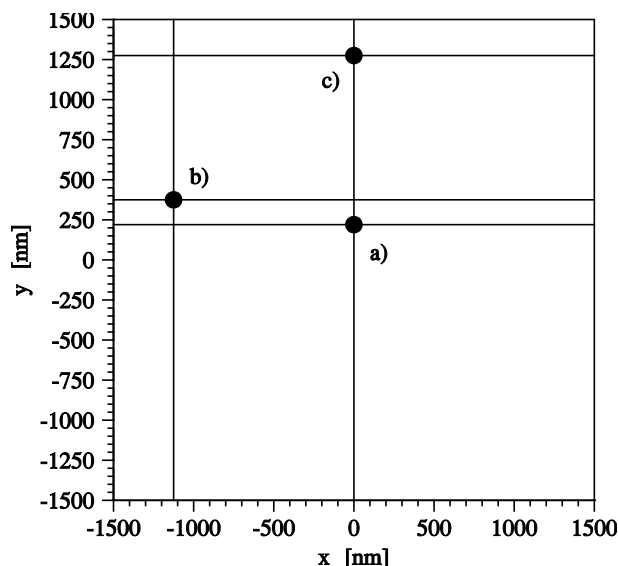
**Tab. 4.1:** **Ph-T-F** in **PMMA** auf Suprasil (s.c.-Film,  $c_{F/P} = 0.044mol/l$ ,  $d = 20\mu m$ ); Transmission bei  $x = 200nm$   $I_{max}$ , Transmission der Umgebung  $I_0$  und Bildkontrast  $\Gamma$  für unterschiedliche Bestrahlzeiten  $t_b$  in lokal geschalteter Probe  $C \rightarrow E$  (bei  $\lambda = 568.2nm$ ) und  $E \rightarrow C$  (bei  $\lambda = 350.7nm$ ) aus Abb. 4.2.

### 4.1.3 Sequenzielles Schalten im xy-Scanbereich

Trotz der großen Filmdicke und der damit einhergehenden Verbreiterung des geschalteten Bereichs ist es möglich, an **mehreren Positionen** innerhalb des Scanbereichs von  $3\mu m \cdot 3\mu m$  den fulgidhaltigen Polymerfilm zu schalten und die geschalteten Bereiche zu detektieren. Dies wurde am Beispiel eines spin-coating-Films von **Ph-T-F<sub>C</sub>** in **PMMA** auf Suprasil gezeigt.

Abb. 4.3 zeigt die Positionen an, die auf der **Ph-T-F<sub>C</sub>** in **PMMA** Probe nacheinander angefahren und die mit Licht der Wellenlänge  $\lambda_{CE} = 568.2nm$  bei einer Leistung von  $I_{CE} = 100nW$  für je  $t_b = 3min$  bestrahlt wurden. Die Positionen b) und c) wurden unter Berücksichtigung der Verbreiterung der geschalteten Bereiche (vgl. Abb. 4.1) am Rand des Scanbereichs gewählt. Bestrahlzeit  $t_b$  und Leistung  $I_{CE}$  wurden gegenüber Abb. 4.1 reduziert, um den Anstieg der Hintergrundtransmission möglichst niedrig zu halten. Die Transmission der vollständig verfärbten Probe (C-Isomer) vor Beginn der Bestrahlung betrug  $I_{T0} = 730cts$ .

Nach jeder  $C \rightarrow E$  Bestrahlung wurden ein SNOM-Linienscan in x- und in y-Richtung über die gerade bestrahlte Stelle gefahren. Die Lichtleistung wurde, um die Beeinflussung der Probe durch die Messung selbst so niedrig wie möglich zu halten, auf  $I_m = 10nW$  bei  $t_m = 1s$  Integrationszeit pro Messpunkt reduziert. Abb. 4.4 zeigt die Ergebnisse der Messungen. Die Pfeile markieren die zuletzt bestrahlten Stellen, die Punkte darüber die Lagen der Schwerpunkte der geschalteten Bereiche, so weit sie vom jeweiligen Linienscan überstrichen werden.



**Abb. 4.3:** Ph-T- $F_C$  in PMMA auf Suprasil (s.c.-Film,  $c_{F/P} = 0.044 \text{ mol/l}$ ,  $d = 20 \mu\text{m}$ ),  $C \rightarrow E$ -Schalten an drei verschiedenen Stellen; Positionen der SNOM-Spitze auf der Probenoberfläche zur Bestrahlung der Probe.

Stelle	x [nm]	y [nm]	$I_{x \max}$ [cts]	$FWHM_x$ [cts]	$I_{x0}$ [cts]	$I_{y \max}$ [cts]	$FWHM_y$ [cts]	$I_{y0}$ [cts]
a)	0	220	1000	525	800	980	525	780
b)	-1125	375	1075	600	775	1100	600	800
	0		925	525	775			
c)	0	1275	1050	600	800	1080	525	880
	-1125		950	600	800			
		150				1030	525	880

**Tab. 4.2:** Ph-T- $F_C$  in PMMA auf Suprasil (s.c.-Film,  $c_{F/P} = 0.044 \text{ mol/l}$ ,  $d = 20 \mu\text{m}$ ),  $E \rightarrow C$ -Schalten an drei verschiedenen Stellen a), b) und c); Daten aus den Anpasskurven in Abb. 4.4 für die bestrahlte Stelle (1. Zeile) und für Einflüsse der bereits geschalteten Bereiche (2. und 3. Zeile).

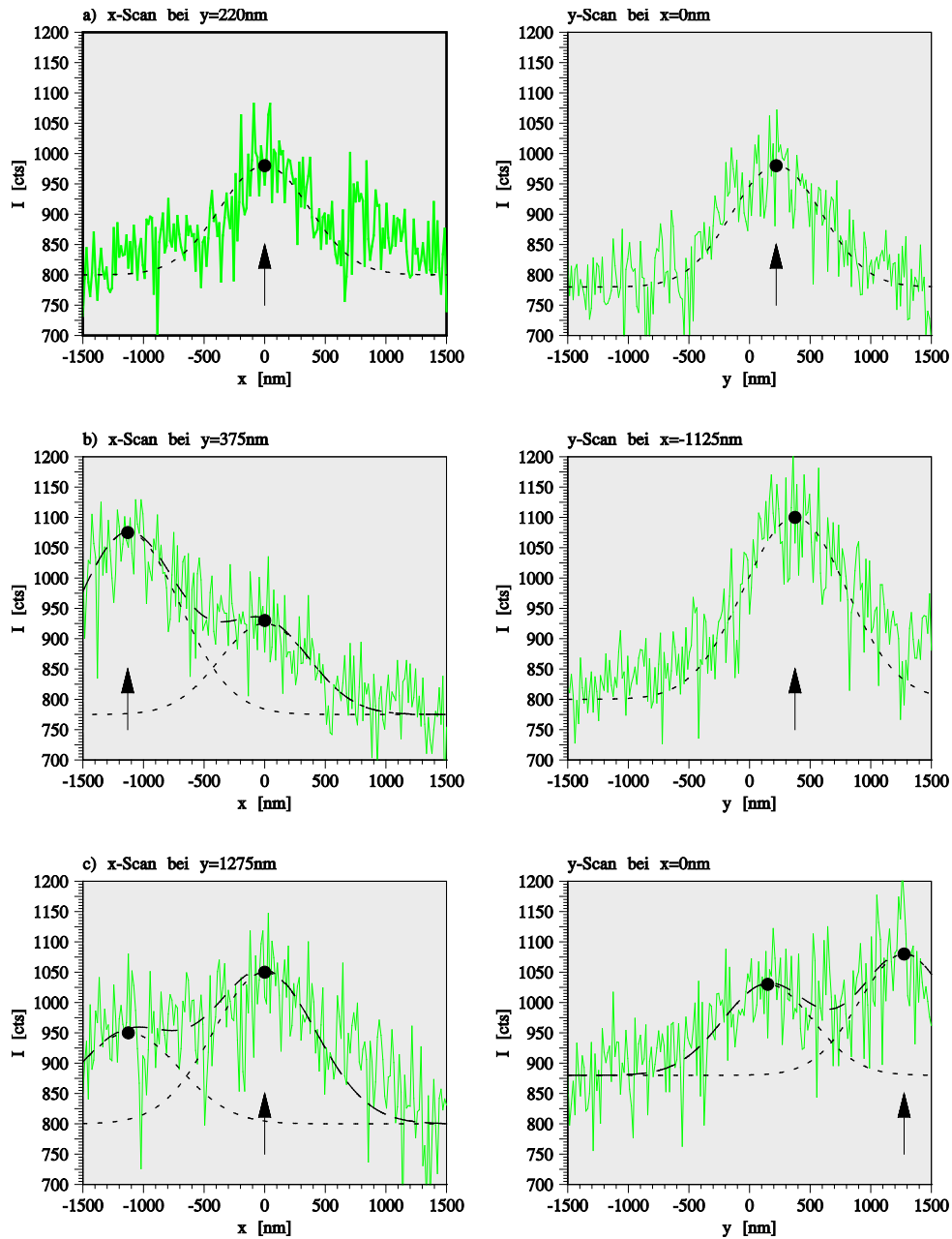


Abb. 4.4: Ph-T-FC in PMMA auf Suprasil (s.c.-Film,  $c_{F/P} = 0.044 \text{ mol/l}$ ,  $d = 20 \mu\text{m}$ ),  $E \rightarrow C$ -Schalten an drei verschiedenen Stellen; Transmissions-Linienscans (—,  $\lambda_m = 568.2 \text{ nm}$ ,  $I_m = 10 \text{ nW}$ ,  $t_m = 1 \text{ s}$ ) in x- und y-Richtung über die geschalteten Stellen aufgenommen nach dem jeweiligen Schaltvorgang ( $\lambda_{CE} = 568.2 \text{ nm}$ ,  $I_{CE} = 100 \text{ nW}$ ,  $t_b = 3 \text{ min}$ ); Pfeile : Position der aktuell geschalteten Stelle; --- : Gausskurven zur Anpassung der gemessenen Transmission in den geschalteten Bereichen; — — : Summe der Anpasskurven (abzüglich einmal Untergrund); Punkte : Maxima der Anpasskurven.

In Tab. 4.2 sind die Transmission an der gerade geschalteten Stelle und die Transmissionen der benachbarten Stellen aus den Anpasskurven aus Abb. 4.4 eingetragen. Die Transmission der einzelnen geschalteten Bereiche wurde in erster Näherung durch Gausskurven modelliert und ebenfalls in die Bilder eingezeichnet. Die Beschreibung durch Gausskurven stimmt qualitativ mit den Ergebnissen der Mehrfach-Multipol-Rechnungen (MMP) von Novotny und Pohl zur Modellierung der Verteilung des elektromagnetischen Feldes vor einer Apertur-SNOM-Spitze überein [134].

Die SNOM-Scans in x- und y-Richtung aus Abb. 4.4 a) und der y-Scan aus Abb. 4.4 b) entsprechen denen aus Abb. 4.2.

Die Schulter bei  $x = 0nm$  im x-Scan von Abb. 4.4 b) wird durch den bereits geschalteten Bereich a) verursacht. Die Verschiebung der beiden Bestrahlpositionen a) und b) um  $\Delta y = 155nm$  gegeneinander führt zu der niedrigeren Intensität bei  $x = 0nm$ .

Ebenso sieht man den Einfluss von Bereich a) im y-Scan von Abb. 4.4 c) in Form des zweiten Maximums bei  $y = 200nm$ . Die Verbreiterung der linken Flanke im x-Scan von Abb. 4.4 c) wird durch den Ausläufer der Transmission des Bereichs b) verursacht. Obwohl das Zentrum von b) bei  $y = 375nm$  liegt, erstreckt sich der geschaltete Bereich bis  $y = 1500nm$  wie im y-Scan von Abb. 4.4 b) erkennbar ist, und beeinflusst damit den x-Scan von Abb. 4.4 c).

Trotz des Übersprechens zwischen den drei geschalteten Bereichen können die Lagen der Bestrahlungszentren aus den SNOM-Scans bestimmt werden.

#### 4.1.4 Schalten und Detektion zweidimensionaler Muster

Als abschließendes Experiment wurde eine **zweidimensionale Struktur** in einen fulgidhaltigen Polymerfilm geschrieben und flächig detektiert. Als Probe wurde ein  $d = 8\mu m$  dicker Spin-coating-Film von **Ph-T-F<sub>C</sub>** in **PS** auf ein Suprasil-Substrat aufgebracht. Das Muster, ein Kreuz entlang der Koordinatenachsen, wurde durch zweimaliges Abrastern der Achsen mit einer Anregungsleistung von  $I_{CE} = 1mW$  und einer Verweilzeit von  $t_b = 100ms$  pro Messpunkt bei einer Wellenlänge  $\lambda_{CE} = 514.5nm$  in die Probe eingeschrieben.

Anschließend wurde die Probenoberfläche mit der selben Wellenlänge bei  $I_m = 1\mu W$  Anregungsleistung und einer Messzeit von  $t_m = 5ms$  pro Punkt im SNOM gescannt. Abb. 4.5 zeigt die Probentopographie als 3D-Ansicht. Die Transmission im SNOM ist als Falschfarbeninformation im 3D-Bild kodiert. Die Grafiken zu beiden Seiten des 3D-Bildes geben die jeweils längs einer Achse gemittelte Transmission der Probe wieder. Die Breiten der Linien betragen  $FWHM = 600nm$ . Aus den gemittelten Transmissionsprofilen ergibt sich der **Bildkontrast** zwischen dem eingeschriebenen Muster und der Umgebung zu  $\Gamma = \Gamma_{abs} = 0.08$ .



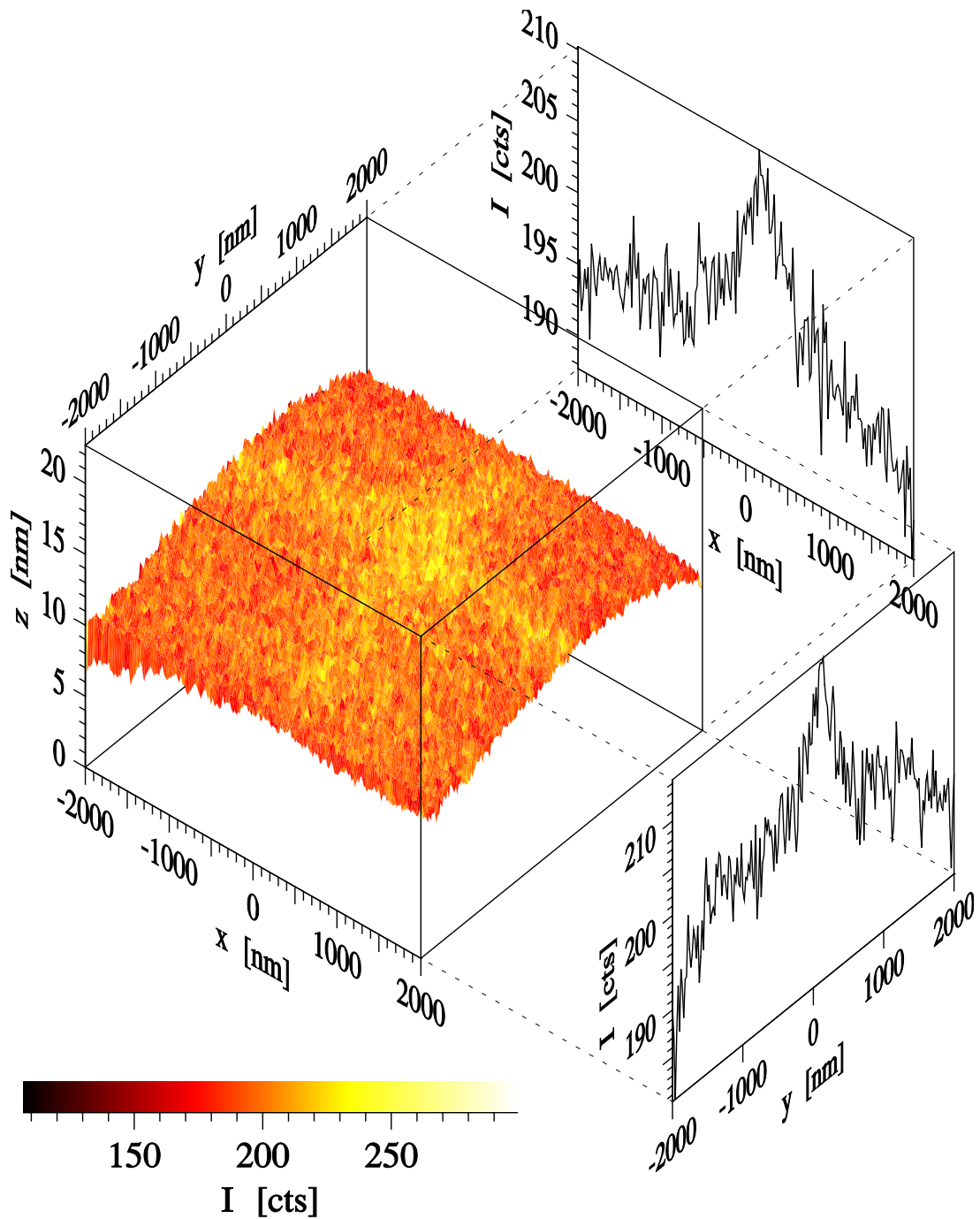


Abb. 4.5: Ph-T-FC in PS auf Suprasil (s.c.-Film,  $c_{F/P} = 0.21 \text{ mol/l}$ ,  $d = 8 \mu\text{m}$ ), Detektion eines zweidimensionalen geschalteten Musters; ( $\lambda_m = \lambda_{CE} = 514.5 \text{ nm}$ ,  $I_m = 1 \mu\text{W}$ ,  $t_m = 5 \text{ ms}$ ,  $I_{CE} = 1 \text{ mW}$ ,  $t_b = 2 \cdot 100 \text{ ms/Punkt}$ ); 3D-AFM-Bild mit Transmissions-SNOM in Falschfarbendarstellung; die herausgezeichneten Kurven sind in x- bzw. y-Richtung gemittelte Transmissions-Profile.

## 4.2 Fluoreszenzdetektiertes Schalten in dünnen Polymerfilmen

### 4.2.1 Grundlagen

Fluoreszenzmessungen stellen gegenüber Absorptionsmessungen eine deutlich empfindlichere Methode bei der Detektion schwacher Signalhübe ( $s$ ;  $|s| \ll 1$ ) dar, da Anregung und Nachweis **spektral getrennt** sind. Zur Veranschaulichung betrachtet man in einem idealen Messsystem nur das Photonenrauschen. Im Fall der Absorptionsmessung ist das Rauschen im Wesentlichen durch die sehr viel höhere Intensität des Anregungssignals (in Gleichung 20 auf 1 normiert) bestimmt. Gleichung 21 beschreibt dagegen das **Signal-Rauschverhältnis** bei der Fluoreszenzmessungen.

$$\frac{S}{N} = \frac{s}{\sqrt{1+s}} \quad (20)$$

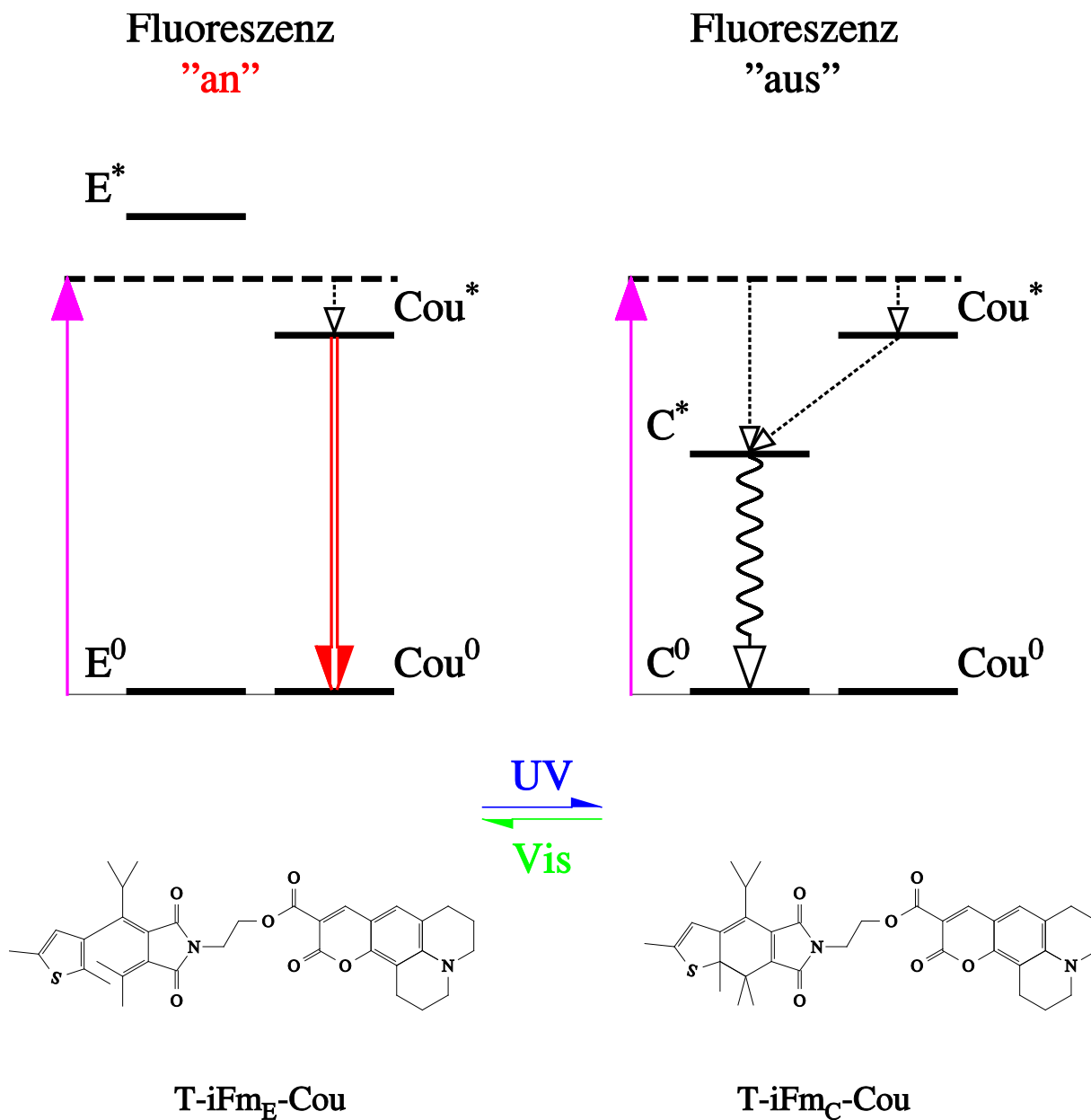
$$\frac{S}{N} = \frac{s}{\sqrt{s}} \quad (21)$$

Fulgide selbst zeigen bei Raumtemperatur jedoch keine nennenswerte Fluoreszenz [244]. Daher wurde ein kovalent verknüpftes Molekülsystem **T-iFm-Cou** bestehend aus dem fulgidartigen Schaltteil, Thiophen-Isopropyl-Fulgimid **T-iFm**, und dem Chromophor Coumarin, **Coumarin**, das eine hohe Fluoreszenzquantenausbeute besitzt, synthetisiert [277]. In diesem System bleiben die photochromen Eigenschaften des Fulgimids erhalten. Das zugrunde liegende Modell ist in Abb. 4.6 im Energieschema dargestellt.

Das **Coumarin** als Chromophor wurde gewählt, da sein tiefster angeregter Zustand zwischen den tiefsten Anregungszuständen von E- und C-Isomer des Fulgimidteils zu liegen kommt. Nach erfolgter Anregung relaxiert das Gesamtmolekül im Falle des C-Isomers in den Fulgimidanregungszustand  $C^*$ , aus dem heraus eine strahlungslose Relaxation in den Grundzustand erfolgt. Im Falle des E-Isomers stellt der angeregte Zustand des Coumarins  $Cou^*$  den tiefsten angeregten Zustand im Gesamtmolekül dar, welcher unter Emission eines Fluoreszenzphotons zerfällt. Die Fluoreszenzintensität einer **T-iFm-Cou**-Probe stellt also ein Maß für die Konzentration des E-Isomers in der Probe dar.

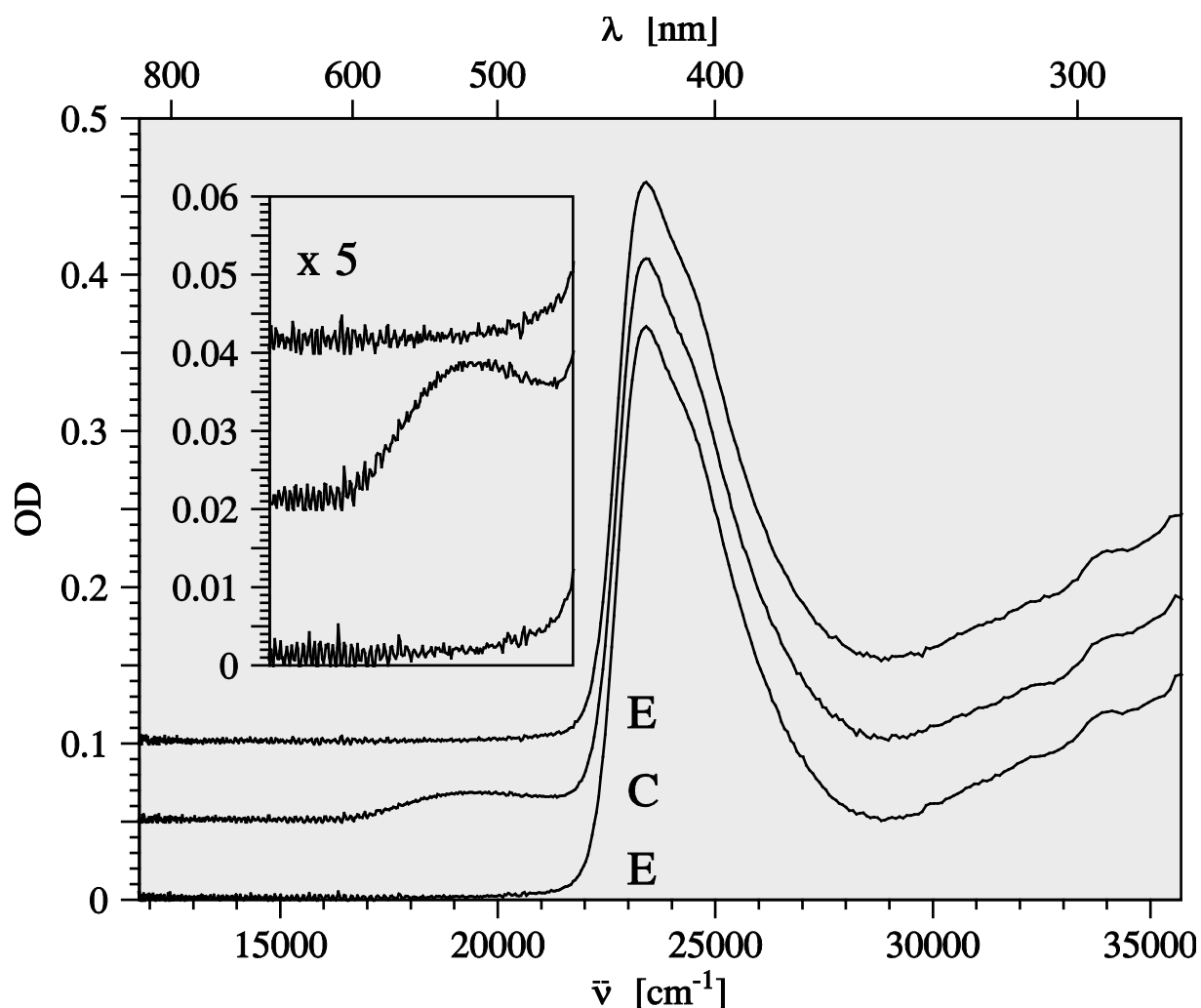
### 4.2.2 Probenpräparation und Charakterisierung

**T-iFm<sub>E</sub>-Cou** und **PMMA** in einem Verhältnis  $c_{F/P} = 0.13 \text{ mol/l}$  wurden in Toluol gelöst (1%vol.). Der Ansatz wurde 24h bei Zimmertemperatur gerührt, um eine vollständige Lösung des Polymers zu gewährleisten. In **spin-coating**-Technik wurden dann auf ein 0.2mm dickes Suprasilsubstrat Filme mit einer typischen Dicke  $d = 70 \text{ nm}$  aufgebracht. Die Filmdicken wurden durch Profilometrie (Sloan Dektak II) und unabhängig davon auch durch Absorptionsmessungen bestimmt (vgl. Abschnitt 3.5.1).



**Abb. 4.6:** Modell zu den Energieniveaus der Isomere des verknüpften Fulgimids **T-iFm-Cou**.  $\rightarrow$  Absorption,  $\Rightarrow$  Fluoreszenz,  $\rightsquigarrow$  Strahlungslose Relaxation,  $-\rightarrow$  intramolekulare Relaxation

## Absorptionsspektren



**Abb. 4.7:** T-iFm-Cou in Toluol ( $c_{F/T} = 7.6 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ ), Absorptionsspektren; E-Isomer, C-Isomer nach  $E \rightarrow C$ -Schalten und E-Isomer nach  $C \rightarrow E$ -Rückschalten (von unten nach oben, Spektren jeweils um  $0.05 OD$  gegeneinander verschoben); Einsatz: Bereich der charakteristischen C-Bande des Fulgids (in y-Richtung um Faktor 5 vergrößert).

Die **Absorptionsspektren** des E- und C-Isomers von **T-iFm-Cou** in Toluol sind in Abb.4.7 dargestellt. Die Spektren beider Isomere werden dominiert von der hohen Absorptionsbande des Coumarin-Chromophors mit Maximum bei  $\lambda = 437 \text{ nm}$ .

Im Spektrum des C-Isomers von **T-iFm-Cou** tritt die charakteristische C-Bande des Fulgids als schwache Absorptionsbande mit Maximum bei  $\lambda = 525 \text{ nm}$  auf. Das C-Isomer wurde durch Verfärben des E-Isomers in der Lösung gewonnen (UV-Anregung

mit Quecksilber-Hochdrucklampe HBO,  $I/A = 0.3\text{mW}/\text{cm}^2$ ,  $t_b = 76\text{min}$ ), da als Ausgangssubstanz nur das E-Isomer des verknüpften Moleküls zur Verfügung stand.

Die Probe ließ sich nach dem Verfärben **vollständig** zum E-Isomer zurückschalten ( $\lambda_{CE} = 532\text{nm}$ ,  $I/A = 80\text{mW}/\text{cm}^2$ ,  $t_b = 150\text{s}$ ; oberes Absorptionsspektrum E in Abb. 4.7). In den Spektren des E-Isomers tritt die Absorptionsbande des Coumarins unverändert auf, die charakteristische C-Bande des Fulgids fehlt hingegen.

#### Fluoreszenz- und Anregungsspektren von T-iFm<sub>E</sub>-Cou

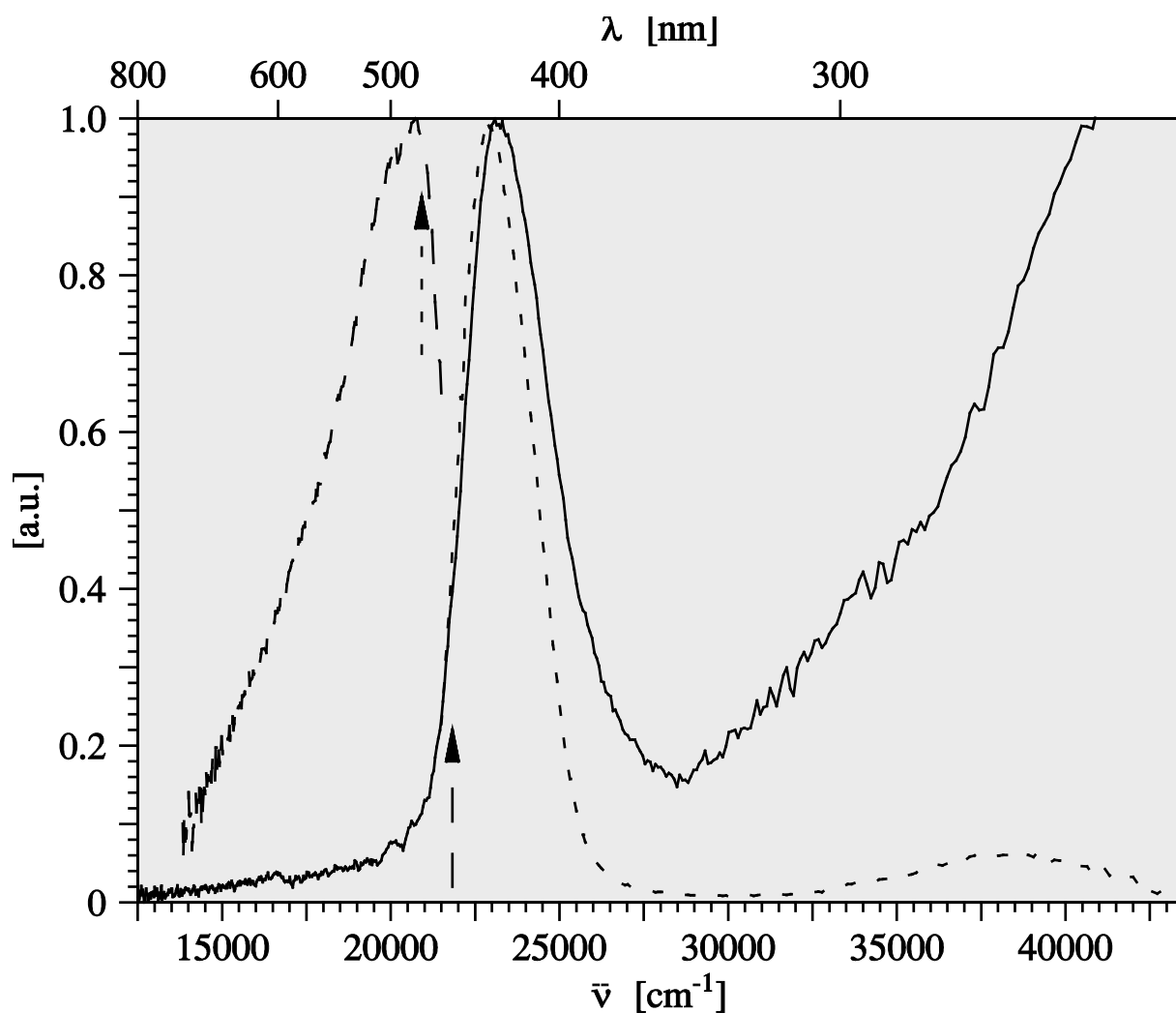


Abb. 4.8: T-iFm<sub>E</sub>-Cou in PMMA auf Suprasil (s.c.-Film,  $c_{F/P} = 0.13\text{mol}/\text{l}$ ,  $d = 70\text{nm}$ ); Absorptionsspektrum (—), Anregungsspektrum ( $\lambda_{fl} = 478\text{nm}$ , - - -) und Fluoreszenzspektrum ( $\lambda_{ex} = 457.9\text{nm}$ , — · —), Spektren normiert auf 1.

Abb. 4.8 zeigt das Fluoreszenzspektrum, das zugehörige Anregungsspektrum und das Absorptionsspektrum eines  $d = 70nm$  dicken spin-coating-Films aus **T-iFm<sub>E</sub>-Cou** in **PMMA** auf Suprasil. Das **Anregungsspektrum** und das **Fluoreszenzspektrum** des Gesamtmoleküls im E-Isomer entsprechen denen des Coumarins [278]. Das Fluoreszenzspektrum besteht aus einer breiten Fluoreszenzbande mit Maximum bei  $\lambda = 478nm$  und einer Schulter in der niederenergetischen Flanke. Das Anregungsspektrum besitzt eine unstrukturierte Bande mit Maximum bei  $\lambda = 436nm$  und eine zweite deutlich schwächer ausgeprägte Bande bei  $\lambda = 260nm$ . Das **Absorptionsspektrum** entspricht qualitativ dem Anregungsspektrum. Unterhalb einer Wellenlänge von  $\lambda = 300nm$  steigt die Absorption der Probe stark an. Ab hier dominiert die einsetzende Absorption des Trägerpolymers.

### Geschaltete Fluoreszenz

Zur Bestimmung des beim optischen Schalten erreichbaren **Fluoreszenzkontrasts** wurde ein Ansatz von **T-iFm<sub>E</sub>-Cou** in **CH<sub>2</sub> Cl<sub>2</sub>** im Fernfeld über einen Zeitraum von insgesamt zwei Stunden zunächst mit UV-Licht ( $\lambda_{EC} = 350.7nm$ ,  $I/A = 200\mu W/cm^2$ ) zum C-Isomer geschaltet, dann mit sichtbarem Licht (Vis,  $\lambda_{CE} = 514.5nm$ ,  $I/A = 200\mu W/cm^2$ ) zurück zum E-Isomer und zuletzt wieder mit UV-Licht zum C-Isomer. Dazwischen wurden zu verschiedenen Zeiten **Fluoreszenzspektren** der Probe gemessen. Die maximalen Intensitäten  $I_{fl}$  der einzelnen Fluoreszenzspektren bei  $\lambda_{fl} = 478nm$  sind in Abb. 4.9 gegen die Bestrahlzeit aufgetragen. Die Fluoreszenzintensität sinkt beim C-Isomer bei maximaler Verfärbung im Vergleich zum E-Isomer auf etwa 10% des ursprünglichen Wertes ab. Es lässt sich also in Lösung ein Fluoreszenzkontrast  $\Gamma_{fl;E} = 0.9$  erzielen. Dies ist konsistent mit dem maximal erreichbaren Anteil an C-Isomer beim Verfärben von **T-iFm<sub>E</sub>-Cou** in Lösung.

### 4.2.3 Fluoreszenzdetektiertes reversibles lokales Schalten

Im SNOM wurde ein  $d = 70nm$  dicker spin-coating-Film von **T-iFm<sub>E</sub>-Cou** in **PMMA** lokal geschaltet (zur Herstellung vgl. Abschnitt 3.5.1). Für das Experiment wurden im Gegensatz zu den Experimenten an **Ph-T-F** in **PMMA** zum Auslesen des Isomerzustands eine von den Schaltwellenlängen  $\lambda_{EC}$  und  $\lambda_{CE}$  unterschiedliche Laserwellenlänge  $\lambda_{ex}$  verwendet.

#### Ablauf

Ausgehend vom E-Isomer des **T-iFm-Cou** wurde die Probe lokal bei  $x = 200nm$  mit UV-Licht ( $\lambda_{EC} = 356.4nm$ ,  $I_{EC} = 20\mu W$ ,  $t_b = 13s$ ) durch die SNOM-Spitze verfärbt. Anschließend wurde die selbe Stelle durch die SNOM-Spitze mit sichtbarem Licht ( $\lambda_{CE} = 514.5nm$ ,  $I_{CE} = 160\mu W$ ,  $t_b = 10s$ ) wieder ausgebleicht. Zur Detektion des

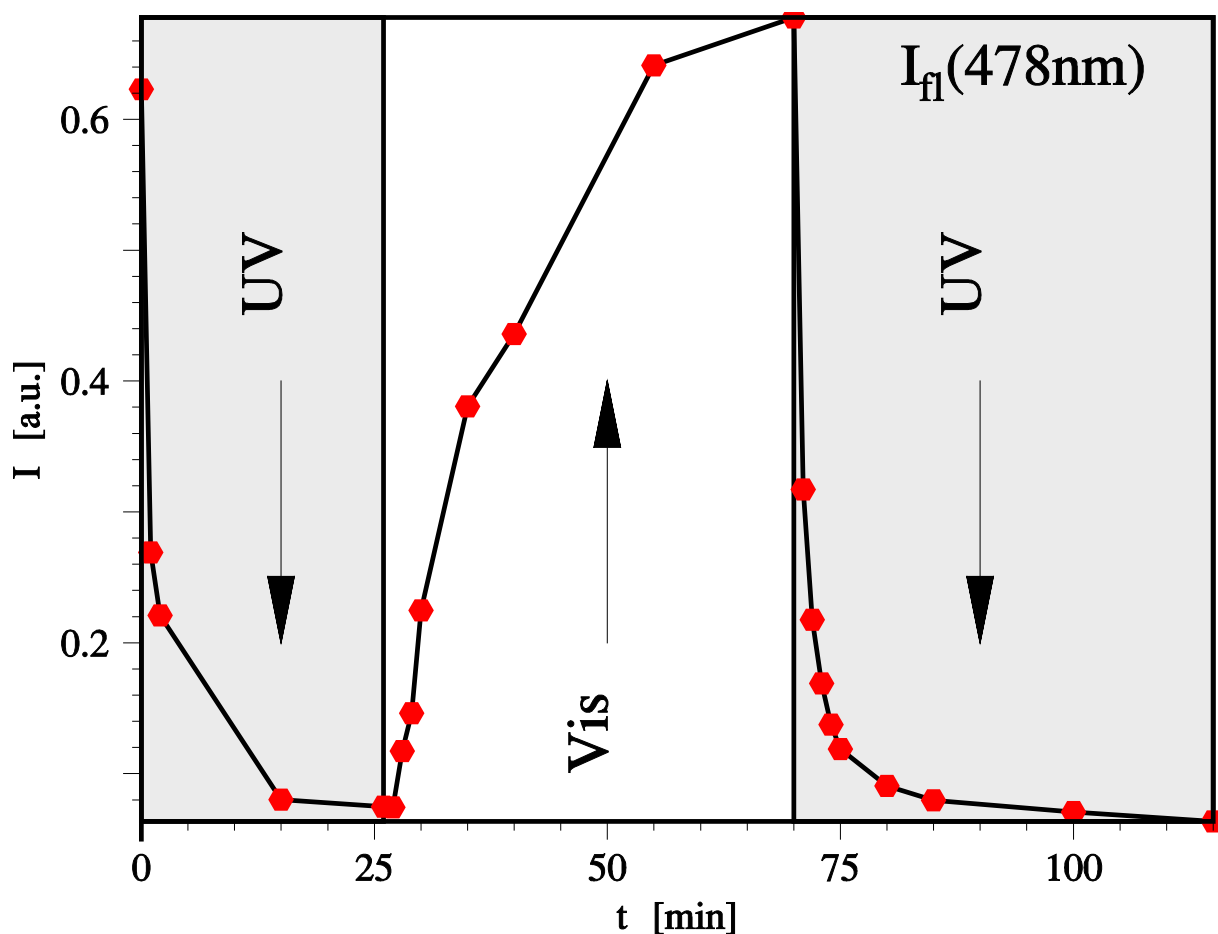
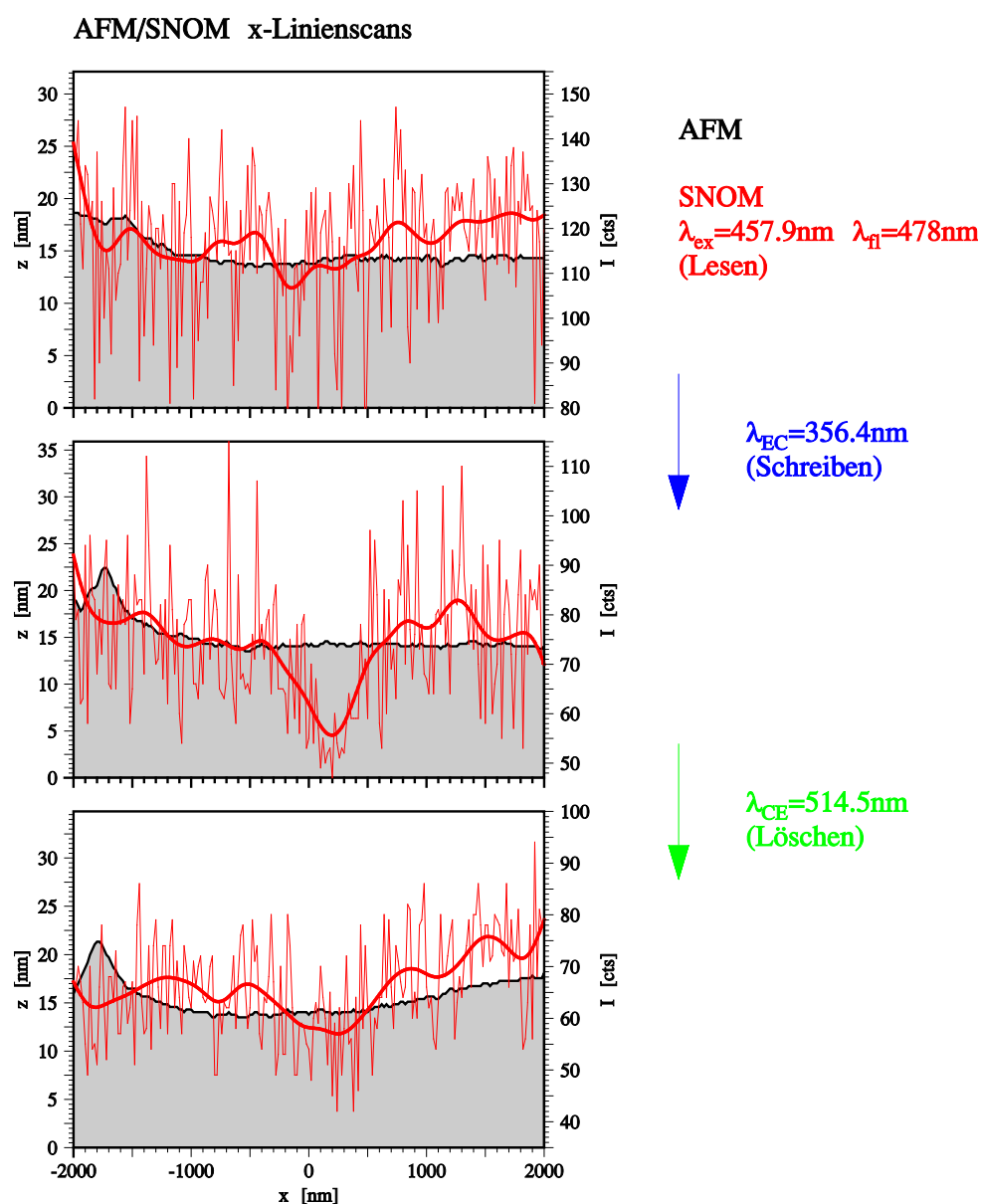


Abb. 4.9: T-iFmE-Cou in  $\text{CH}_2 \text{Cl}_2$  ( $c_{F/C} = 6 \cdot 10^{-6} \text{mol/l}$ ,  $d_{\text{Küvette}} = 1 \text{cm}$ ), Verlauf des Fluoreszenz-Maximums beim Schalten gegen Bestrahlzeit; Anregung  $\lambda_{ex} = 457.9 \text{nm}$ ,  $I/A = 1 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ , Detektion bei  $\lambda_{fl} = 478 \text{nm}$ ;  $E \rightarrow C$ -Verfärben:  $\lambda_{EC} = 350.7 \text{nm}$ ,  $I/A = 200 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ ;  $C \rightarrow E$ -Ausbleichen:  $\lambda_{CE} = 514.5 \text{nm}$ ,  $I/A = 200 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ .

jeweiligen Schaltzustands wurden im SNOM Linienscans entlang der x-Achse gemessen. Die Anregungswellenlänge betrug dabei  $\lambda_{ex} = 457.9 \text{nm}$  ( $I_{ex} = 40 \mu\text{W}$ ,  $t_m = 500 \text{ms}$ ), detektiert wurde die lokale Fluoreszenz bei  $\lambda_{fl} = 478 \text{nm}$ .

### Messergebnis

Abb. 4.10 zeigt x-Linienscans über die Probe vor, nach  $E \rightarrow C$  und nach  $C \rightarrow E$  Schalten. Anhand der gemittelten Fluoreszenzkurven sieht man, dass die Fluoreszenz der unbestrahlten Probe (Abb. 4.10 oben) über den gesamten Linienscan um ca. 10% schwankt. Die Fluoreszenzintensität im mittleren Bild ist an der lokal verfärbten Stelle mit  $I_{fl}(x = 200 \text{nm}) = 51 \text{cts}$  um 34% niedriger als in der Umgebung mit  $I_{fl}(\text{Umgebung}) = 77 \text{cts}$ . Der Bildkontrast im SNOM beträgt also  $\Gamma = \Gamma_{fl} = 0.34$  und tritt als **reiner**



**Abb. 4.10:** T-iFm<sub>E</sub>-Cou im PMMA auf Suprasil (s.c.-Film,  $c_{F/P} = 0.13mol/l$ ,  $d = 70nm$ ), Fluoreszenz beim reversiblen lokalen Schalten durch die SNOM-Spitze, 3 Linienscans über die selbe Stelle; Oben: ursprüngliche Probe; Mitte: nach  $E \rightarrow C$ -Schalten bei  $x = 200nm$  (Schreiben  $\lambda_{EC} = 356.4nm$ ,  $I_{EC} = 20\mu W$ ,  $t_b = 13s$ ), Unten: nach  $C \rightarrow E$ -Schalten bei  $x = 200nm$  (Löschen  $\lambda_{CE} = 514.5nm$ ,  $I_{CE} = 160\mu W$ ,  $t_b = 10s$ ); Anregung:  $\lambda_{ex} = 457.9nm$ ,  $I_{ex} = 40\mu W$ , Detektion (Lesen):  $\lambda_{fl} = 478nm$ ,  $t_m = 500ms$ ; AFM (grau unterlegt), SNOM Fluoreszenz-Messdaten (—) und gemittelte Kurven (—).



**Fluoreszenzkontrast** auf. Der Effekt liegt niedriger als nach dem Schaltexperiment in Lösung erwartet, aber doch signifikant über dem Rauschen des Messsignals. Die Breite des geschalteten Bereichs oder um in Worten der Informationstechnologie zu sprechen des „geschriebenen Bits“ beträgt  $FWHM = 500nm$ . Nach dem Rückschalten zum E-Isomer bzw. „Löschen des Bits“ steigt die Fluoreszenz relativ zur Umgebung wieder auf ihr ursprüngliches Maß an.

Es konnte somit gezeigt werden, dass sich **T-iFm<sub>E</sub>-Cou** in einem  $d = 70nm$  dünnen **PMMA**-Film reversibel mit einer Punktbreite  $FWHM = 450nm$  vom E- zum C-Isomer und wieder zurück zum E-Isomer schalten lässt.

Vergleicht man die drei Linienscans hinsichtlich ihrer absoluten Intensitäten, so sieht man, dass die Fluoreszenz der Umgebung im Lauf des Experiments von  $I_{fl}(Umgebung) = 117cts$  über  $I_{fl}(Umgebung) = 77cts$  auf  $I_{fl}(Umgebung) = 66cts$  im letzten Scan abnimmt. Aus diesem Grund wurden weitere Messungen zur verwendeten Substanz **T-iFm<sub>E</sub>-Cou** durchgeführt.

#### 4.2.4 Photochemische Stabilität des angeknüpften Coumarin-Chromophors

Der Coumarin-Farbstoff ist empfindlich auf die Anregungsintensität. Bei hohen Anregungsleistungen  $I_{ex}$  wird eine **irreversible** photochemische Reaktion induziert und der Farbstoff inaktiviert. Dies führt ebenfalls zum Abfall der Fluoreszenz der Probe, der jedoch in diesem Fall irreversibel ist. Die gemessene  $1/e$ -Lebensdauer bei  $\lambda_{ex} = 457.9nm$  und einer Anregungsleistung von  $I/A = 70W/cm^2$  beträgt  $\tau_{bl} = 27.5s$ . Diese Daten wurden aus einer Messserie von 20 aufeinander folgenden Aufnahmen zu je  $t_m = 5s$  Messzeit und anschließender exponentieller Anpassung einer Bestkurve abgeleitet (Abb. 4.11).

#### Folgerungen

Aus [278] ist die maximale dekadische Extinktion von **T-iFm-Cou** im Bereich der Coumarinabsorption zu  $\epsilon = 48800l/(mol \cdot cm)$  bekannt. Beliebige Wirkungsquerschnitte  $\sigma$  lassen sich damit aus einem Absorptionsspektrum mit Hilfe der Beziehungen

$$\sigma_x(\lambda)[cm^2] = \frac{1000 \cdot \phi_x \cdot \epsilon(\lambda) \left[ \frac{l}{mol \cdot cm} \right]}{N_A} \quad (22)$$

$$\epsilon(\lambda) = \frac{OD(\lambda)}{OD(\lambda_0)} \cdot \epsilon(\lambda_0) \quad (23)$$

berechnen, wobei  $OD$  die Optische Dichte,  $\phi$  die Quantenausbeute,  $N_A$  die Avogadrozahl und  $x$  die betrachtete Reaktion beschreiben. Man erhält somit mit Hilfe des Absorptionsspektrums in Abb. 4.8  $\sigma_{abs}(457.9nm) = 3.2 \cdot 10^{-17} cm^2$ . Bei Annahme einer

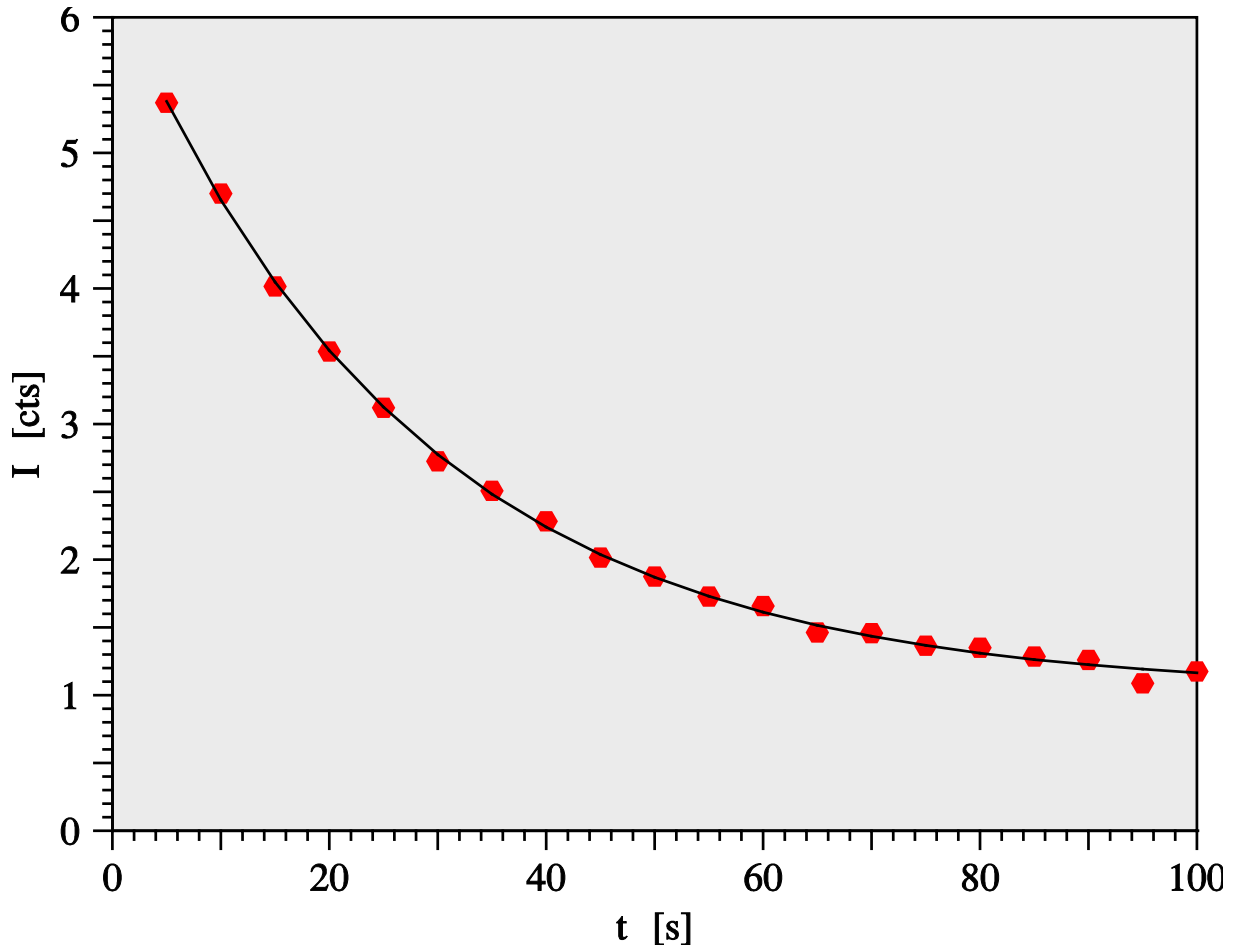


Abb. 4.11: **T-iFmE-Cou** im **PMMA** auf Suprasil (s.c.-Film,  $c_{F/P} = 2.2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ ), Fluoreszenzintensität im Wellenlängenfenster (Bandpassfilter  $\lambda_{fl} = 490 \pm 10 \text{ nm}$ ) gegen Bestrahlungsdauer  $t$ ; Photochemische Inaktivierung des Coumarin-Chromophors bei intensiver Laseranregung ( $\lambda_{ex} = 457.9 \text{ nm}$ ,  $I/A = 70 \text{ W/cm}^2$ ).

Fluoreszenzquantenausbeute  $\phi_{fl} = 1$  [278] entspricht dieser Wert gleichzeitig dem Wirkungsquerschnitt der Fluoreszenz  $\sigma_{fl}(457.9 \text{ nm})$ .

Die Lebensdauer des Coumarins entspricht bei einem Fluoreszenzwirkungsquerschnitt  $\sigma_{fl}(457.9 \text{ nm}) = 3.2 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$  und einer Photonenenergie von  $E_{Ph}(457.9 \text{ nm}) = 4.3 \cdot 10^{-19} \text{ J}$  also etwa  $n = \frac{\sigma_{fl} \cdot I/A \cdot \tau_{bl}}{E_{Ph}} = 1.4 \cdot 10^5$  emittierten Fluoreszenzphotonen bis zur  $1/e$ -Wahrscheinlichkeit der Zerstörung des Moleküls. Das detektierte Fluoreszenzsignal ist also zu dem Zeitpunkt auf  $1/e$  seines ursprünglichen Wertes abgesunken.

Für den Einsatz von **T-iFm-Cou** als Speicher, der ja auch eine gewisse „Lebensdauer“ des Speichermediums voraussetzt, bedeutet dies, dass die Anregungsleistung je Molekül zum Auslesen so gering wie möglich zu halten ist. Dies lässt sich durch Verwendung emp-

findlicherer Detektionssysteme mit hoher räumlicher und spektraler Lichtsammelleffizienz, hoher Fulgidkonzentration in der Probe und niedrigen Anregungsintensitäten erreichen. Allerdings stehen diese Maßnahmen im Gegensatz zur erwünschten Miniaturisierung, die letztlich auf die Verwendung einzelner bzw. weniger Moleküle als Speicherzelle abzielt. Darüber hinaus kann die Anregungsintensität nicht beliebig reduziert werden, da für ein akzeptables Signal-Rausch-Verhältnis ein gewisser Signalpegel nötig ist. Die zur Detektion des Schaltens nötige Anregungsintensität ergibt sich aus der Zahl der Moleküle im Anregungsvolumen und der Detektionsempfindlichkeit.

### Irreversibles lokales Ausbleichen

Aufgrund der begrenzten photochemischen Stabilität des Gesamtmoleküls kommt es bei hohen Anregungsleistungen, wie sie im SNOM vorkommen, und langen Bestrahlzeiten an einer Stelle zu einem irreversiblen Abfall der Fluoreszenz. Dieser Effekt kann dazu genutzt werden, um **permanente Löcher** in die fluoreszierende Probe zu brennen. Da dieser Effekt nicht auf dem Übergang zwischen Isomeren beruht, kann im Zusammenhang mit diesem Experiment nicht von „Schalten“ gesprochen werden. Statt dessen wird von „Brennen“ in Anlehnung an das Brennen einer CD-ROM geredet. Bei geringer Anregungsintensität lassen sich diese irreversibel gebrannten Bereiche dann auslesen.

Abb. 4.12 zeigt das Ergebnis des zugehörigen Experiments. Ein dünner fluoreszierender spin-coating-Film aus **T-iFm<sub>E</sub>-Cou** im **PMMA** auf Suprasil ( $c_{F/P} = 0.13 \text{ mol/l}$ ,  $d = 70 \text{ nm}$ ) wurde als Probe verwendet. Die Daten der Probe entsprechen der aus Abb. 4.10. Für die ersten beiden Fluoreszenzmessung a) in Abb. 4.12 wurde die Anregungsleistung auf  $I_{ex} = 10 \mu\text{W}$  reduziert und die Messzeit pro Punkt auf  $t_m = 1 \text{ s}$  erhöht, um die Beeinflussung der Probe durch die Messung so gering wie möglich zu halten. Die beiden Aufnahmen zeigen die Fluoreszenz der ursprünglichen Probe in SNOM-Linienscans entlang der x- und y-Achse. Die Fluoreszenz beträgt im Mittel  $\overline{I_{fl}} = 20 \text{ cts}$  und ist gleichmäßig über den Scanbereich von  $\Delta x, y = 4 \mu\text{m}$ .

Zwischen den beiden oberen Linienscans a) und den beiden unteren Linienscans b) in Abb. 4.12 wurde die Probe bei  $(x_b/y_b) = (200 \text{ nm}/300 \text{ nm})$  für  $t_b = 20 \text{ s}$  mit Licht der Anregungswellenlänge  $\lambda_b = \lambda_{ex} = 457.9 \text{ nm}$  bei einer Anregungsintensität  $I_b = 100 \mu\text{W}$  bestrahlt.

Da das Messsignal in Abb. a) stark verrauscht war, wurde in den Linienscans b) die Anregungsleistung um den Faktor 5 erhöht. Die gemessene Intensität wurde zur Auftragung mit dem Faktor 0.2 skaliert. In den SNOM-Linienscans b) ist die Fluoreszenz im bestrahlten Bereich um 40% auf  $I_{fl}(x_b, y_b) = 11 \text{ cts}$  abgesunken. Der Durchmesser des in die Fluoreszenz gebrannten Bereichs beträgt  $FWHM = 800 \text{ nm}$ . Die Fluoreszenzintensität in der Umgebung beträgt  $\overline{I_{fl}} = 19 \text{ cts}$ .

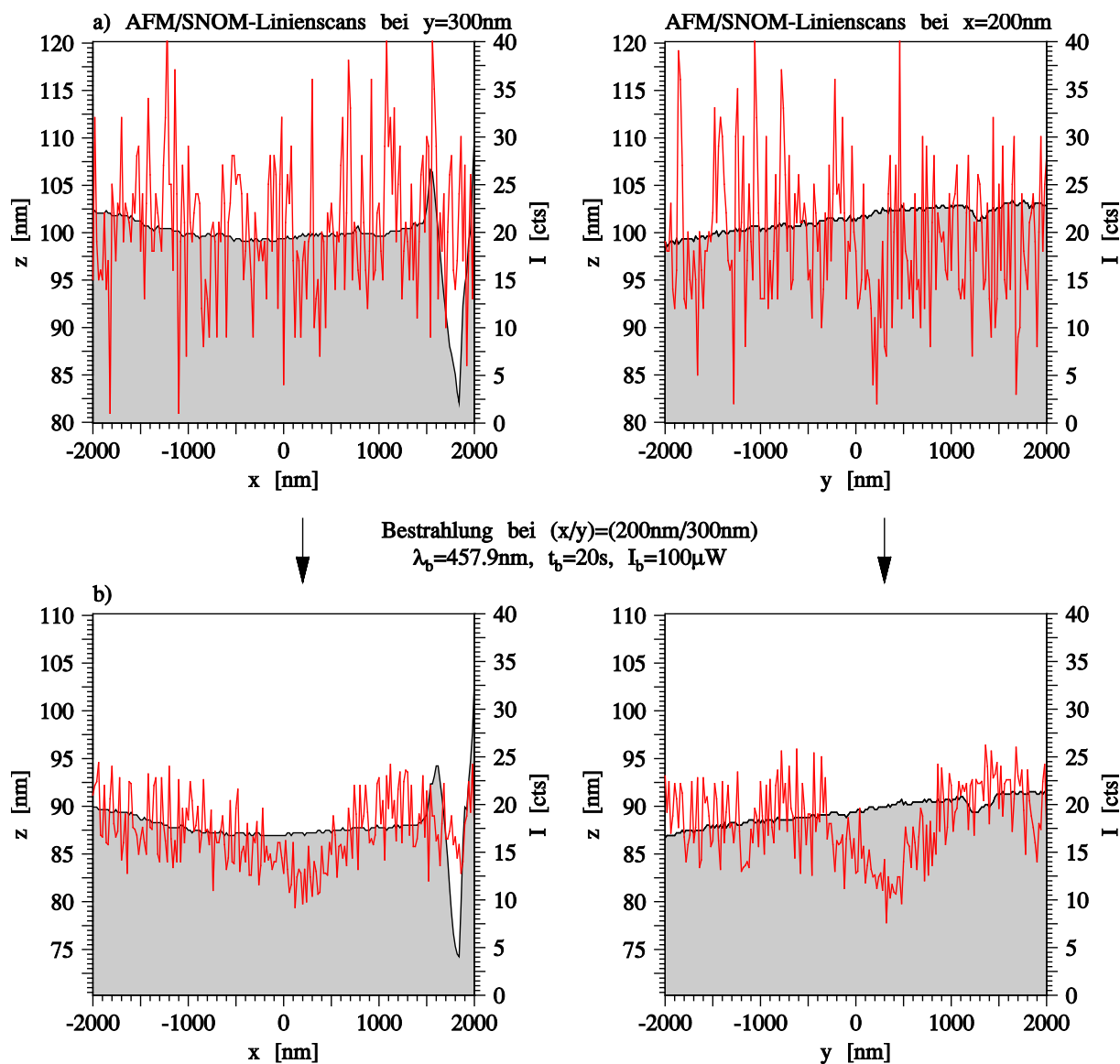
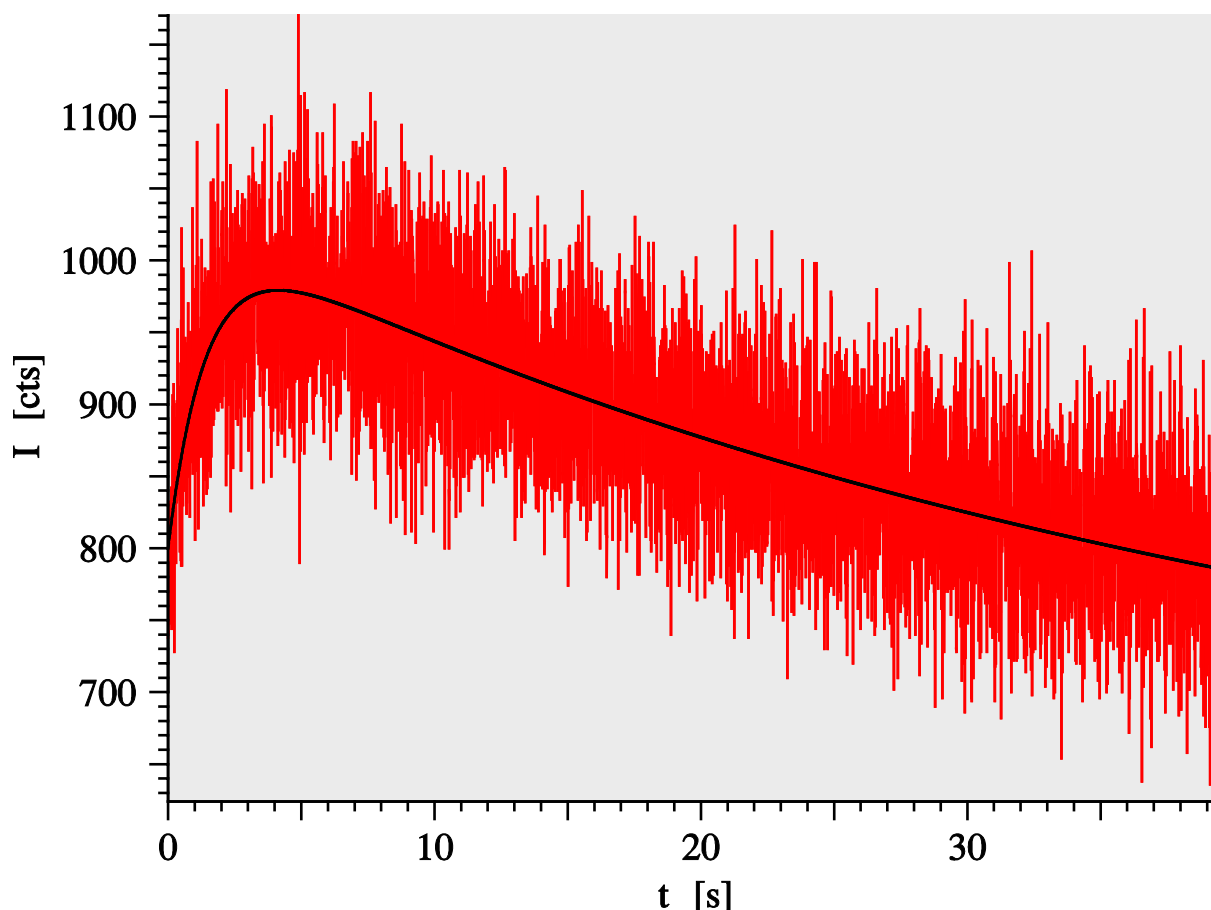


Abb. 4.12: T-iFm<sub>E</sub>-Cou im PMMA auf Suprasil (s.c.-Film,  $c_{F/P} = 0.13\text{mol}/l$ ,  $d = 70\text{nm}$ ), Fluoreszenz-Linienscans parallel zu den Koordinatenachsen ( $\lambda_{ex} = 457.9\text{nm}$ ,  $I_{ex} = 10\mu\text{W}$ ,  $\lambda_{fl} = 478\text{nm}$ ,  $t_m = 1\text{s}$ ); zwischen den oberen und den unteren Aufnahmen wurde die Probe bei  $(x/y) = (200\text{nm}/300\text{nm})$  mit der Anregungswellenlänge ( $\lambda = 457.9\text{nm}$ ,  $I_b = 100\mu\text{W}$ ,  $t_b = 20\text{s}$ ) bestrahlt; grau unterlegt: Proben topographie im AFM.

#### 4.2.5 Ausleseinstabilität – Einfluss der Abfrage auf den Isomerenzustand



**Abb. 4.13:** T-iFm-Cou im PMMA (verfärbte Folienprobe (C-Isomer),  $c_{F/P} = 10^{-3} \text{ mol/l}$ ,  $d = 20 \mu\text{m}$ ), Fluoreszenzintensität (im Wellenlängenfenster  $\lambda_{fl} = 490 \pm 10 \text{ nm}$ ) gegen Bestrahlungsdauer; Wiederanklingen der Fluoreszenz durch induzierte  $C \rightarrow E$ -Rückreaktion ( $t < 4 \text{ s}$ ) und Abfall der Fluoreszenz durch photochemische Inaktivierung des Farbstoffs ( $t > 4 \text{ s}$ ) als Folge intensiver Laseranregung ( $\lambda_{ex} = 457.9 \text{ nm}$ ,  $I/A = 50 \text{ W/cm}^2$ ); —: biexponentielle Anpasskurve.

Bestrahlt man T-iFm<sub>C</sub>-Cou intensiv mit blauem Licht ( $\lambda_{ex} = 457.9 \text{ nm}$ ), wie es bei der Abfrage des Isomeren-Zustands in den hier beschriebenen Experimenten der Fall ist, so beobachtet man ein Wiederanklingen der Coumarinfluoreszenz, d.h. das  $C \rightarrow E$ -Schalten des Moleküls als Konkurrenzprozess zur strahlungslosen Relaxation der Substanz in den Grundzustand. Diese Veränderung des Isomerenzustands durch die Abfrage des Moleküls wird als **Ausleseinstabilität** bezeichnet.

Zur Bestimmung der Zeitkonstanten dieser unerwünschten  $C \rightarrow E$  Rückreaktion wurde eine dünne **T-iFm<sub>E</sub>-Cou**-haltige **PMMA**-Folie ( $c_{F/P} = 10^{-3} \text{mol/l}$ ,  $d = 0.02 \text{mm}$ ) zunächst mit UV-Licht ( $\lambda_{EC} = 350.7 \text{nm}$ ,  $I/A = 5 \text{mW/cm}^2$ ,  $t_b = 15 \text{min}$ ) maximal verfärbt. Anschließend wurde die Probe mit fokussiertem Laserlicht bei  $457.9 \text{nm}$  und  $I/A = 50 \text{W/cm}^2$  angeregt und über  $t = 40 \text{s}$  die Fluoreszenzintensität in  $t_m = 10 \text{ms}$ -Intervallen gemessen. An die so erhaltene Messkurve kann ein biexponentieller Zeitverlauf angepasst werden (vgl. Abb. 4.13). Es ergeben sich die Zeitkonstanten  $\tau_{an} = 1.4 \text{s}$  und  $\tau_{bl} = 40.7 \text{s}$ . Die Fluoreszenz klingt damit mit einer um einen Faktor 30 schnelleren Zeitkonstante an, als der Farbstoff photochemisch inaktiviert wird.

Es gibt mehrere denkbare Ursachen, die zu dieser Rückreaktion führen können.

- Die Absorptionsbanden des Coumarinteils und des Fulgidteils überlappen spektral, d.h. es erfolgt eine direkte Anregung des Fulgids.
- Die Anregung des **T-iFm-Cou** relaxiert in den niedrigsten angeregten Zustand des Gesamtmoleküls, im Falle des C-Isomers der angeregte Fulgid-Zustand.
- Coumarin-Fluoreszenz der auf Grund des photostationären  $CE$ -Gleichgewichts auch bei maximaler Verfärbung immer vorhandenen oder durch Rückschalten bereits entstandenen **T-iFm<sub>E</sub>-Cou**-Moleküle, die von ihrer spektralen Lage mit der C-Absorptionsbande übereinstimmt, wird von benachbarten Molekülen reabsorbiert.