

5 Messungen an UHV-Aufdampfschichten

Dünne UHV-Aufdampfschichten des reinen Fulgids **Ph-T-F_C** auf Suprasil wurden zur Untersuchung der Schaltbarkeit der **festen Phase** des Fulgids hergestellt. Aufdampfschichten besitzen gegenüber den Polymerfilmen gleicher Dicke eine deutlich höhere Absorption. Im Gegensatz zu makroskopischen Kristallen sind sie genügend transparent, um Messungen in Transmission zu ermöglichen. **T-iFm-Cou** kann auf Grund seiner Größe nicht verdampft werden; das Molekül wird beim Verdampfen thermisch zerstört.

Die Messungen an den **Ph-T-F** UHV-Aufdampfschichten gliedern sich in zwei Teile. Im ersten Teil (Abschnitt 5.1) wurde die **Schichtstruktur** der Proben mit verschiedenen oberflächenabbildenden Methoden untersucht, da nach dem Ausbau aus der Aufdampfkammer keine glatten Schichten mehr vorliegen. Die Schichten zeigen eine intrinsische Struktur mit unterschiedlichen Strukturgrößen.

Im zweiten Teil (Abschnitt 5.2 bis Abschnitt 5.7) folgen Messungen zur **optischen Schaltbarkeit** an ausgewählten Strukturen. Neben Nahfeld-Experimenten werden, wo es zur Charakterisierung der Proben notwendig ist, zusätzlich Messungen im Fernfeld vorgestellt.

5.1 Probentopographie

Die Morphologie der **Ph-T-F**-Schichten wurde in mehreren Schritten mit optischer, Rasterkraft- und Elektronen-Mikroskopie untersucht, welche auf jeweils anderen Größenskalen Informationen über die Proben liefern.

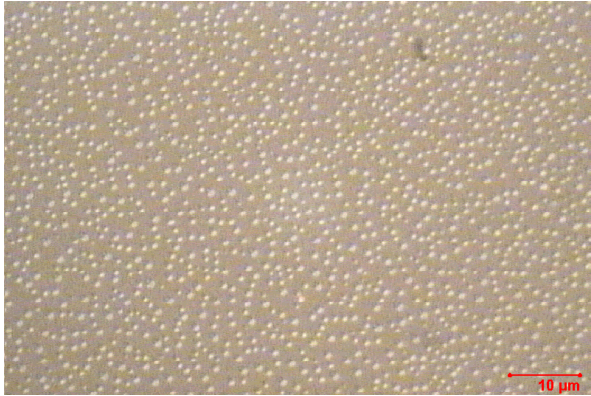
5.1.1 Großflächige Bedeckung

Im **Interferenzkontrast-Mikroskop**, in dem die UHV-Schichten, die wie in Abschnitt 3.5.2 beschrieben hergestellt wurden, routinemäßig nach dem Ausbau aus der Aufdampfanlage untersucht wurden, wurden Bilder der Probenoberfläche bei 200- und 1000-facher Vergrößerung aufgenommen.

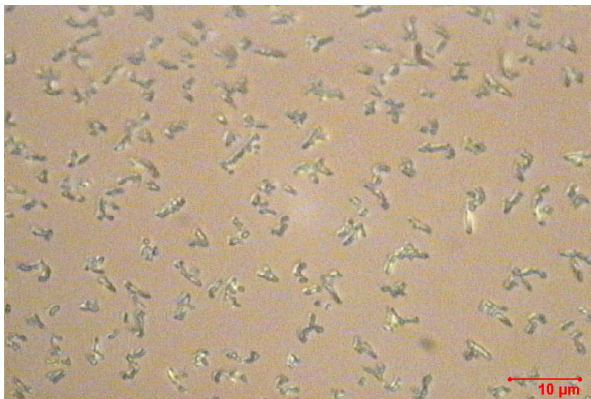
Die getemperten Schichten besitzen strukturierte Oberflächen mit gegeneinander abgegrenzten Bereichen. Diese sind mit unterschiedlichen Strukturen homogen bedeckt. Die Größe der einzelnen Bereiche und die Form der Strukturen ist in diffiziler Weise von den Prozessparametern bei der Schichtherstellung abhängig, so dass die einzelnen Strukturen nur schwer gezielt hergestellt werden können [275]. Abb. 5.1 zeigt Ausschnitte verschiedener Proben. Auf Suprasil lassen sich drei Strukturtypen unterscheiden:

1. Runde **Inseln** mit leicht variierenden Durchmessern ($\varnothing = 0.7 \pm 0.2 \mu m$), die einen Bereich der Probe in unregelmäßiger Anordnung, aber mit konstanter Anzahldichte

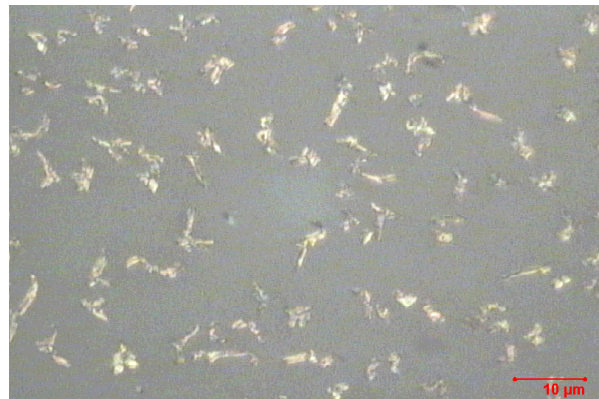
a)



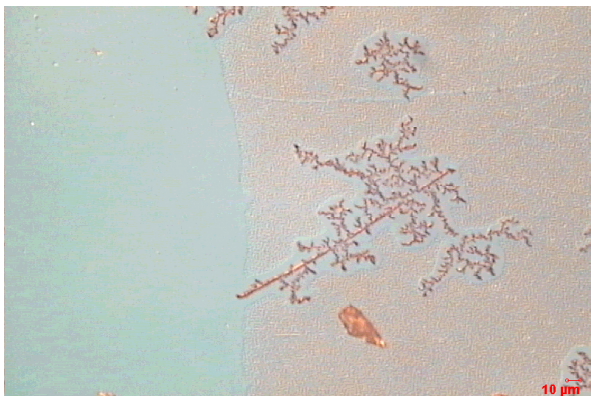
b)



c)



d)



e)



Abb. 5.1: Ph-T-F_C auf Suprasil, UHV-Aufdampfschichten; unterschiedliche Schicht-Strukturen im Interferenz-Kontrast-Mikroskop; a) Inseln (Vergrößerung 1000fach), b) und c) Aggregate des Typs I und II (Vergrößerung 1000fach), d) und e) Dendriten des Typs I und II (Vergrößerung 200fach); die Bildbalken entsprechen jeweils 10μm.

$n/A = 0.32/\mu\text{m}^2$ bedecken (Bild a)). Die gleichmäßige Helligkeit der Inseln im Mikroskopbild lässt auf eine einheitliche Höhe der Inseln im Bildausschnitt schließen.

2. **Aggregate** mittlerer Größe (5 bis $10\mu\text{m}$) und unregelmäßiger Geometrie, ebenfalls mit konstanter Dichte über ein Gebiet verteilt. Die Form dieser Aggregate kann von Probe zu Probe variieren. Es lassen sich zwei Extreme unterscheiden. Die eine Sorte, Typ I, besteht aus mehreren dünnen Ästen mit hohem Oberfläche zu Volumen Verhältnis (Bild b)). Die Aggregate des Typs II im anderen Grenzfall sind dagegen kompakt und wenig strukturiert (Bild c)).
3. Große stark verzweigte (Bild d)) bzw. langgestreckte (Bild e)) **Dendriten** (Ausdehnung 50 bis $200\mu\text{m}$), die aus einer dichten Aneinanderreihung von Aggregaten der Typen I oder II hervorgehen.

5.1.2 Lokale Schichtabbildung, Strukturgrößen

Mit Hilfe der **Rasterkraft-Mikroskopie** wurde die lokale Schichtmorphologie der im SNOM untersuchten Bereiche abgebildet. Zusätzlich zur zweidimensionalen Verteilung der Strukturen auf der Probenoberfläche und ihrer lateralen Ausdehnung enthalten die AFM-Aufnahmen Informationen über die Höhe der einzelnen Strukturen.

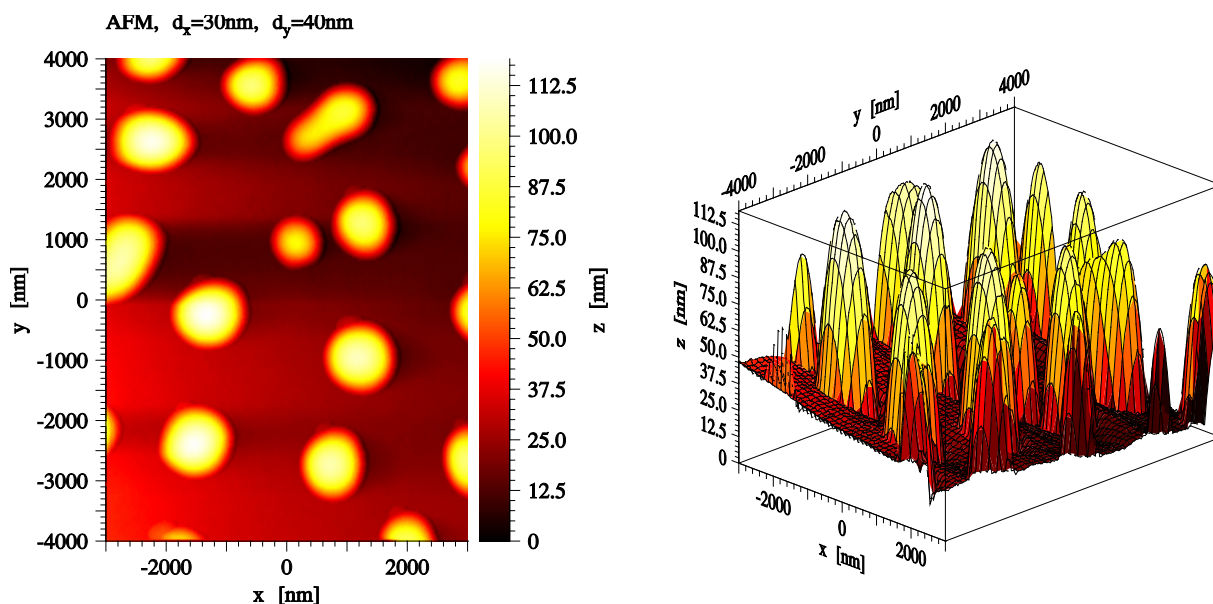


Abb. 5.2: Ph-T-FC auf Suprasil (UHV-Aufdampfschicht, $d_{nom} = 14\text{nm}$), Inseln.

Aus den AFM-Messungen geht hervor, dass sich die verschiedenen Strukturtypen auch in ihrer Höhendynamik deutlich voneinander unterscheiden. Alle drei Proben besitzen

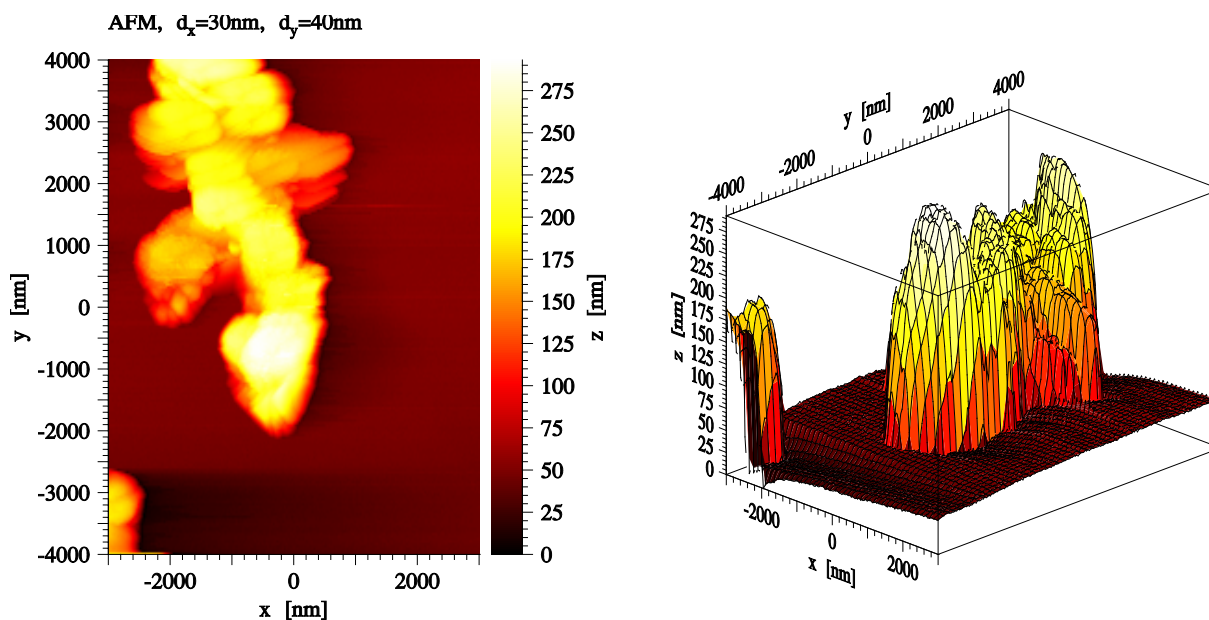


Abb. 5.3: Ph-T- F_C auf Suprasil (UHV-Aufdampfschicht, $d_{nom} = 14\text{nm}$), Aggregat von Typ I.

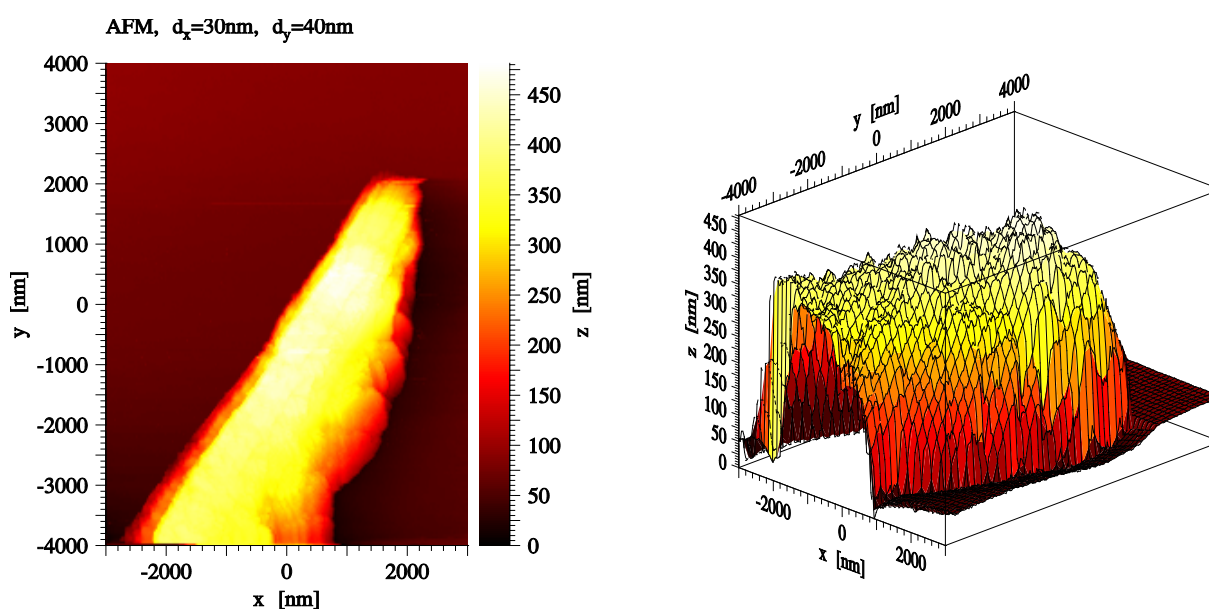


Abb. 5.4: Ph-T- F_C auf Suprasil (UHV-Aufdampfschicht, $d_{nom} = 14\text{nm}$), Aggregat bzw. Ast eines Dendriten vom Typ II.

die gleiche nominelle Schichtdicke nach dem Aufdampfen $d_{nom} = 14nm$. Die Inseln in Abb. 5.2 weisen eine mittlere Höhe von $h = 80nm$ auf. Das Aggregat vom Typ I in Abb. 5.3 ist $h = 225nm$ hoch und das Aggregat bzw. der Dendritenast vom Typ II in Abb. 5.4 $h = 350nm$.

Strukturformen

Da die AFM-Bilder immer eine Faltung aus **wahrer Probentopographie** und abbildender Spitze darstellen (vgl. Kapitel 3.2.4), wurde eine der Proben zur Kontrolle im Rasterelektronen-Mikroskop untersucht. Dazu wurde die getemperte Schicht zur besseren Abbildung im REM mit einer ca. $8nm$ dicken Goldschicht bedampft. Die REM-Aufnahmen in Abb. 5.5 zeigen die drei unterschiedlichen Strukturtypen aus drei verschiedenen Bereichen der Probe: Inseln und Aggregate der Typen I und II. Die Aufnahmen erhärten die Ergebnisse der AFM-Untersuchungen insbesondere auch die Größen der Inseln und deren symmetrische, runde Struktur.

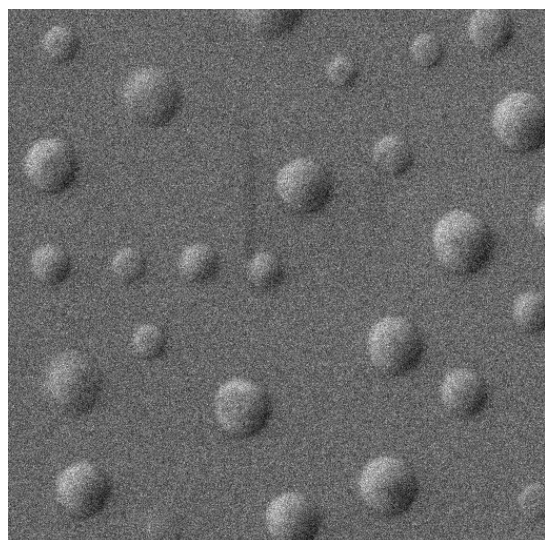
Besitzen die Aufdampfschichten eine innere Ordnung?

Die Schichtordnung fulgidischer UHV-Aufdampfschichten wurde von Hirschmann, Klingler und Mack [274,275] mit Hilfe von **Röntgenbeugung** nach Bragg-Brentano untersucht. Als Substrat wurde für diese Experimente bevorzugt NaCl (100) verwendet, da Suprasil als Substrat einen breiten Untergrund im Röntgenspektrum verursacht, der die Detektion schwacher Signale schwierig macht. Röntgenreflexe, die sich mit den Kristallphasen des E- und C-Isomers von **Ph-T-F** korrelieren lassen, wurden bei Schichten, die dominant mit Aggregaten des Typs II nach Abschnitt 5.1.1 bedeckt sind, gefunden. Neueste Messungen an **Ph-T-F_C**-Aufdampfschichten auf Suprasil, die mehrheitlich mit Aggregaten des Typs II bedeckt sind, zeigen ebenfalls Röntgenreflexe. Für Aufdampfschichten auf NaCl (100), die vollständig mit **Inseln** bedeckt sind, wurde bisher **keine innere Schichtordnung** nachgewiesen.

5.1.3 Auswahl der Strukturen für Experimente zur optischen Schaltbarkeit

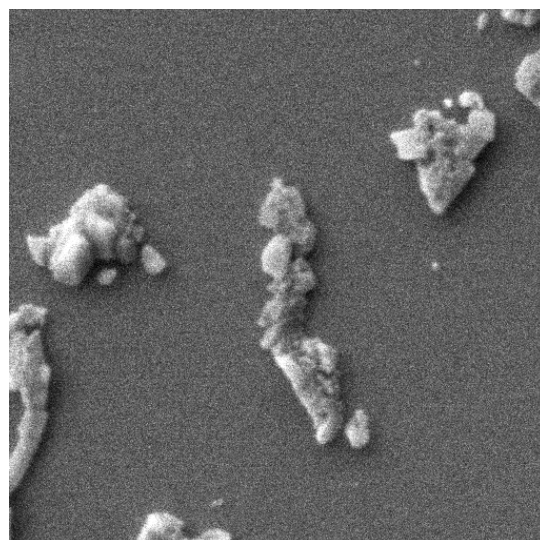
Interessant für die weiteren Untersuchungen der Substanz im AFM/SNOM im Rahmen dieser Arbeit und für eine mögliche Anwendung als optischer Speicher ist die **Inselstruktur** der Fulgidschicht. Sie zeichnet sich gegenüber den anderen auftretenden Strukturformen aus durch die **einheitliche Form** der einzelnen Inseln. Kleine, gegeneinander abgegrenzte Bereiche von Fulgid und Substrat mit definierter Form und Höhe erzeugen ein **probenintrinsisches Muster**.

Die nachfolgenden Untersuchungen zur optischen Schaltbarkeit der UHV-Aufdampfschicht-



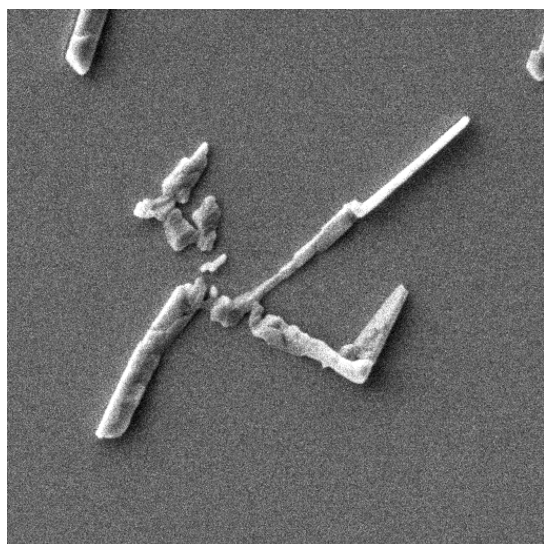
a)

1 μm



b)

1 μm



c)

1 μm

Abb. 5.5: Ph-T-F_C auf Suprasil (UHV-Aufdampfschicht, $d_{nom} = 14nm$) mit Deckschicht aus Gold ($d = 8nm$), verschiedene Strukturtypen im REM; a) Inseln; b) Aggregate vom Typ I; c) Aggregate vom Typ II.

ten gliedern sich in sechs Abschnitte. Zunächst wurden die Fernfeld-Absorption und die flächige Schaltbarkeit der Proben im Fernfeld in Abschnitt 5.2 untersucht. Im zweiten Schritt, Abschnitt 5.3, wurde als Basis für nahfeldoptische Schaltexperimente der Bildkontrast der Inselstrukturen im SNOM bestimmt. Um die Frage nach der Nachweisbarkeit des Schaltvorgangs im SNOM zu klären, wurden Fernfeld-Schaltexperimente mit Nachweis des Schaltvorgangs im SNOM durchgeführt (Abschnitt 5.4 und Abschnitt 5.5). Abgeschlossen werden die Messungen mit einer Serie reiner SNOM-Schaltexperimente, d.h. sowohl der Schaltvorgang wie auch die Detektion des Schaltzustandes wurden im SNOM durchgeführt (Abschnitt 5.6 und Abschnitt 5.7).

5.2 Schaltbarkeit strukturierter Schichten im Fernfeld

Zur Untersuchung der prinzipiellen Schaltbarkeit der strukturierten UHV-Aufdampfschichten wurde das **Absorptionsspektrum** einer frisch präparierten **Ph-T-F_C**-Schicht auf Suprasil gemessen (Kurve C_0 in Abb. 5.6). Anschließend wurde die Probe abwechselnd mit sichtbarem Licht (Vis, $\lambda_{CE} = 514.5nm$, $t_b = 10min$, $I/A = 10mW/cm^2$) gebleicht (Absorptionsspektrum E) und mit UV-Licht ($\lambda_{CE} = 350.7nm$, $t_b = 10min$, $I/A = 1mW/cm^2$) wieder verfärbt (Absorptionsspektrum C). Nach jeder Bestrahlung wurde ein weiteres Absorptionsspektrum aufgenommen.

	OD(585nm)	OD(514.5nm)
C_0	$5.8 \cdot 10^{-2}$	$2.7 \cdot 10^{-2}$
C	$4.3 \cdot 10^{-2}$	$2.3 \cdot 10^{-2}$
E	$1.2 \cdot 10^{-2}$	$1.8 \cdot 10^{-2}$

Tab. 5.1: Ph-T-F auf Suprasil (UHV-Aufdampfschicht, $d_{nom} = 14nm$); Optische Dichten aus Abb. 5.6

Nach dem ersten Bleichen $C \rightarrow E$ entsprachen die weiteren Absorptionsspektren nach Vis-Bestrahlung dem Spektrum E und die Absorptionsspektren nach UV-Bestrahlung dem Spektrum C in Abb. 5.6.

Auf der linken Seite von Abb. 5.6 ist die Optische Dichte im Absorptions-Maximum der **charakteristischen C-Bande** bei $\lambda = 585nm$ als Funktion des vorausgegangenen Bestrahlungszyklus aufgetragen. Der Signalhub zwischen E- und C-Isomer beträgt ab Sequenz 2 $\Delta OD_{EC} = 0.031$. Im gebleichten Zustand E ist die C-Bande vollständig verschwunden. Allerdings ist ein konstanter Untergrund von $OD_E = 0.012$ vorhanden. Die Differenz der Maxima zwischen dem ursprünglichen Zustand C_0 und den nachfolgenden

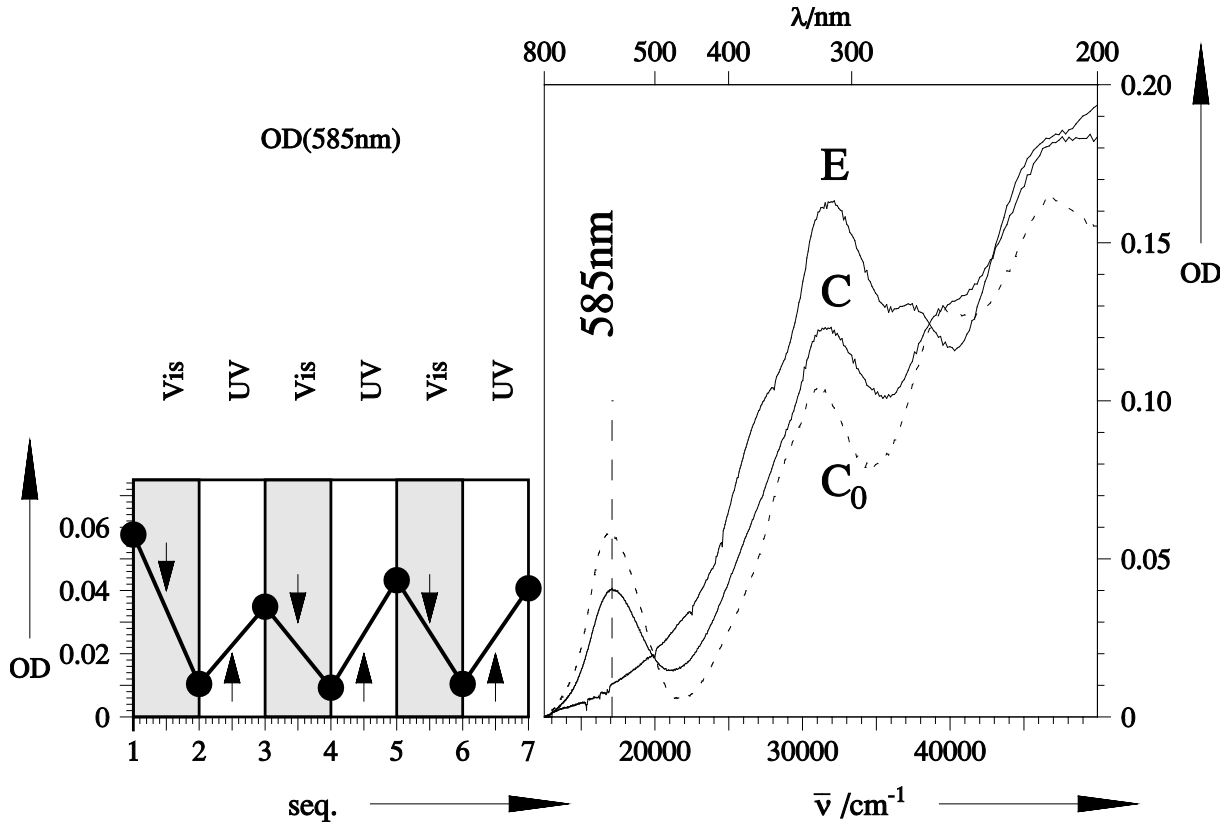


Abb. 5.6: Ph-T-FC auf Suprasil (UHV-Aufdampfschicht, $d_{nom} = 14nm$), Fernfeld-Absorption ex situ bei Raumtemperatur; rechtes Teilbild: Absorption der ursprünglichen Schicht (C_0 , $\cdot \cdot \cdot$) und nach nachfolgenden Bleich- (E) und Verfärbungs-Zyklen (C); linkes Teilbild: Optische Dichte im Maximum der charakteristischen C-Bande bei abwechselndem Bleichen und Verfärben.

Verfärbungszuständen C beträgt $\Delta OD_{C_0C} = 0.015$ oder 33% des Signalhubs ΔOD_{EC_0} . Die Verfärbungsreaktion $E \rightarrow C$ verläuft erwartungsgemäß nicht vollständig, sondern nur bis zum **photostationären Gleichgewichtswert** von etwa 67% C-Isomer. Der daraus resultierende Absorptionskontrast für $\lambda = 585nm$ beträgt

$$\Gamma_{abs_{FF};E}(585nm) = \frac{|I_C - I_E|}{I_E} = \frac{|10^{-OD_C} - 10^{-OD_E}|}{10^{-OD_E}} = 0.07 \quad (24)$$

Zum Vergleich mit nachfolgenden Nahfeld-Messungen sind in Tab. 5.1 auch die Werte bei $\lambda = 514.5nm$ vermerkt. Der Absorptionskontrast ergibt sich für $\lambda = 514.5nm$ zu

$$\Gamma_{abs_{FF};E}(514.5nm) = 0.01 \quad (25)$$

Man erwartet somit bei flächiger Detektion für Fernfeld-Messungen eine Signaländerung in der Transmission von 7% bzw. 1% beim Schalten zwischen E- und C-Isomer.

Als notwendige Voraussetzung für die weitere Untersuchung der Fulgidschicht im SNOM wurde damit die Schaltbarkeit der Inselstruktur von **Ph-T-F** im Fernfeld gezeigt.

5.3 Optische Abbildung der Inselstrukturen im SNOM

Die Abbildungen 5.7 bis 5.10 zeigen Inseln aus UHV-Aufdampfschichten von **Ph-T-F** unter verschiedenen Abbildungsbedingungen im SNOM. Ziel dieser Messungen war, den Einfluss der unterschiedlichen Abbildungsparameter auf den Bildkontrast, den die Inseln in den SNOM-Bildern zeigen, zu bestimmen. Die Kenntnis um den Bildkontrast der Inseln ist nötig, um später die SNOM-Bilder der geschalteten Proben richtig interpretieren zu können.

Zur Charakterisierung der einzelnen abgebildeten Inseln hinsichtlich ihrer Höhe und ihrer Position in den einzelnen Bildausschnitten ist jeweils ein AFM-Bild mit 3D-Ansicht dargestellt. Dieses erlaubt zusätzlich Rückschlüsse über die Geometrie der verwendeten Messspitzen. Für einzelne Inseln wurden mechanische und optische Kenngrößen bestimmt und in Tabellen zusammengefasst. Die Intensitätsangaben wurden zur Quantifizierung der Bilddaten mit angegeben. Sie werden aber in der Diskussion nicht weiter verwendet.

Als Bezugspunkt für die Höhenauswertung wurde die Substratoberfläche gewählt. Für die optischen Daten in den Tabellen wird die durch das Substrat zwischen den Inseln transmittierte Lichtintensität als Nullniveau gewählt (vgl. auch Definition zum optischen Kontrast Abschnitt 3.1).

Die Abbildungsqualität und der Bildkontrast im SNOM werden durch verschiedene äußere Parameter beeinflusst. Dies sind die gewählte Detektionswellenlänge, die Form der Messspitze und der Scan-Modus, der wesentlich die Wechselwirkung zwischen Messspitze und Probe im SNOM bestimmt. Die verschiedenen Einflussgrößen werden im Folgenden näher untersucht.

Detektionswellenlänge

Abb. 5.7 b) und c) zeigen den gleichen Ausschnitt aus einer **Ph-T-F**-Aufdampfschicht aufgenommen im constant-force-Modus mit zwei verschiedenen Wellenlängen $\lambda_m(b) = 514.5nm$ und $\lambda_m(c) = 350.7nm$. Die SNOM-Bilder der einzelnen Inseln innerhalb einer Aufnahme besitzen ein einheitliches optisches Abbild für jede Wellenlänge. Die Bilder unterscheiden sich jedoch drastisch für die verschiedenen Wellenlängen.

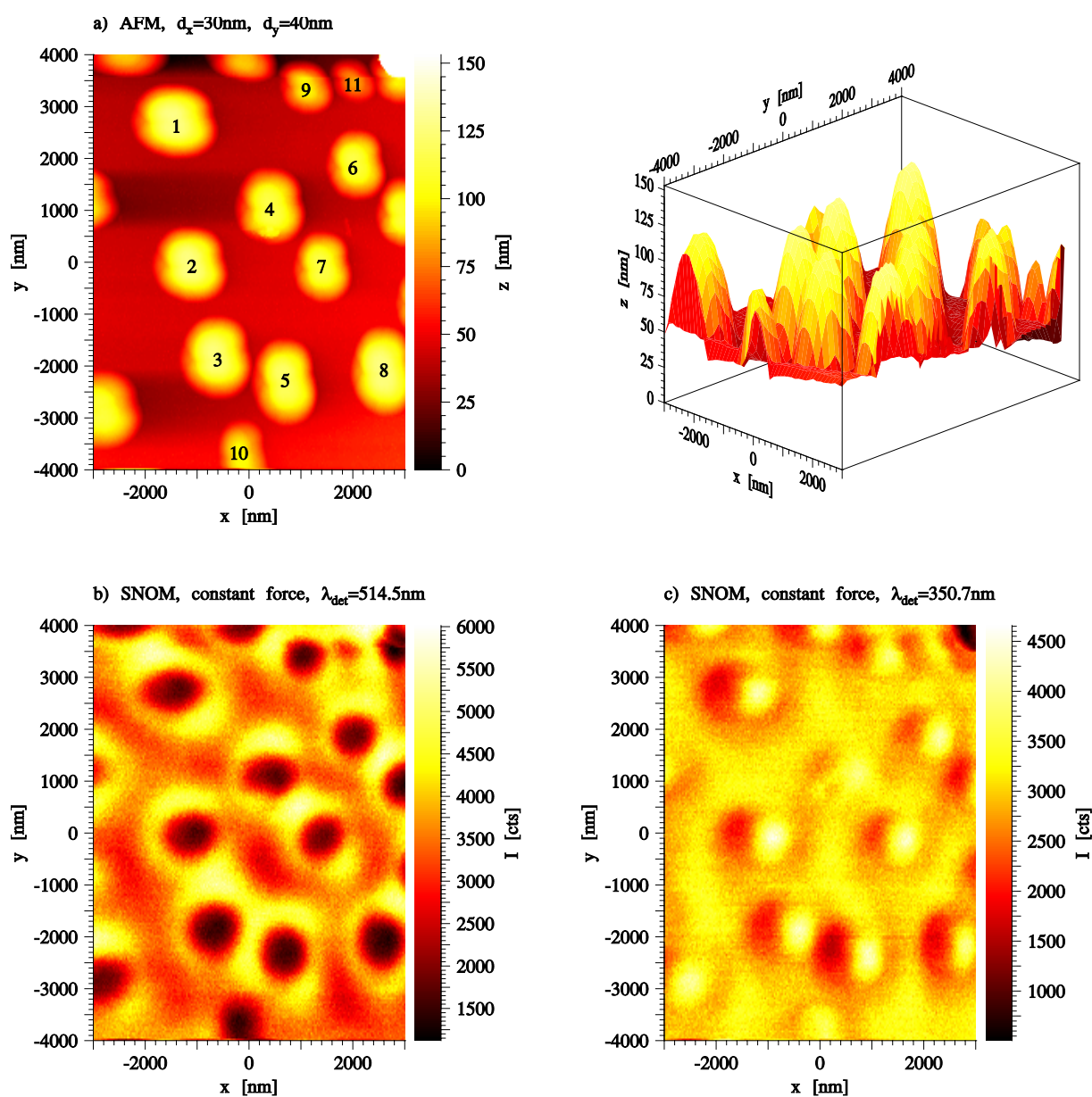


Abb. 5.7: Ph-T-F auf Suprasil (UHV-Aufdampfschicht, $d_{\text{nom}} = 14\text{nm}$), Inselstrukturen; a) AFM-Aufnahme mit 3D-Ansicht; SNOM-Aufnahmen: b) c.f.-Modus $\lambda_m = 514.5\text{nm}$ ($I_m = 0.2\mu\text{W}$, $t_m = 5\text{ms}$, Transmission), c) c.f.-Modus $\lambda_m = 350.7\text{nm}$ ($I_m = 0.2\mu\text{W}$, $t_m = 5\text{ms}$, Transmission).

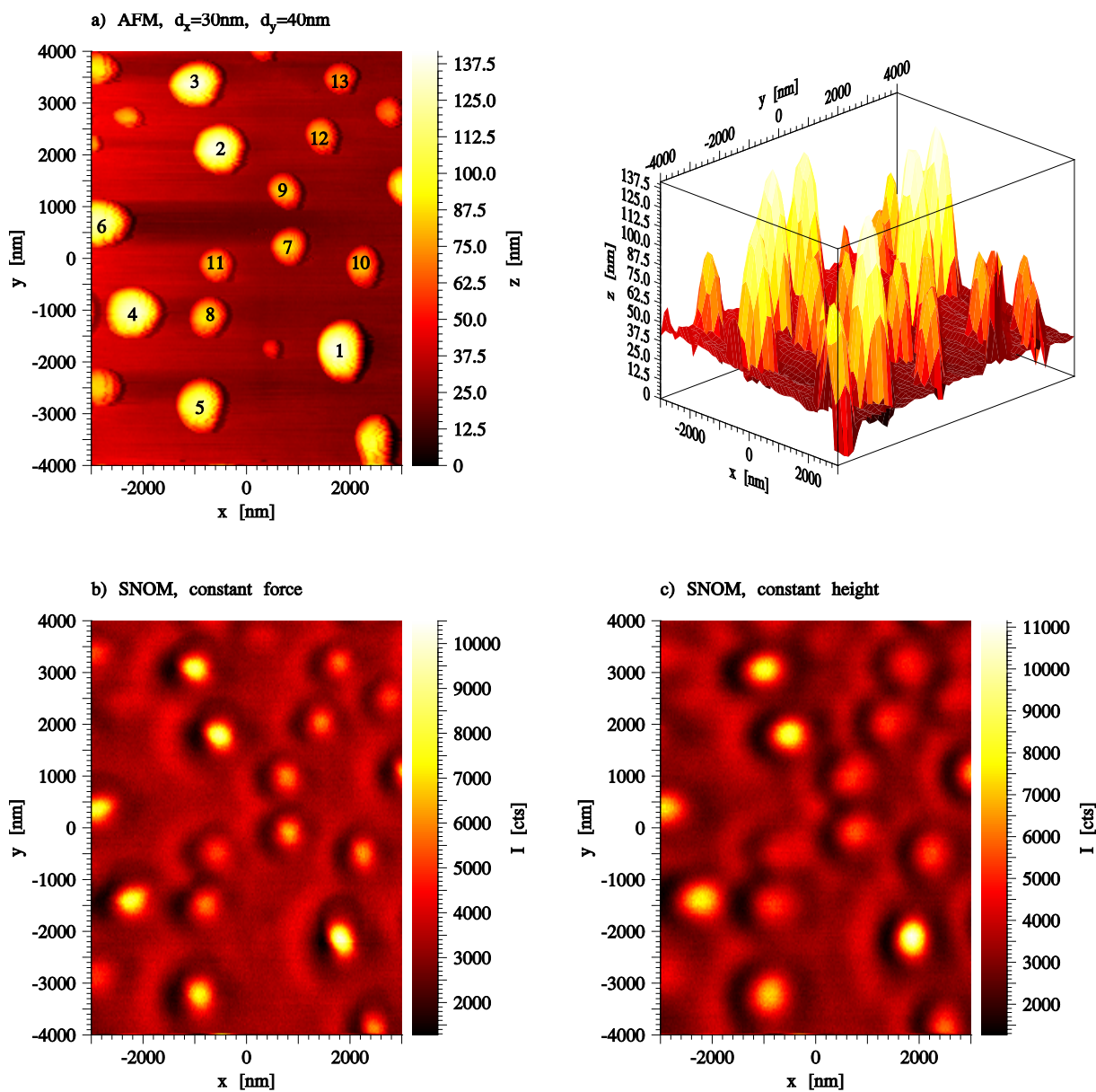


Abb. 5.8: Ph-T-F auf Suprasil (UHV-Aufdampfschicht, $d_{nom} = 14\text{nm}$), Inselstrukturen; a) AFM-Aufnahme mit 3D-Ansicht; SNOM-Aufnahmen ($\lambda_m = 514.5\text{nm}$, $I_m = 8\mu\text{W}$, $t_m = 5\text{ms}$, Transmission): b) c.f.-Modus, c) c.h.-Modus $\Delta z = 5\text{nm}$.

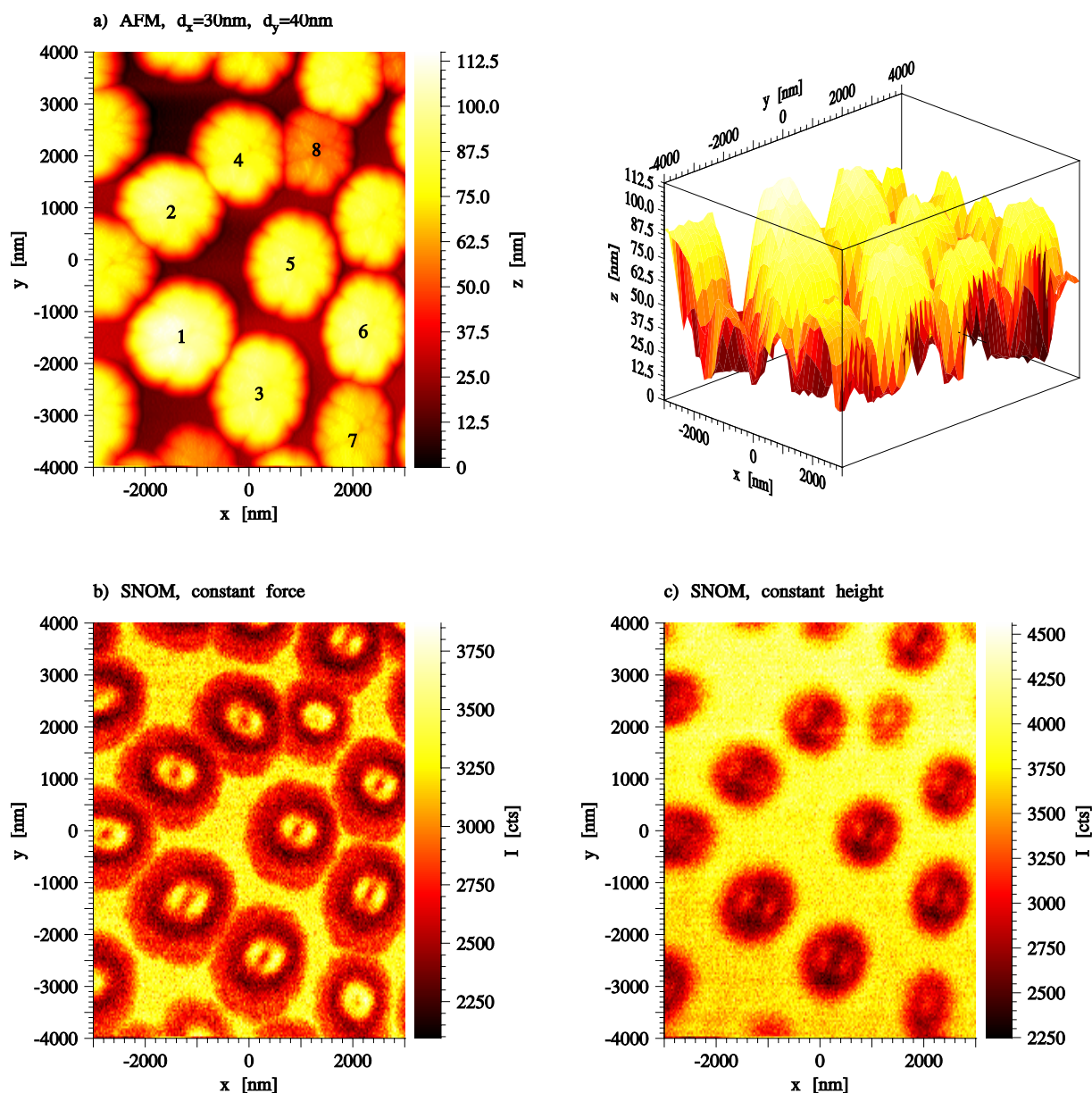


Abb. 5.9: Ph-T-F auf Suprasil (UHV-Aufdampfschicht, $d_{nom} = 14\text{nm}$), Inselstrukturen; a) AFM-Aufnahme mit 3D-Ansicht; SNOM-Aufnahmen ($\lambda_m = 514.5\text{nm}$, $I_m = 0.4\text{mW}$, $t_m = 10\text{ms}$, Transmission): b) c.f.-Modus, c) c.h.-Modus $\Delta z = 8\text{nm}$.

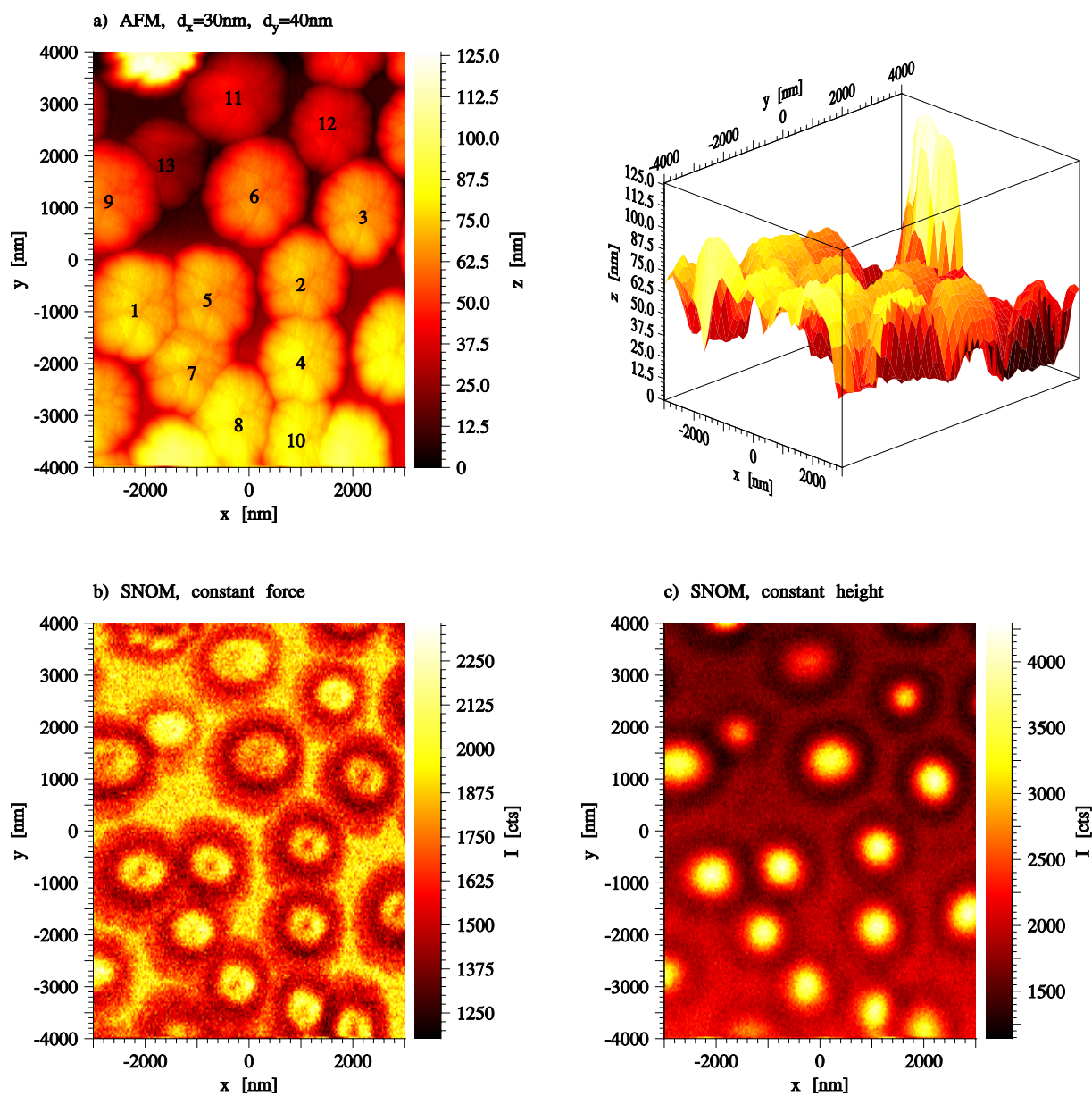


Abb. 5.10: Ph-T-F auf Suprasil (UHV-Aufdampfschicht, $d_{nom} = 14\text{nm}$), Inselstrukturen; a) AFM-Aufnahme mit 3D-Ansicht; SNOM-Aufnahmen ($\lambda_m = 514.5\text{nm}$, $I_m = 0.4\text{mW}$, $t_m = 10\text{ms}$, Transmission): b) c.f.-Modus, c) c.h.-Modus $\Delta z = 40\text{nm}$.

Nr.	Höhe [nm]	$I_{c.f.}(Z)$ [cts]	$I_{c.f.}(R)$ lo. [cts]	$I_{c.f.}(R)$ ru. [cts]
1	89	-1735	2015 ^α	1445
2	84	-1725	1420	1920 ^β
3	76	-1750	1920 ^β	1585 ^γ
4	75	-1750	1780	2000 ^δ
5	71	-1745	1685 ^γ	1390
6	70	-1670	1425	2110 ^ε
7	68	-1690	2000 ^δ	1215
8	65	-1800	—	—
9	56	-1875	1540 ^ζ	910
10	54	-1635	—	—
11	32	-600	—	—

Tab. 5.2: Kenngrößen der Inseln aus Abb. 5.7; mittlere Intensitäten im Zentrum $I(Z)$ und den Randbereichen links oben $I(R)$ lo. und rechts unten $I(R)$ ru. relativ zum Substrat ($I_0 = 3450\text{cts}$) im c.f.-Modus; griechische Indizes: überlappende Bereiche zwischen zwei Inseln in den SNOM-Bildern.

Messspitze

Die Inselstrukturen in den Abbildungen 5.7 bis 5.9 wurden mit verschiedenen Messspitzen abgebildet. Da aus REM-Aufnahmen von Inseln bekannt ist, dass diese eine kreisrunde Struktur besitzen (vgl. Abschnitt 5.1.2), können aus den AFM-Aufnahmen a) Rückschlüsse auf die **Geometrien** der verwendeten Messspitzen gezogen werden. So besitzt die Messspitze in Abb. 5.8 ein sehr feines abbildendes Zentrum. In Abb. 5.7 wurde eine normal dicke und in Abb. 5.9 eine dick bedampfte Messspitze mit stark gekörnter Aluminium-Schicht verwendet. Die SNOM-Bilder b) der verschiedenen Messungen wurden alle bei $\lambda_m = 514.5\text{nm}$ aufgenommen.

Abb. 5.7 b) zeigt den für eine absorbierende Probe erwarteten Bildkontrast. Die optische Transmission im Bereich der Inseln ist niedriger als beim umliegenden Substrat zwischen den Inseln. Im Randbereich der Inseln beobachtet man jedoch eine unsymmetrische Helligkeitsverteilung mit hoher Maximalintensität. Auf diese Helligkeitsänderungen im Substratbereich neben den Inseln wird in der Diskussion eingegangen.

Bei Abb. 5.8 b) tritt gegenüber Abb. 5.7 b) eine Kontrastinversion im SNOM auf, d.h. die **Zentren** der Inseln erscheinen im SNOM heller als das blanke Substrat daneben. Die hohen Inseln Nr. 1 bis 3 erscheinen zudem heller als die mittleren Nr. 3 bis 6. Letztere sind wiederum heller als die niedrigen Nr. 7 bis 13 (vgl. Tab. 5.3). Die Kontrastinversion

Nr.	Höhe [nm]	$I_{c.f.}(Z)$ [cts]	$I_{c.h.}(Z)$ [cts]	$I_{c.f.}(Rl)$ [cts]	$I_{c.f.}(Rr)$ [cts]	$I_{c.h.}(Rl)$ [cts]	$I_{c.h.}(Rr)$ [cts]
1	113	6935	7550	-2080	-1010	-1790	-1330
2	108	5725	5450	-1875	-932	-1721	-1200
3	104	5308	5180	-1870	-865	-1785	-1195
4	95	5015	4465	-1945	$(-1685)^\alpha$	—	$(-1750)^\alpha$
5	89	4225	3900	-1785	-850	-1493	-910
6	83	4590	4340	—	-855	—	-950
7	61	3135	2430	-1315	-675	-1400	—
8	58	2430	1970	-1685^α	-575	-1750^α	-615
9	57	2565	2090	-1385	-710	-1290	-700
10	57	2840	2270	-1385	-920	-1375	-845
11	55	1745	1160	-1170	-445	-925	—
12	53	2510	1850	-1260	-700	-1155	-630
13	48	2240	1670	-1100	-685	-965	$(-1020)^\beta$

Tab. 5.3: Kenngrößen der Inseln aus Abb. 5.8; Intensitäten im Zentrum $I(Z)$ und den Randbereichen links $I(Rl)$ und rechts $I(Rr)$ für c.f.-Modus und c.h.-Modus relativ zum Substrat; mittlere Intensität über dem Substrat im c.f.-Modus $I_{0c.f.} = 3200cts$, im c.h.-Modus $I_{0c.h.} = 3100cts$; griechische Indizes: überlappende Bereiche zwischen zwei Inseln in den SNOM-Bildern.

lässt sich durch die relative Lage zwischen den abbildenden Zentren für AFM und SNOM auf der Messspitze erklären. Diesbezüglich wird ebenfalls auf die Diskussion verwiesen.

In Abb. 5.9 b) sind die Zentren der Inseln wie für ein absorbierendes Medium erwartet dunkler als das Substrat. Neben dem Zentrum liegen symmetrisch zwei nierenförmige helle Bereiche, deren Intensität die des Substrats deutlich übersteigt. Die Anisotropie tritt auf, wenn die **Polarisation** des Anregungslaserlichts nach Durchgang durch die Glasfaser erhalten bleibt. Rechnungen ergeben, dass die Feldverteilungen vor der SNOM-Spitze für p- und s-Polarisation stark unterschiedlich sind [127, 140, 279] und zu diesen Effekten führen können.

Der Einfluss der **Geometrie der Messspitze** tritt im Randbereich der einzelnen Inseln besonders hervor. Im SNOM-Bild wie auch im AFM-Bild erkennt man die durch die Messspitze verursachten Artefakte. Besonders deutlich sichtbar ist dies am unteren Rand von Insel Nr. 1, wo das Negativ der AFM-Struktur klar zu sehen ist.

Nr.	Höhe [nm]	$I_{c.f.}(Z)$ [cts]	$I_{c.f.}(T)$ [cts]	$I_{c.f.}(R)$ [cts]	$I_{c.h.}(Z)$ [cts]	$I_{c.h.}(T)$ [cts]	$I_{c.h.}(R)$ [cts]
1	92	-537	100	-892	-1290	-595	-1030
2	91	-631	188	-803	-950	-880	-830
3	78	-553	200	-942	-1330	-630	-1030
4	77	-535	156	-977	-1422	-840	-1040
5	70	-511	67	-880	-1050	-770	-965
6	70	-554	286	-908	-1000	-595	-1068
7	57	-290	152	-905	-632	-632	-1000
8	48	-146	181	-870	-504	-504	-880

Tab. 5.4: Kenngrößen der Inseln aus Abb. 5.9; Intensitäten im Zentrum $I(Z)$, im exzentrischen Maximum $I(T)$ und im dunklen Randbereich $I(R)$ für die c.f.- und die c.h.-Messung relativ zum Substrat; mittlere Intensität über dem Substrat im c.f.-Modus $I_{0c.f.} = 3350cts$, im c.h.-Modus $I_{0c.h.} = 3950cts$.

Scan-Modus

Alle bislang zum Bildkontrast vorgestellten SNOM-Bilder, Abb. 5.7 bis 5.9 b) und Abb. 5.7 c) wurden im **constant-force**-(c.f.)-Modus, d.h. mit der Proben-topographie nachgeführter Messspitze aufgenommen. Dieser Abbildungsmodus kann, wie in Abb. 5.9 b) deutlich wird, zu einem Übersprechen des AFM-Bildes ins SNOM-Bild führen. Das Übersprechen tritt besonders bei starken Variationen in der Probengeometrie d.h. an den Flanken der Inseln auf. Im SNOM-Bild von Insel Nr. 1 erkennt man am unteren linken Rand das Negativ der im AFM durch die korugierte Spitze generierten Artefaktstruktur.

Als alternativer Scan-Modus bietet sich die SNOM-Abbildung im **constant-height**-(c.h.)-Modus an. Dabei wird die Messspitze bei einer bestimmten Höhe z über der Probe, entsprechend einem Abstand Δz zum höchsten Punkt der Probe festgehalten. In dieser konstanten Höhe wird dann die Messspitze über die Probe gescannt. Abb. 5.8 c) und Abb. 5.9 c) zeigen die selben Stellen der Probe wie die entsprechenden Bilder b) im constant-height-Modus bei einem Abstand von $\Delta z = 5nm$ bzw. $\Delta z = 8nm$ über der Probe. Der Einfluss der steilen Flanken und der Ausdehnung der Messspitze auf das SNOM-Bild wird reduziert. Der Durchmesser der Inselabbildungen im SNOM-Bild 5.9 c) ist kleiner als in Abb. 5.9 b) und auch die runde Form entspricht den Erwartungen, wenn man die Struktur der Inseln, wie sie aus den REM-Aufnahmen bekannt ist, zu Grunde legt.

Der Preis für diese Verbesserungen der Abbildungsqualität im constant-height-Modus sind Verschlechterungen an anderer Stelle. Die Einflussgrößen werden im Folgenden diskutiert.

Nr.	Höhe [nm]	$I_{c.f.}(Z)$ [cts]	$I_{c.f.}(T)$ [cts]	$I_{c.f.}(R)$ [cts]	$I_{c.h.}(Z) = I_{c.h.}(T)$ [cts]	$I_{c.h.}(R)$ [cts]
1	64	-280	215	-538	2075	-307
2	64	-253	191	-470	2071	-300
3	62	-340	68	-540	2283	-330
4	60	-256	294	-303	1940	-330
5	59	-266	220	-545	2144	-330
6	59	-237	153	-450	1820	-350
7	56	-397	292	-464	1836	-330
8	55	-160	303	-558	1700	-300
9	54	-304	62	-547	1836	-280
10	54	-84	286	-617	1650	-200
11	35	-155	240	-411	933	-172
12	35	-86	266	-460	1478	-185
13	27	-40	250	-290	1100	-200

Tab. 5.5: Kenngrößen der Inseln aus Abb. 5.10; Intensitäten im Zentrum $I(Z)$, im exzentrischen Maximum $I(T)$ und im dunklen Randbereich $I(R)$ relativ zum Substrat; mittlere Intensität über dem Substrat im c.f.-Modus $I_{0.c.f.} = 1900cts$, im c.h.-Modus $I_{0.c.h.} = 1750cts$.

Variation von Δz und Inselhöhe

Die Änderung des z-Abstands zwischen SNOM-Spitze und Probe beeinflusst, wie in Abb. 3.7 gezeigt ist, die Helligkeit, unter der ein Messpunkt auf der Probe im SNOM-Bild erscheint. Dies hat Auswirkungen auf die Abbildung von Strukturen unterschiedlicher Höhe im constant-height-Modus.

Gegenüber der Abbildung im constant-force-Modus erscheinen die niedrigen Inseln Nr. 7 bis 13 in Abb. 5.8 im constant-height-Modus im Mittel um 500cts bzw. 20% dunkler. Die hohen Inseln Nr. 2 bis 6 sind dagegen nur um 300cts bzw. 6% dunkler und die höchste Insel erscheint sogar heller als im constant-force-Modus.

Zusätzlich führt ein großer Abstand Δz zwischen SNOM-Spitze und Probe zu einem Verlust an lateraler Auflösung und zu einer Änderung der lateralen Helligkeitsverteilung im SNOM. Die niedrigen Inseln Nr. 7 bis 12 in Abb. 5.8 c) sind gegenüber Abb. b) verbreitert. Die Inseln Nr. 7 und 8 in Abb. 5.9 zeigen im constant-height-Modus nur noch eine unstrukturierte Helligkeitsverteilung.

Noch drastischer sieht man den Effekt in Abb. 5.10. Für diese Messung wurde die gleiche

Messsonde und die gleiche Probe nur an anderer Stelle wie in Abb. 5.9 verwendet. Die optischen Bilder der Inseln im constant-force-Modus entsprechen einander. Für den Scan im constant-height-Modus betrug der Abstand zu den Spitzen der Inseln $\Delta z = 40nm$ (ausgenommen die hohe Insel am oberen Bildrand im AFM). Im SNOM-Bild 5.10 c) ist genau wie bei den niedrigen Inseln in Abb. 5.9 c) ein fast rotationssymmetrisches Helligkeitsprofil mit invertiertem Bildkontrast zu sehen.

Folgerungen

Für die **Vergleichbarkeit** zweier SNOM-Bilder ist es also unbedingt notwendig, dass beide Bilder im selben Wellenlängenbereich mit vergleichbaren Messspitzen und gleichem Scanmodus aufgenommen werden. Für die nachfolgenden Schaltexperimente wurden alle Bilder bei $\lambda_m = 514.5nm$ aufgenommen. Die Wahl des Scan-Modus ist von der Probe abhängig. Grundsätzlich ist für die Abbildung einzelner Inseln im SNOM der constant-height-Modus zu bevorzugen. Bei der großflächigen Abbildung von Proben mit stark unterschiedlichen Inselhöhen erhält man dagegen im constant-force-Modus die besseren Ergebnisse.

5.4 Nahfeld-detektiertes Schalten von Inselstrukturen und Schalten im optischen Nahfeld

Anhand der **zeitlichen Entwicklung** des durch eine Insel transmittierten Lichts wird der erzielbare Bildkontrast für die Schaltvorgänge $E \rightarrow C$ und $C \rightarrow E$ bei der Detektion im SNOM ermittelt. Ferner wird in diesem Kapitel gezeigt, dass sich auch der Schaltvorgang selbst im SNOM induzieren lässt.

Verlauf des Experiments

Ausgehend von einer vollständig gebleichten **Ph-T-F**-Schicht (E-Isomer) wurde im SNOM zunächst eine einzelne Insel auf der Probe angefahren und ihr Bild im constant-height Modus ($\Delta z = 4nm$) bei $\lambda_m = 514.5nm$ aufgenommen. Die Messspitze wurde anschließend anhand dieses optischen Bildes über dem Zentrum der Insel positioniert und dort festgehalten. Dieses Verfahren hat gegenüber der Positionierung der Messspitze auf dem mechanisch höchsten Punkt der Insel mit Hilfe des AFM-Bilds den Vorteil, dass der eventuelle laterale Versatz zwischen den abbildenden Zentren von AFM und SNOM (vgl. Kapitel 3.2.5) eliminiert wird.

Um das Fulgid von E-Isomer zum C-Isomer zu schalten, konnte die Probe von der Seite über eine zweite Glasfaser flächig mit UV-Licht ($\lambda_{EC} = 350.7nm$, $I/A = 0.5mW/cm^2$)

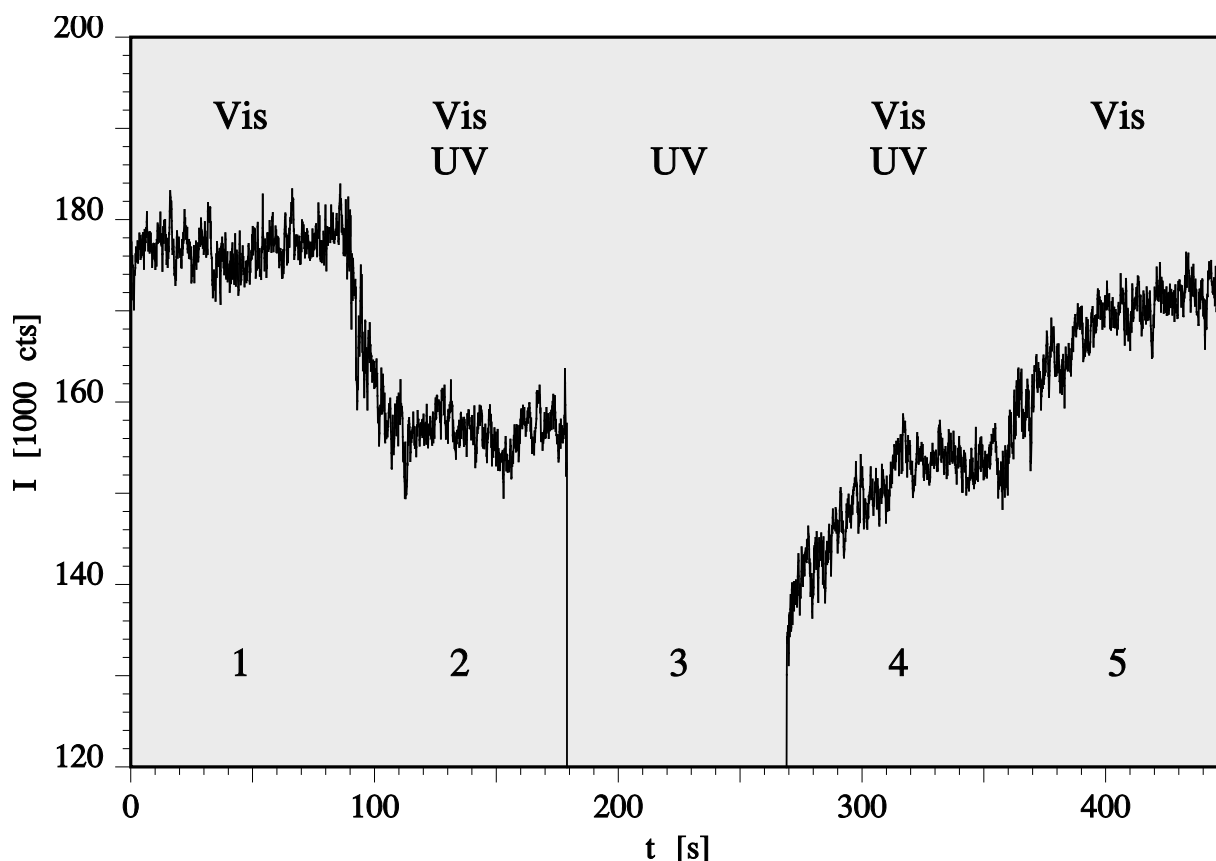


Abb. 5.11: Ph-T-F auf Suprasil (UHV-Aufdampfschicht, $d_{nom} = 14nm$), Zeitabhängige Transmission im SNOM ($\lambda_m = 514.5nm$, $I_m = 8\mu W$, $t_m = 100ms$); 1: E-Isomer; 2: Verfärben bei seitlicher UV-Bestrahlung ($\lambda_{EC} = 350.7nm$, $I/A = 0.5mW/cm^2$); 3: Weiter Verfärben nach C mit UV-Licht (ohne Detektion); 4: Ausbleichen (mit gleichzeitiger seitlicher UV-Bestrahlung); 5: Weiter Ausbleichen nach E (ohne weitere UV-Bestrahlung).

bestrahlt werden. Die flächige Fernfeld-Bestrahlung gewährleistet die maximale EC-Umwandlung im gesamten Probenbereich und lässt weiterhin einen Vergleich mit der Fernfeld-Messung zu. Nach Abb.5.6 erwartet man einen Anteil von 67% C-Isomer im photostationären Gleichgewicht bei UV-Bestrahlung.

Während des Experiments wurde das optische **Transmissionssignal** im SNOM in Abhängigkeit von der Zeit gemessen. Die Messzeit betrug $t_m = 100ms$ pro Messpunkt. Die gewählte Wellenlänge $\lambda_m = 514.5nm$ liegt im Bereich der charakteristischen C-Bande des Fulgids. Abnehmende Intensität des detektierten Transmissions-Signals entspricht also der Bildung von C-Isomer in der Probe.

Durch die Anregung mit $\lambda_m = 514.5nm$ wird in Folge der **Ausleseinstabilität** die Rückreaktion $C \rightarrow E$ induziert. Dies wird im zweiten Teil des Experiments dazu

genutzt, um die Probe durch die SNOM-Spitze wieder auszubleichen. Der Vergleich der Signalpegel zu Beginn und am Ende der Messung gibt Aufschluss darüber, wie vollständig die Ausbleichreaktion $C \rightarrow E$ im SNOM verläuft.

Ergebnis

Abb. 5.11 zeigt die Transmission der Probe während des Schaltexperiments. Jeder der fünf Messabschnitte dauerte $t = 90s$.

1. Im ersten Teil der Messung wurde die Transmission der Ausgangsprobe (E-Isomer) als Bezugslinie aufgenommen ($I_{T1} = 1.77 \cdot 10^5 cts$).
2. Nach $t = 90s$ wurde zusätzlich die seitliche UV-Bestrahlung eingeschaltet und damit die Probe teilweise zum C-Isomer verfärbt. Das Transmissionssignal im SNOM sinkt bis zu einem Gleichgewichtswert ($I_{T2} = 1.56 \cdot 10^5 cts$), der durch die gleichzeitige Bestrahlung mit UV-Licht und sichtbarem Licht (zur Detektion) gegeben ist.
3. Zwischen $t = 180s$ und $t = 270s$ wurde die Detektion abgeschaltet und die Probe ausschließlich mit UV-Licht bestrahlt um eine maximale Verfärbung ($I_{T3} = 1.33 \cdot 10^5 cts$) zu erreichen.
4. Bei $t = 270s$ wurde die Detektion wieder zugeschaltet. Im weiteren Verlauf dieses Messabschnitts wurde der EC-Gleichgewichtszustand bei gleichzeitiger UV- und Vis-Beleuchtung entsprechend dem Endzustand von Messabschnitt 2 fast wieder erreicht ($I_{T4} = 1.53 \cdot 10^5 cts$).
5. Am Ende der Messung zwischen $t = 360s$ und $t = 450s$ wurde das Transmissionssignal ohne seitliche UV-Beleuchtung gemessen. In Folge der durch die Detektion initiierten $C \rightarrow E$ -Ausbleich-Reaktion steigt das Signal wieder bis auf 97% seines ursprünglichen Wertes an ($I_{T5} = 1.72 \cdot 10^5 cts$).

Die Anpassung exponentieller Bestkurven an die Messabschnitte 2, 4 und 5 liefert für den jeweiligen Schaltvorgang $1/e$ -Zeiten von $7s$, $24s$ und $23s$. Das Transmissionssignal bei $t = 270s$ in Abschnitt 4 entspricht also dem der maximal verfärbten Probe nach Einstellung des photostationären Gleichgewichts EC . Der Absorptionskontrast zwischen E- und C-Isomer im SNOM beträgt damit

$$\Gamma_{abs\ NF; E} = \frac{|I_{T3} - I_{T1}|}{I_{T1}} = 0.25 \quad (26)$$

Verglichen mit dem aus Abb. 5.11 für die flächige Fernfeld-Detektion bestimmten Absorptionskontrast für $\lambda = 514.5nm$ $\Gamma_{abs\ FF; E} = 0.01$ bedeutet dies eine Steigerung um mehr als eine Größenordnung.

Bei den ermittelten $1/e$ -Zeiten aus Abschnitt 4 und 5 der Messung von 23s bzw. 24s verlaufen die Schaltreaktionen in $t = 90s$ zu etwa 98% ab. Dies ergibt einen theoretischen Signalpegel am Ende der Messung von

$$I_{soll} = 0.96 \cdot (I_{T1} - I_{T3}) + I_{T3} = 1.75 \cdot 10^5 \text{ cts} \quad (27)$$

Daraus folgt: Die Schalteffizienz ϕ durch die SNOM-Spitze liegt bei mindestens

$$\phi_{CENF}/\phi_{CEFF} = \frac{I_{T5} - I_{T3}}{I_{soll} - I_{T3}} = 93\% \quad (28)$$

verglichen mit der im Fernfeld. Da I_{T3} aber eher nach unten als nach oben zu korrigieren ist, stellt der Wert von 93% eine untere Schranke dar, und es kann von einer **vollständigen** Schaltreaktion ausgegangen werden.

5.5 Zweidimensionaler Nachweis des Schaltens im SNOM

Wie aus der Messung in Abb. 5.11 deutlich wurde, trägt der Absorptionskontrast, der durch den Schaltvorgang bedingt ist, nur zu einem gewissen Teil zum optischen Gesamtsignal bei. Dazu kommen weitere Signalbeiträge, die durch den Schaltvorgang nicht beeinflusst werden. Sie lassen sich durch **Differenzbildung** zweier SNOM-Bilder, die vor und nach dem Schaltexperiment aufgenommen werden, eliminieren.

Zum Nachweis, dass das im Abschnitt 5.4 gefundene Absorptionssignal tatsächlich vom Fulgid stammt, wurde die im Fernfeld geschaltete Inselstruktur flächig im SNOM abgebildet.

Zunächst wurde das Transmissionssignal einer **Ph-T-F**-Aufdampfschicht im E-Zustand im SNOM gemessen ($\lambda_m = 514.5nm$, $I_m = 8\mu W$, $t_m = 2ms$, c.h.-Modus $\Delta z = 10nm$). Die Schicht wurde anschließend durch flächige Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda_{EC} = 350.7nm$, $I/A = 0.5mW/cm^2$) zum C-Isomer verfärbt. Die Probe verblieb während des Verfärbens im SNOM, so dass der selbe Probenbereich danach nochmals im geschalteten Zustand gemessen werden konnte.

Das analoge Experiment unter den selben Messbedingungen wurde ebenfalls für die $C \rightarrow E$ -Ausbleichreaktion ($\lambda_{CE} = 514.5nm$, $I_b = 8\mu W$, $t_b = 30s$) durchgeführt.

Abb. 5.12 zeigt die Differenzen der SNOM-Bilder vor und nach dem jeweiligen Schalten $B_{nach} - B_{vor}$. Im linken Bild a) ist die Abnahme der Transmission im Bereich der Inseln in Folge von Bildung von C-Isomer deutlich zu erkennen, wo hingegen im rechten Bild b) nach dem Rückschalten $C \rightarrow E$ an den selben Stellen die Transmission zunimmt.

Signifikante Signaländerungen ΔI sind auf die Positionen der Inseln (vgl. Abb. 5.8 a)) beschränkt, d.h. der im Bild vorhandene Absorptionskontrast stammt nachweislich vom Fulgid.

Zur quantitativen Auswertung wurden aus den 2D-Bildern x-Linienscans analog zu den beiden unteren in Abb. 5.12 durch die einzelnen Inseln entnommen. Diese sind in Abb. 5.13 für das $E \rightarrow C$ -Schalten aus Bild a) und in Abb. 5.14 für das $C \rightarrow E$ -Schalten aus Bild b) dargestellt. Die Absorptionsänderungen ΔI und die Durchmesser der geschalteten Bereiche $FWHM$ sind in Tab. 5.6 zusammengefasst. Der Betrag der Signaländerung korreliert mit der Höhe der Inseln. Je höher die Insel desto stärker ändert sich die

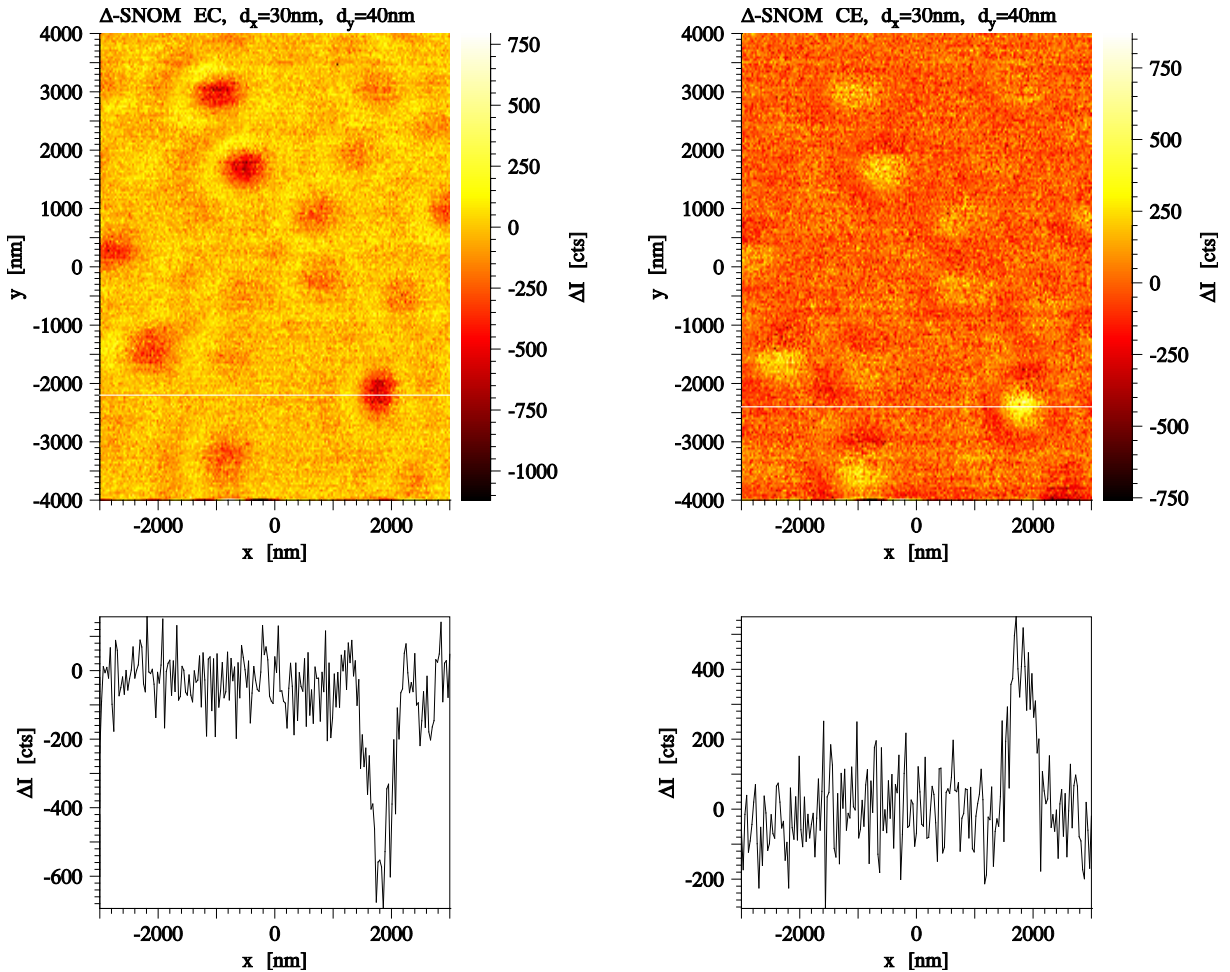


Abb. 5.12: Ph-T-F auf Suprasil (UHV-Aufdampfschicht, $d_{nom} = 14nm$), Ortsaufgelöste Detektion der Schaltreaktionen im SNOM; Differenzen der SNOM-Aufnahmen vor und nach dem Schalten ($\lambda_m = 514.5nm$, $I_m = 8\mu W$, $t_m = 5ms$, c.h.-Modus $\Delta z = 10nm$); a) Verfärben $E \rightarrow C$ ($\lambda_{EC} = 350.7nm$, $I/A = 0.5mW/cm^2$, $t_b = 90s$); b) Ausbleichen $C \rightarrow E$ ($\lambda_{CE} = 514.5nm$, $I_b = 8\mu W$, $t_b = 30s$).

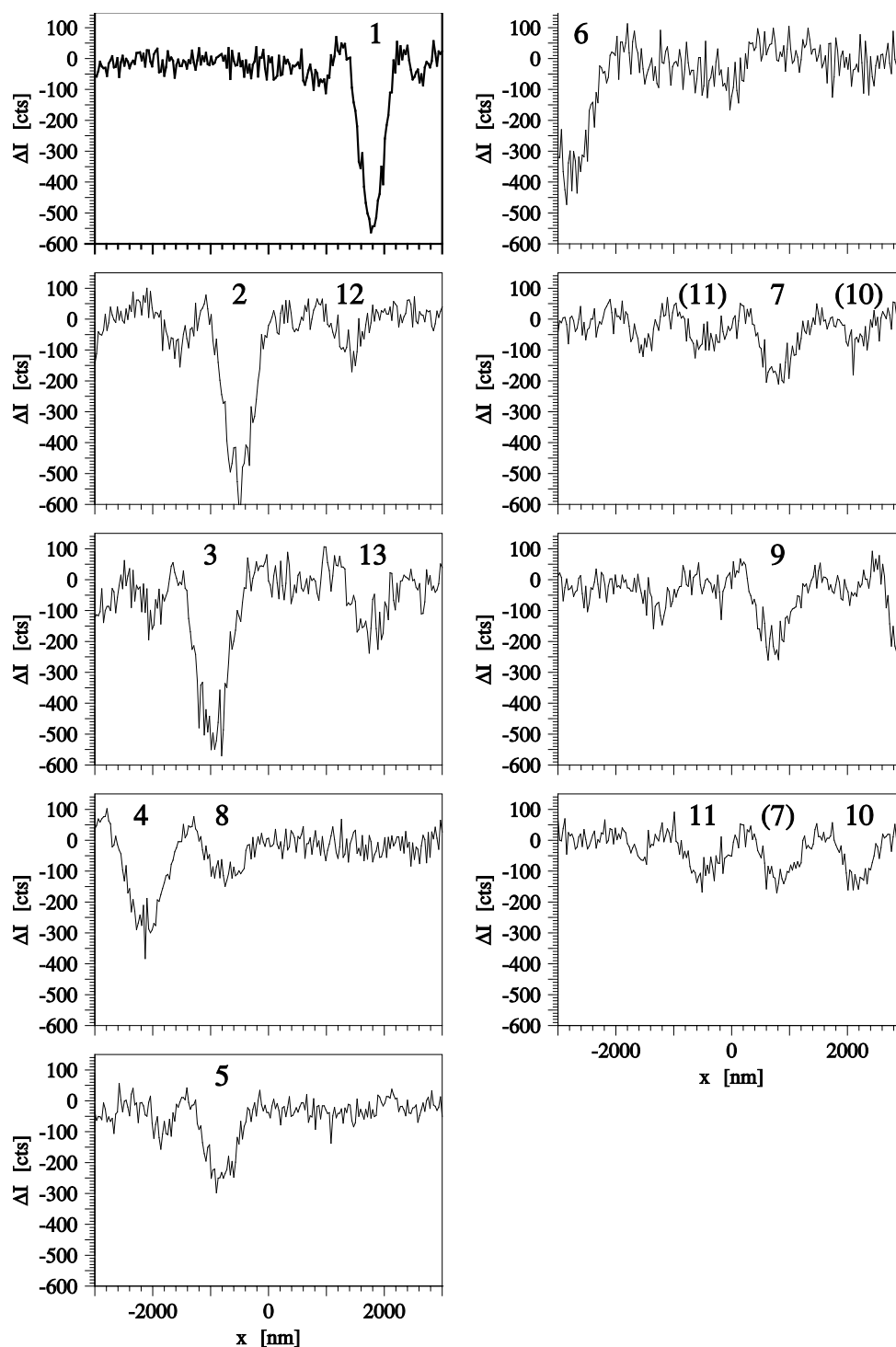


Abb. 5.13: Ph-T-F auf Suprasil (UHV-Aufdampfschicht, $d_{nom} = 14\text{nm}$), Ortsaufgelöste Detektion der $E \rightarrow C$ Schaltreaktion im SNOM; x-Linienscans über die Inseln aus Abb. 5.12 a); Inselnummern aus Abb. 5.8, () angeschnittene Inseln.

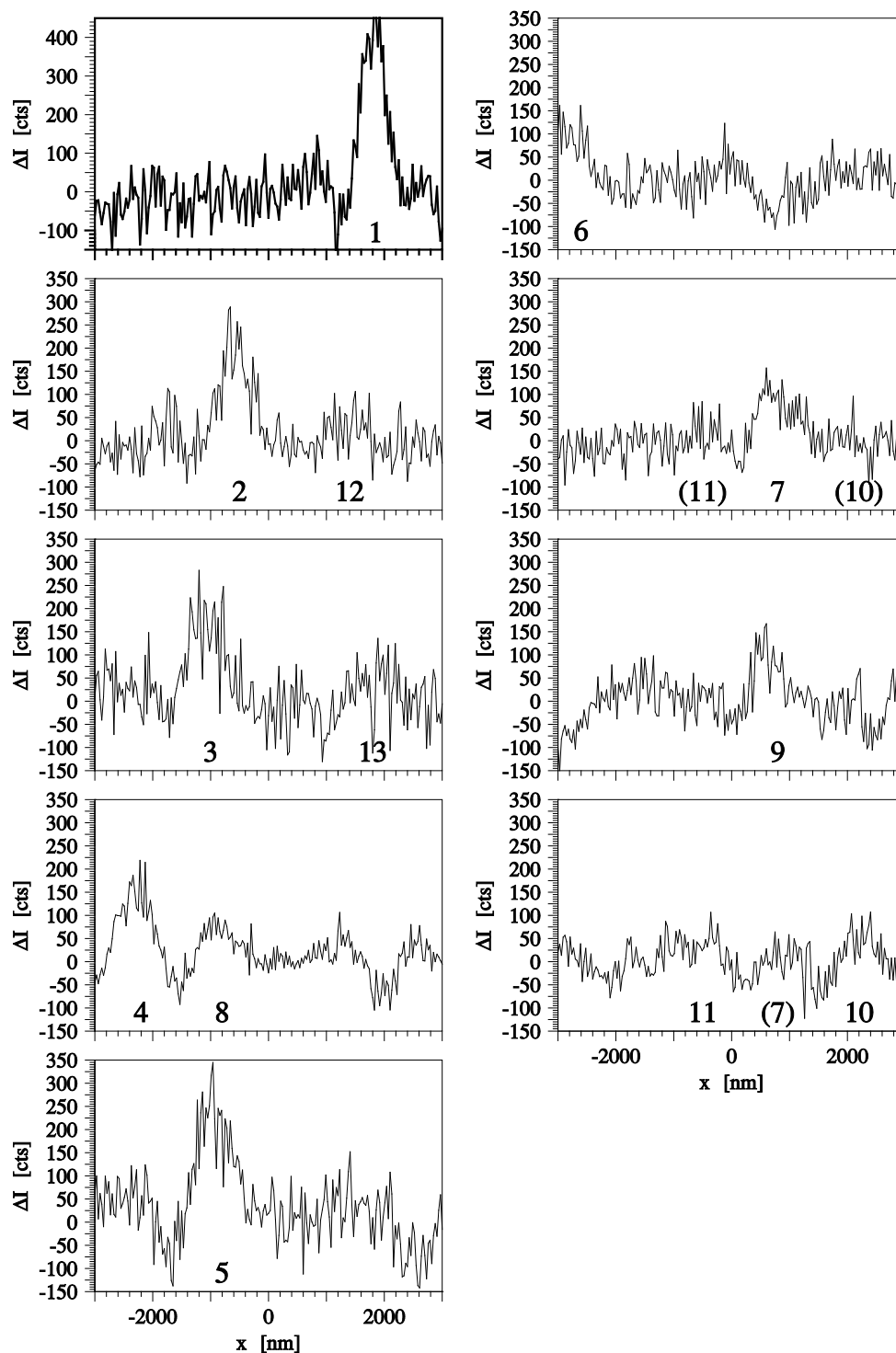


Abb. 5.14: Ph-T-F auf Suprasil (UHV-Aufdampfschicht, $d_{nom} = 14nm$), flächige Detektion der $C \rightarrow E$ Schaltreaktion im SNOM; x-Linienscans über die Inseln aus Abb. 5.12 b); Inselnummern aus Abb. 5.8, () angeschnittene Inseln.

Nr.	ΔI_{EC} [cts]	$FWHM_{EC}$ [nm]	ΔI_{CE} [cts]	$FWHM_{CE}$ [nm]
1	-550	450	400	480
2	-550	550	250	500
3	-530	620	230	650
4	-300	620	270	630
5	-270	680	300	640
6	-380	—	150	—
7	-180	570	150	770
8	-140	600	110	680
9	-220	590	170	580
10	-160	470	100	610
11	-120	750	80	700
12	-140	500	80	700
13	-150	600	100	680

Tab. 5.6: Ph-T-F auf Suprasil (UHV-Aufdampfschicht, $d_{nom} = 14nm$); Absorptionsänderungen ΔI der Inseln für die $E \rightarrow C$ -Verfärbungsreaktion und für die $C \rightarrow E$ -Ausbleichreaktion mit zugehörigen Breiten $FWHM$, Werte entnommen aus den x-Linienscans von Abb. 5.13 und Abb. 5.14; Transmission im Bereich des Substrats $I_0 = 2850cts$.

Absorption beim Schalten. Der detektierte Signalhub bei der Rückreaktion $C \rightarrow E$ ist niedriger als bei der Hinreaktion $E \rightarrow C$.

5.6 Reversibles Schalten einzelner Inseln im SNOM

Bevor im letzten Schritt des reversiblen lokalen Schaltens von UHV-Aufdampfschichten im SNOM einzelne Inseln durch die Messspitze hindurch mit UV-Licht vom E-Isomer zum C-Isomer verfärbt und anschließend mit sichtbarem Licht wieder zum E-Isomer ausgebleicht wurden (vgl. Abb. 5.18), wurde als Vergleich zu den Fernfeldexperimenten eine einzelne Insel im Fernfeld verfärbt ($E \rightarrow C$) und anschließend im SNOM im Nahfeld gebleicht ($C \rightarrow E$). Die Messergebnisse sind in Abb. 5.15 dargestellt. Damit wird ein direkter Vergleich zwischen Fernfeld- und Nahfeld-Schalten möglich.

Das erste Experiment wurde an Insel Nr. 2 aus Abb. 5.12 durchgeführt. Abb. 5.15 zeigt die vollständig ausgebleichte Probe (E-Isomer) zu Beginn der Messungen. Die Aufnahme erfolgte im constant-force-Modus bei $\lambda_m = 514.5nm$ ($I_m = 8\mu W$, $t_m = 5ms$). An der

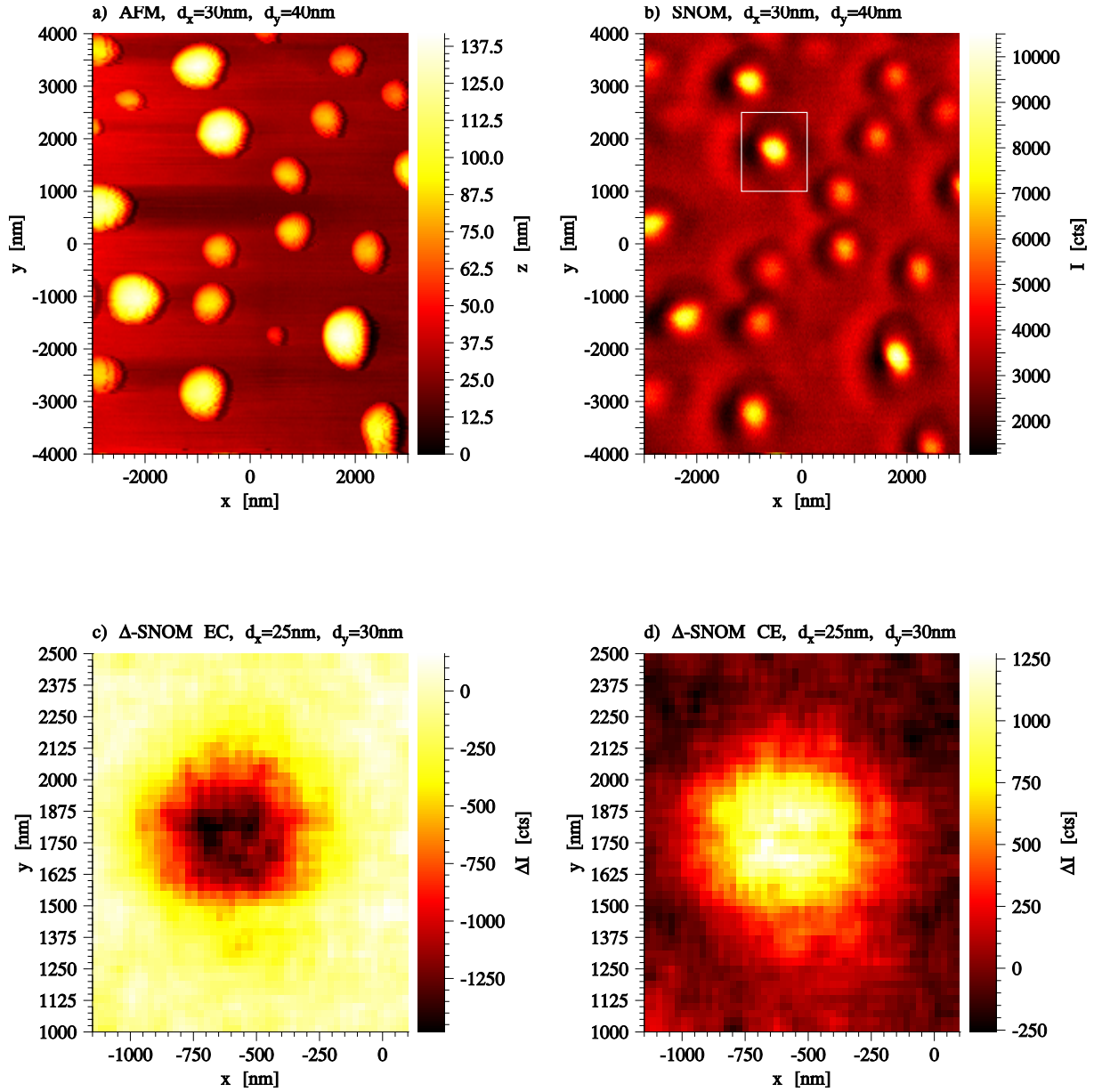


Abb. 5.15: Ph-T-F auf Suprasil (UHV-Aufdampfschicht, $d_{nom} = 14\text{nm}$), Reversibles Schalten einer einzelnen Insel im SNOM; a) AFM; b) SNOM ($\lambda_m = 514.5\text{nm}$, $I_m = 8\mu\text{W}$, $t_m = 5\text{ms}$, c.f.-Modus); Differenzen von SNOM-Aufnahmen vor und nach dem Schalten ($\lambda_m = 514.5\text{nm}$, $I_m = 8\mu\text{W}$, $t_m = 5\text{ms}$, c.h.-Modus $\Delta z = 10\text{nm}$, $I_0 = 3100\text{cts}$); c) Verfärben $E \rightarrow C$ im Fernfeld ($\lambda_{EC} = 350.7\text{nm}$, $I/A = 0.5\text{mW}/\text{cm}^2$, $t_b = 90\text{s}$); d) Ausbleichen $C \rightarrow E$ im Nahfeld ($\lambda_{CE} = 514.5\text{nm}$, $I_b = 8\mu\text{W}$, $t_b = 5\text{min}$).

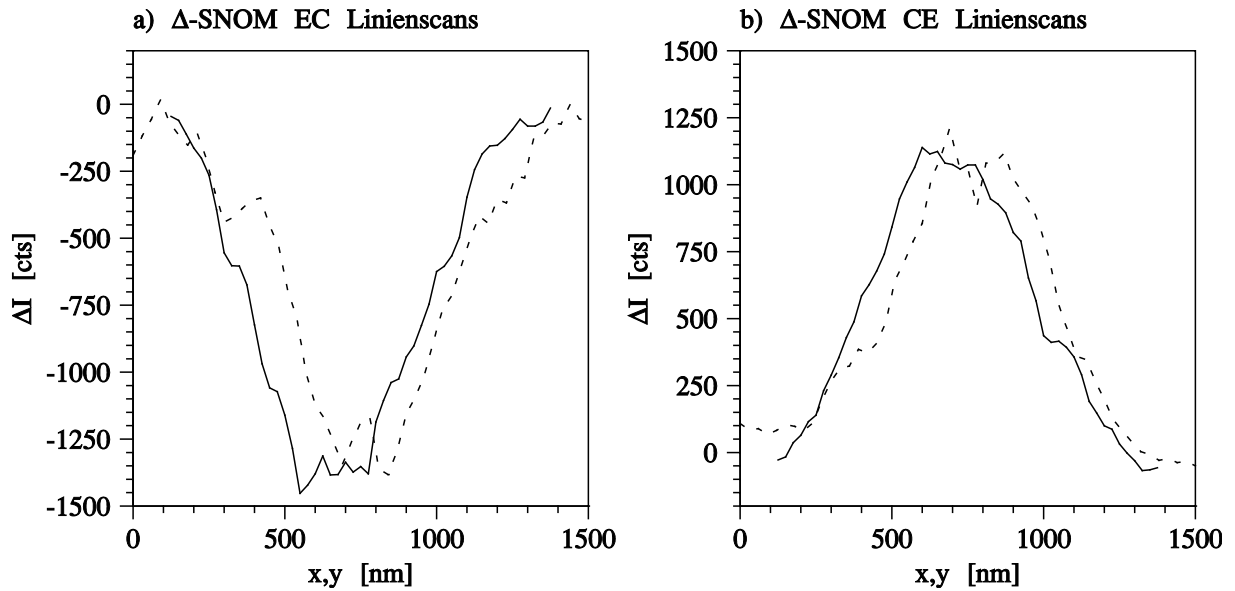


Abb. 5.16: Ph-T-F auf Suprasil (UHV-Aufdampfschicht, $d_{nom} = 14nm$), Reversibles Schalten einer einzelnen Insel im SNOM; Liniensprofile in x- (—) und y-Richtung (---) aus Abb. 5.15 c) und d).

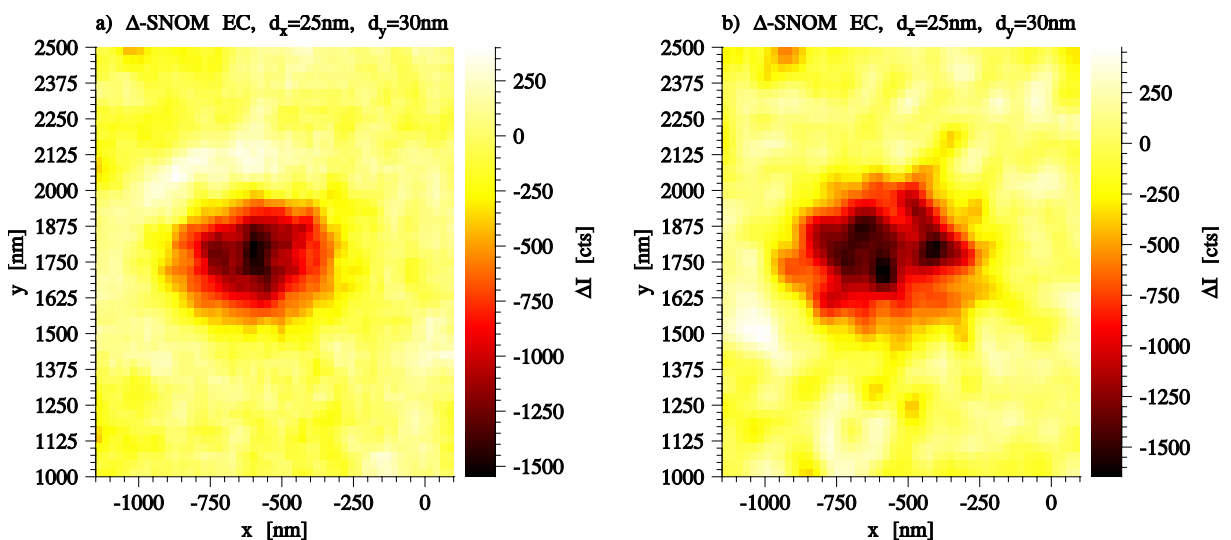


Abb. 5.17: Ph-T-F auf Suprasil (UHV-Aufdampfschicht, $d_{nom} = 14nm$), Fortgesetztes reversibles Schalten einer einzelnen Insel im SNOM; a) und b) zeigen zwei weitere $E \rightarrow C$ -Schaltprozesse an der selben Insel wie in Abb. 5.15.

im SNOM-Bild b) eingezeichneten Insel fanden die weiteren Messungen nachfolgend im constant-height-Modus statt. Der Abstand zwischen SNOM-Spitze und Maximum der Insel wurde dazu auf $\Delta z = 10nm$ eingestellt.

Über dieser Insel wurden drei SNOM-Aufnahmen mit gleicher Anregungsleistung und Detektionswellenlänge wie in Bild b) gemacht. Zwischen Bild 1 und 2 wurde die Insel für $t_b = 90s$ mit UV-Licht ($\lambda_{EC} = 350.7nm$, $I/A = 0.5mW/cm^2$) von der Seite bestrahlt und zum C-Isomer geschaltet. Zwischen Bild 2 und 3 wurde die Insel für $t_b = 5min$ im Zentrum durch die SNOM-Spitze mit sichtbarem Licht ($\lambda_{CE} = 514.5nm$, $I_b = 8\mu W$) bestrahlt.

Abb. 5.15 c) und d) zeigen die Differenzen der SNOM-Bilder $2 - 1$ ($E \rightarrow C$) sowie $3 - 2$ ($C \rightarrow E$). Die Abnahme der Transmission in Bild c) infolge Bildung von C-Isomer durch die UV-Bestrahlung und die Zunahme der Transmission durch das Rückschalten der Insel zum E-Isomer in Bild d) sind deutlich zu sehen.

Zur quantitativen **Auswertung** wurden in x- und y-Richtung SNOM-Linienscans aus Abb. 5.15 c) und d) entnommen. Diese sind in Abb. 5.16 dargestellt.

Es ergibt sich eine Transmissionsänderung für das $E \rightarrow C$ -**Schalten** von $\Delta I_{EC} = -1300cts$. Die absolute Intensitätsdifferenz im E-Zustand zwischen dem Maximum über der Insel und der Intensität der Umgebung ist $\Delta I_E = 9200cts - 3100cts = 6100cts$ (Werte entnommen aus den Rohdaten). Damit ergibt sich ein Signalanteil der Absorption am Gesamtbildkontrast von $1300cts/6100cts = 0.21$. Der Absorptionskontrast im SNOM beträgt $\Gamma_{abs EC} = \frac{1300}{3100} = 0.41$. Die Breite des geschalteten Bereichs aus Abb. 5.16 beträgt $FWHM = 550nm$, der Durchmesser der Insel aus dem AFM-Bild Abb. 5.15 a) auf halber Höhe $\phi = 700nm$, die Höhe $h = 108nm$. Berücksichtigt man, dass die im AFM gemessene Breite der Insel gemäß Abb. 3.10 durch die Messspitze verbreitert ist, so kann davon ausgegangen werden, dass die gesamte Insel geschaltet wurde. Die Auswertung des SNOM-Bildes Abb. 5.15 b) bestätigt dies; die Breite der Insel ergibt sich aus den optischen Messdaten zu $\phi = 600nm$.

Die Transmissionsänderung für die $C \rightarrow E$ -**Ausbleichreaktion** beträgt $\Delta I_{CE} = 1200cts$. Dies entspricht einem Absorptionskontrast $\Gamma_{abs CE} = \frac{1200}{3100} = 0.39$. Der Bereich, in dem diese Reaktion stattfand, ermittelt sich aus den Linienscans zu $FWHM = 600nm$. Es wurde also wiederum der gesamte Bereich der Insel geschaltet.

Der um $100cts$ größere Signalhub ΔI_{EC} für die Hinreaktion gegenüber dem der Rückreaktion ΔI_{CE} deutet darauf hin, dass die Ausbleichreaktion im SNOM noch nicht ganz vollständig abgelaufen ist. Dies liegt an der kurzen Bestrahlungsdauer t_b . Bei längerer Bestrahlzeit verläuft die Rückreaktion $C \rightarrow E$ vollständig wie später in diesem Abschnitt noch gezeigt wird.

Die Inseln sind im SNOM **mehrfach reversibel schaltbar**. In Abb. 5.17 sind die

Differenzen ΔEC der SNOM-Bilder für zwei weitere Schaltzyklen dargestellt. Die Transmissionsänderungen beim Schalten sind mit $\Delta I_{EC} = -1300cts$ unverändert, d.h. die Schaltbarkeit geht auch bei mehrfachem Hin- und Rückschalten nicht verloren.

Reversibles Schalten im Nahfeld

In Abb. 5.18 wurden sowohl die $E \rightarrow C$ -Schaltreaktion bei $\lambda_{EC} = 350.7nm$ als auch die $C \rightarrow E$ -Schaltreaktion bei $\lambda = 514.5nm$ durch die SNOM-Spitze induziert. Abb. 5.19 zeigt die entlang der Koordinatenachsen aus Abb. 5.18 c) und d) entnommenen Linienscans. Das Experiment wurde, um den Einfluss der Detektion auf den Schaltzustand möglichst gering zu halten, mit kürzeren Messzeiten ($t_m = 2ms$) bei reduzierter Anregungsintensität $I_m = 3\mu W$ durchgeführt.

Die Signalhübe betragen für die $E \rightarrow C$ -Reaktion $\Delta I_{EC} = -450cts$ und für die $C \rightarrow E$ -Reaktion $\Delta I_{CE} = 120cts$. Obwohl die $C \rightarrow E$ -Rückreaktion auf Grund kurzer Vis-Bestrahlzeit t_B und geringer Anregungsleistung noch nicht vollständig abgelaufen ist, konnte die Teilreaktion bereits im SNOM beobachtet werden. Der Absorptionskontrast beträgt $\Gamma_{abs CE} = 120cts/1980cts = 0.06$ bei einer mittleren Signalintensität auf dem Suprasilssubstrat $I_0 = 1980cts$. Der Absorptionskontrast für die Verfärbungsreaktion $E \rightarrow C$ ergibt sich zu $\Gamma_{abs EC} = 450cts/1980cts = 0.23$.

Der Durchmesser der geschalteten Insel im AFM beträgt $\phi = 700nm$. Dieser Wert ist, wie bereits erläutert wurde, durch die Messspitze verbreitert. Aus Abb. 5.18 b) folgt ein Inseldurchmesser $\phi = 500nm$. Die Breite des geschalteten Bereichs ergibt sich aus Abb. 5.19 zu $FWHM = 500nm$ sowohl für die $E \rightarrow C$ - als auch für die $C \rightarrow E$ -Reaktion. Die Insel wurde also über die gesamte Breite geschaltet.

In den in Abb. 5.15 und Abb. 5.18 gezeigten Schaltexperimenten war das $C \rightarrow E$ -Rückschaltsignal stets niedriger als das Signal im vorausgegangenen $E \rightarrow C$ -Bild. Der noch ausstehende Beweis, dass die $C \rightarrow E$ -Rückreaktion bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht im SNOM ebenfalls vollständig verläuft wie nach den Ergebnissen der Mehrfachschaltexperimente erwartet, wird im nächsten Abschnitt geführt.

Zeitliche Entwicklung des C-Isomers – Vollständigkeit der Rückreaktion

Abb. 5.20 zeigt die paarweisen Differenzen von sechs in Folge aufgenommenen SNOM-Bildern (Bilder b – f) einer Insel, die zuvor im C-Zustand präpariert wurde (Bild a)). Die Detektion erfolgte bei $\lambda_m = 514.5nm$ mit $I_m = 8\mu W$ und $t_m = 5ms$. Zwischen zwei Messungen wurde die Insel für $t_b = 30s$ (Zeitdauer bis Messfile gespeichert und Gerät für die nächste Messung bereit) bestrahlt.

Die Transmission der betrachteten Insel steigt kontinuierlich, entsprechend einem positiven Differenzsignal in den Bildern b) bis f) an, was einem kontinuierlichen Rückschalten

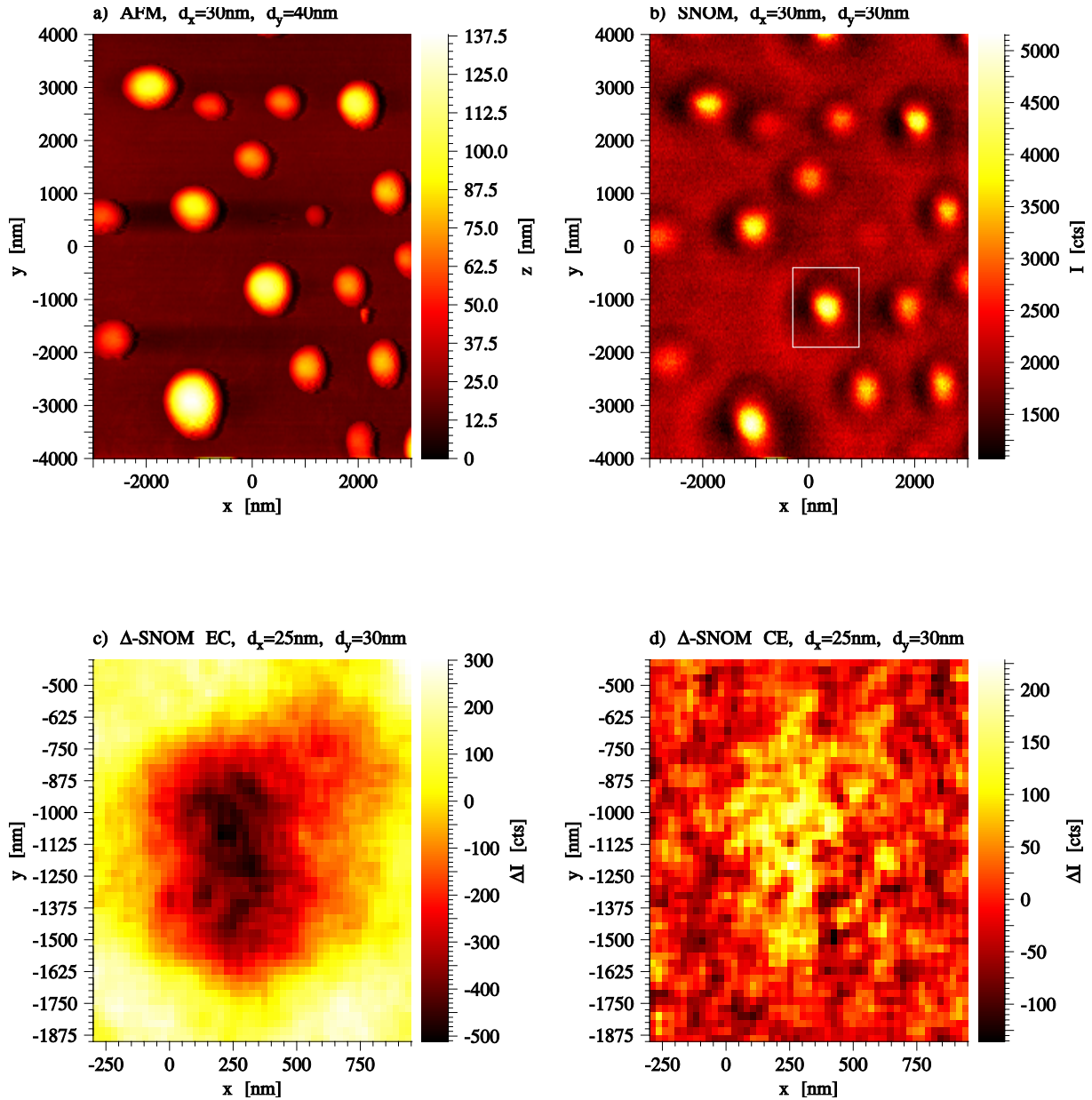


Abb. 5.18: Ph-T-F auf Suprasil (UHV-Aufdampfschicht, $d_{nom} = 14\text{nm}$), Reversibles Schalten einer einzelnen Insel durch die SNOM-Spitze; a) AFM; b) SNOM ($\lambda_m = 514.5\text{nm}$, $I_m = 3\mu\text{W}$, $t_m = 5\text{ms}$, c.f.-Modus); Differenzen von SNOM-Aufnahmen vor und nach dem Schalten ($\lambda_m = 514.5\text{nm}$, $I_m = 3\mu\text{W}$, $t_m = 2\text{ms}$, c.h.-Modus $\Delta z = 20\text{nm}$, $I_0 = 1980\text{cts}$); c) Verfärben $E \rightarrow C$ ($\lambda_{EC} = 350.7\text{nm}$, $I_b = 20\mu\text{W}$, $t_b = 6\text{min}$); d) Ausbleichen $C \rightarrow E$ ($\lambda_{CE} = 514.5\text{nm}$, $I_b = 3\mu\text{W}$, $t_b = 3\text{min}$).

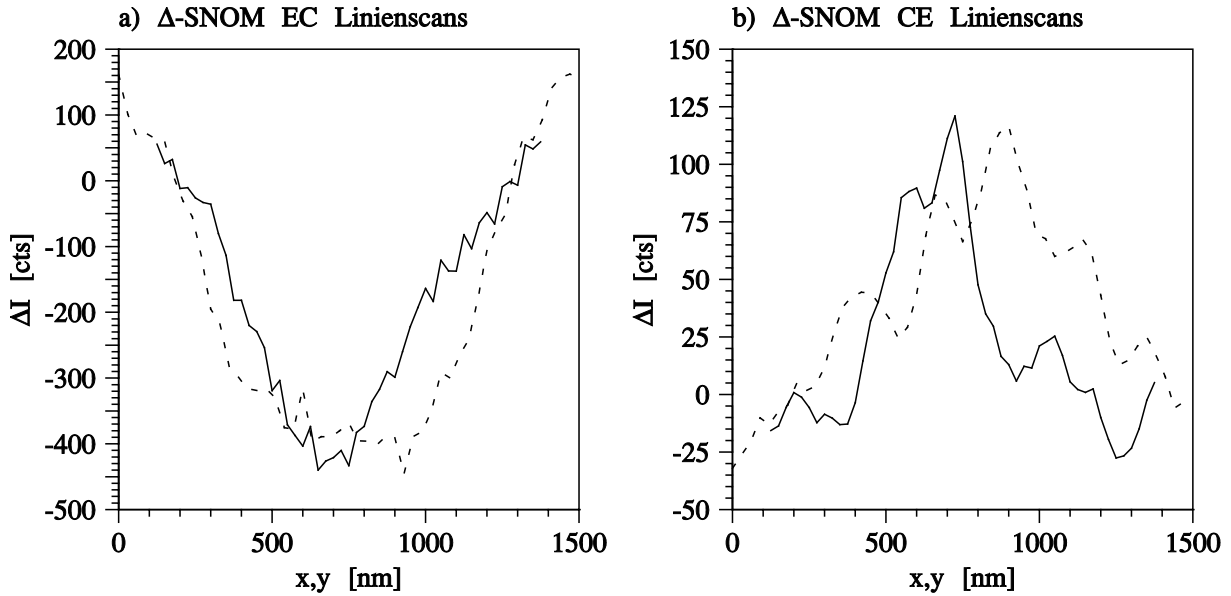


Abb. 5.19: Ph-T-F auf Suprasil (UHV-Aufdampfschicht, $d_{nom} = 14nm$), Reversibles Schalten einer einzelnen Insel im SNOM; Linienprofile in x- (—) und y-Richtung (---) aus Abb. 5.18 c) und d).

Bild	a)	b)	c)	d)	e)	f)
$\overline{\Delta I}$ [cts]	-1900	+1270	+355	+175	+50	+10

Tab. 5.7: Ph-T-F auf Suprasil (UHV-Aufdampfschicht, $d_{nom} = 14nm$), Entwicklung des Schaltzustands einer Insel bei mehrfachem aufeinander folgenden Auslesen im SNOM mit $\lambda_m = 514.5nm$; über den Bereich der Insel gemittelte Intensitätsänderungen ΔI aus Abb. 5.20; $I_0 = 3200cts$.

der Insel zum E-Isomer während der Bildaufnahmen entspricht. In der ersten SNOM-Aufnahme zu Bild f) ist der E-Zustand fast vollständig erreicht, weshalb im Differenzbild f) nur noch Rauschen um den Nullpunkt zu sehen ist. Die über den Bereich der Insel gemittelten Werte für die Änderung des Transmissionssignals $\overline{\Delta I}$ sind in Tab. 5.7 wiedergegeben. Daraus ergibt sich, dass die Insel im SNOM **vollständig zum E-Isomer zurückgeschaltet** wurde.

Gleichzeitig macht das Experiment ein Problem bei der Bildaufnahme deutlich. In Abb. 5.15 war die Schaltreaktion trotz $t_b = 5min$ und gleicher Anregungsintensität noch unvollständig. Um die Vollständigkeit der Schaltreaktion in diesem Experiment bei einer Summe der Bestrahlzeiten t_b von „nur“ $t = 150s$ zu verstehen, muss bedacht werden, dass die Probe auch **während der Messung selbst** flächendeckend bestrahlt und dabei geschaltet wird.

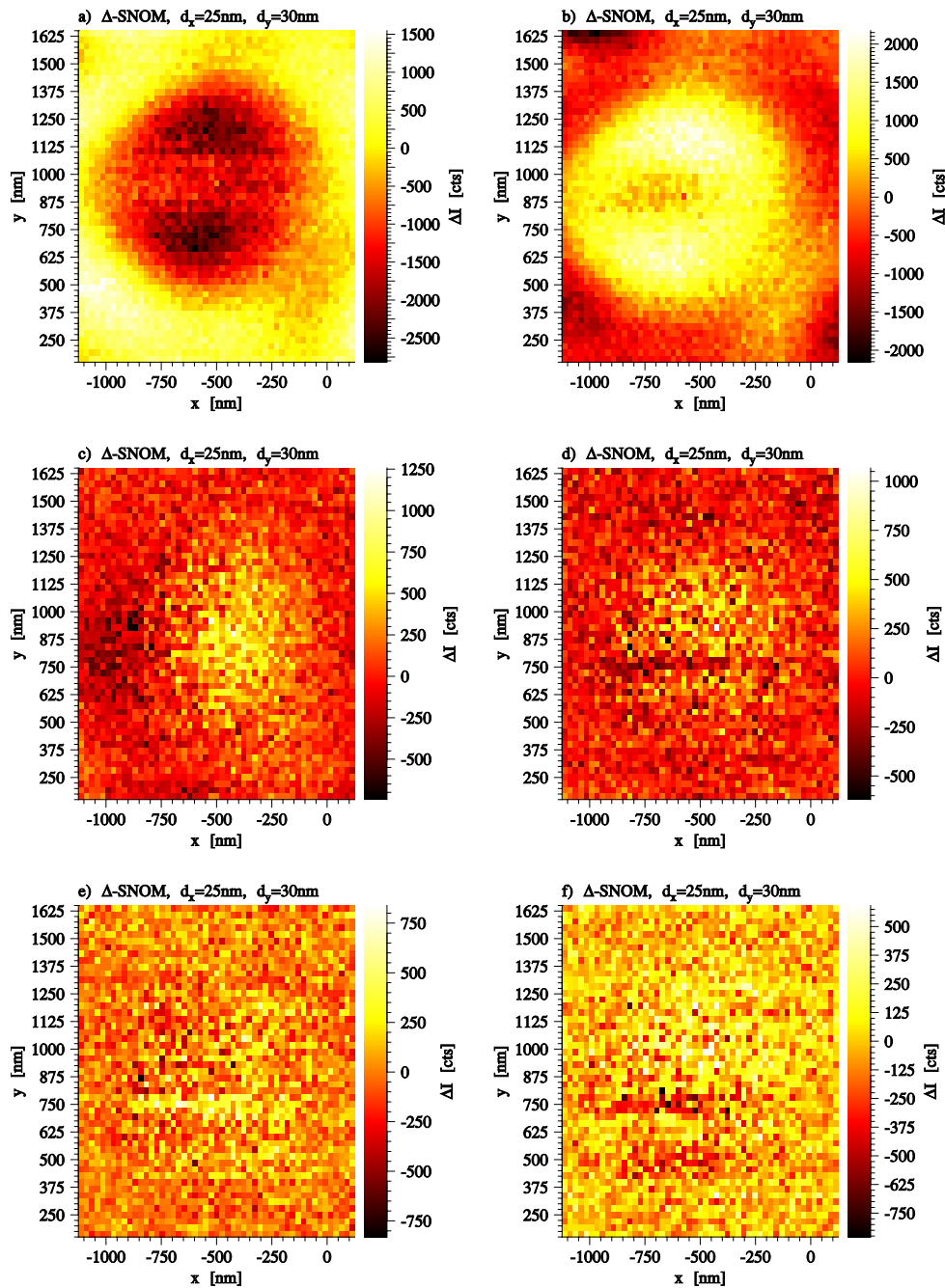


Abb. 5.20: Ph-T-F auf Suprasil (UHV-Aufdampfschicht, $d_{nom} = 14nm$), Entwicklung des Schaltzustands einer Insel bei mehrfachem Auslesen im SNOM mit $\lambda_m = 514.5nm$ ($I_m = 8\mu W$, $t_m = 5ms$, c.h.-Modus $\Delta z = 20nm$), $I_0 = 3200cts$; paarweise Differenzen sukzessiver SNOM-Aufnahmen, a) Präparation der Insel im C-Isomer, b) – f) Zerfall des C-Zustands und Rückschalten nach E; Bestrahlung zwischen zwei Messungen für $t_b = 30s$ durch die SNOM-Spitze ($\lambda_b = 514.5nm$, $I_b = 8\mu W$).

Dieses Problem bei der Transmissionsdetektion des Schaltzustands ist als **Ausleseinstabilität** des Fulgids bekannt.

Die Ausleseinstabilität ist dafür verantwortlich, dass die Probe bei der Abfrage des Schaltzustandes mit sichtbarem Licht ($\lambda_m = 514.5nm$) nach einigen Bildern in den E-Zustand übergeht.

5.7 Schalten von überdeckten Fulgidschichten im SNOM

Zur REM-Untersuchung der verschiedenen Schichtstrukturen, die sich beim Aufdampfen einer **Ph-T-FC**-Schicht ausbilden, war eine der Proben mit Gold (Au) bedampft worden. Diese überdeckte **Ph-T-FC**-Schicht lässt sich im SNOM **reversibel** schalten. Das Experiment wurde analog zu den in Kapitel 5.6 beschriebenen Messungen an Schichten des reinen Fulgids geführt.

Der Einfluss der Au-Schicht in der SNOM-Messung beschränkt sich auf einen zusätzlichen Absorptionsanteil. In Abb. 5.21 ist die Au-Schicht an einer Stelle verletzt. Die Transmission im SNOM ist an dieser Stelle um den Faktor 2.5 höher als auf der übrigen Fläche. An dieser Stelle wurde gleichzeitig die Schichtdicke der Au-Schicht im AFM bestimmt. Aus dem AFM-Linienscan in Abb. 5.21 c) ergibt sich ein Wert $d_{Au} = 8nm$.

Abb. 5.22 zeigt die Ergebnisse des lokalen Nahfeld-Schaltexperiments an der überdeckten Schicht, das analog zu dem aus Abb. 5.18 durchgeführt wurde.

Die Anregungsintensität zur Messung des Schaltzustandes betrug $I_m = 5.5\mu W$ bei $\lambda_m = 514.5nm$ die Messzeit pro Datenpunkt $t_m = 5ms$. Geschaltet wurde die Insel durch die SNOM-Spitze in $E \rightarrow C$ -Richtung ($\lambda_{EC} = 350.7nm$, $I_b = 43\mu W$, $t_b = 3min$) und in $C \rightarrow E$ -Richtung ($\lambda_{CE} = 514.5nm$, $I_b = 5.5\mu W$, $t_b = 30s$).

In Abb. 5.23 sind die Profile aus den Differenzbildern c) und d) in Abb. 5.22 entlang der Koordinatenachsen dargestellt. Die Signalhübe ergeben sich für die $E \rightarrow C$ -Reaktion zu $\Delta I_{EC} = -250cts$ und für die $C \rightarrow E$ -Reaktion zu $\Delta I_{CE} = 250cts$, d.h. die Reaktion verläuft vollständig reversibel. Bei einer Untergrundintensität über dem goldbedeckten Substrat von $I_0 = 875cts$ ergibt sich der Absorptionskontrast für die Schaltreaktionen $E \rightarrow C$ und $C \rightarrow E$ zu $\Gamma_{abs} = 250cts/875cts = 0.29$.

Der Durchmesser des im SNOM geschalteten Bereichs der Insel beträgt $FWHM = 300nm$, die Breite der Insel im AFM $\varnothing = 1000nm$. Allerdings ist die im AFM gemessene Breite stark durch Messspitze vergrößert. Aus der Auswertung des SNOM-Bildes Abb. 5.22 b) ergibt sich eine Inselbreite von $\varnothing = 500nm$. Die Differenz zwischen Inselbreite \varnothing aus dem SNOM-Bild und $FWHM$ aus den Differenzbildern deutet darauf hin, dass die goldüberdeckte Insel nur im Zentrum der Insel geschaltet wurde. Ein möglicher Grund

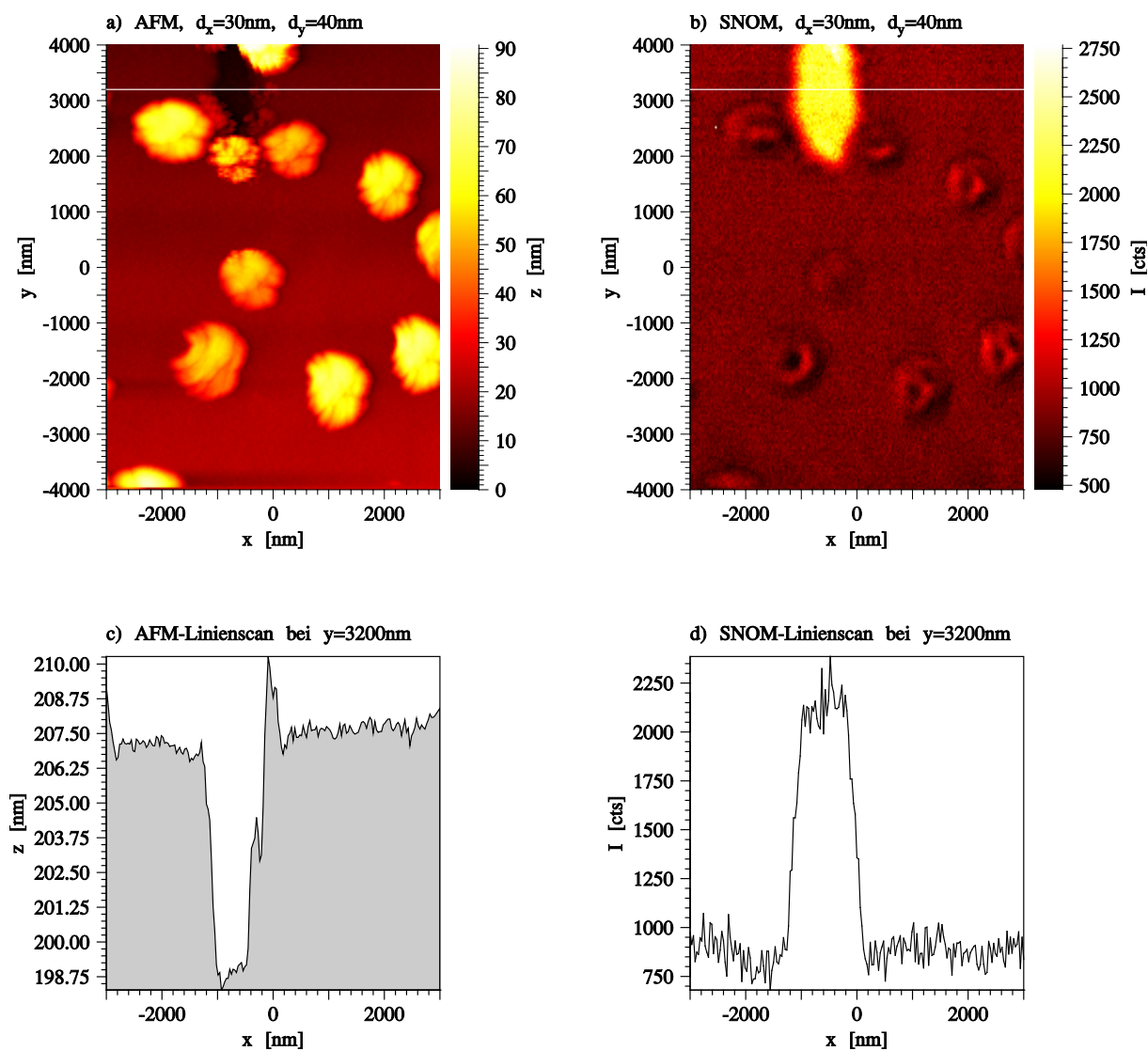


Abb. 5.21: Ph-T-F auf Suprasil (UHV-Aufdampfschicht, $d_{nom} = 14\text{nm}$) überdeckt mit 8nm Gold; ein Loch in der Au-Schicht dient zur Bestimmung der Schichtdicke im AFM (Bild a) und herausgezeichneter x-Linienscan c)) und zur Bestimmung der Auswirkung der Au-Schicht auf den optischen Kontrast im SNOM (Bild b) und herausgezeichneter x-Linienscan d), $\lambda_m = 350.7\text{nm}$, $I_m = 30\mu\text{W}$, $t_m = 5\text{ms}$, c.f.-Modus).

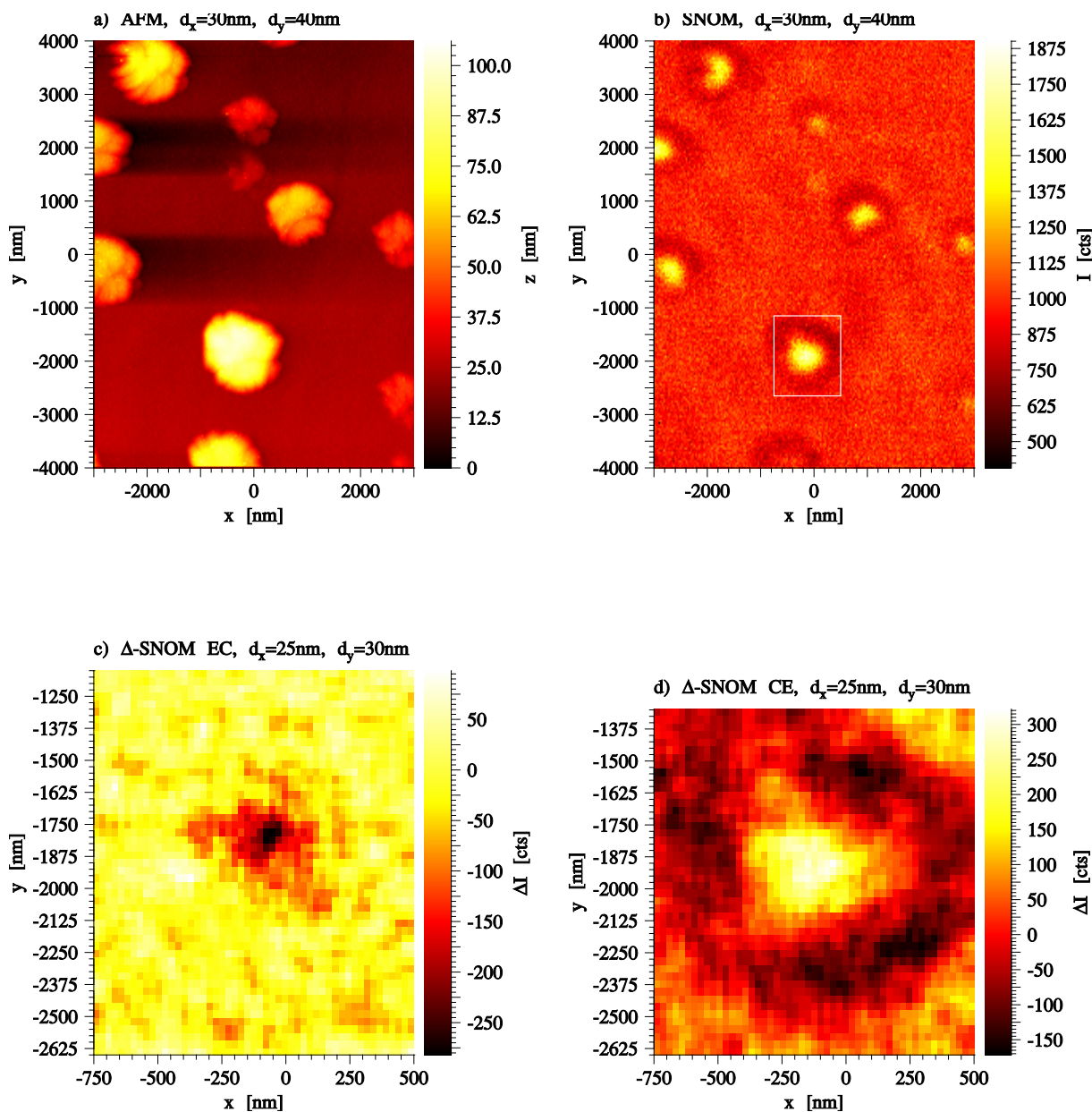


Abb. 5.22: Ph-T-F auf Suprasil (UHV-Aufdampfschicht, $d_{nom} = 14\text{nm}$) überdeckt mit 8nm Gold, Reversibles Schalten einer einzelnen Insel im SNOM; a) AFM; b) SNOM ($\lambda_m = 514.5\text{nm}$, $I_m = 5.5\mu\text{W}$, $t_m = 5\text{ms}$, c.f.-Modus, $I_0 = 875\text{cts}$); Differenzen der SNOM-Aufnahmen vor und nach den Schaltexperimenten ($\lambda_m = 514.5\text{nm}$, $I_m = 5.5\mu\text{W}$, $t_m = 5\text{ms}$, c.h.-Modus $\Delta z = 45\text{nm}$); c) Verfärben $E \rightarrow C$ ($\lambda_{EC} = 350.7\text{nm}$, $I_b = 43\mu\text{W}$, $t_b = 3\text{min}$); d) Ausbleichen $C \rightarrow E$ ($\lambda_{CE} = 514.5\text{nm}$, $I_b = 5.5\mu\text{W}$, $t_b = 30\text{s}$).

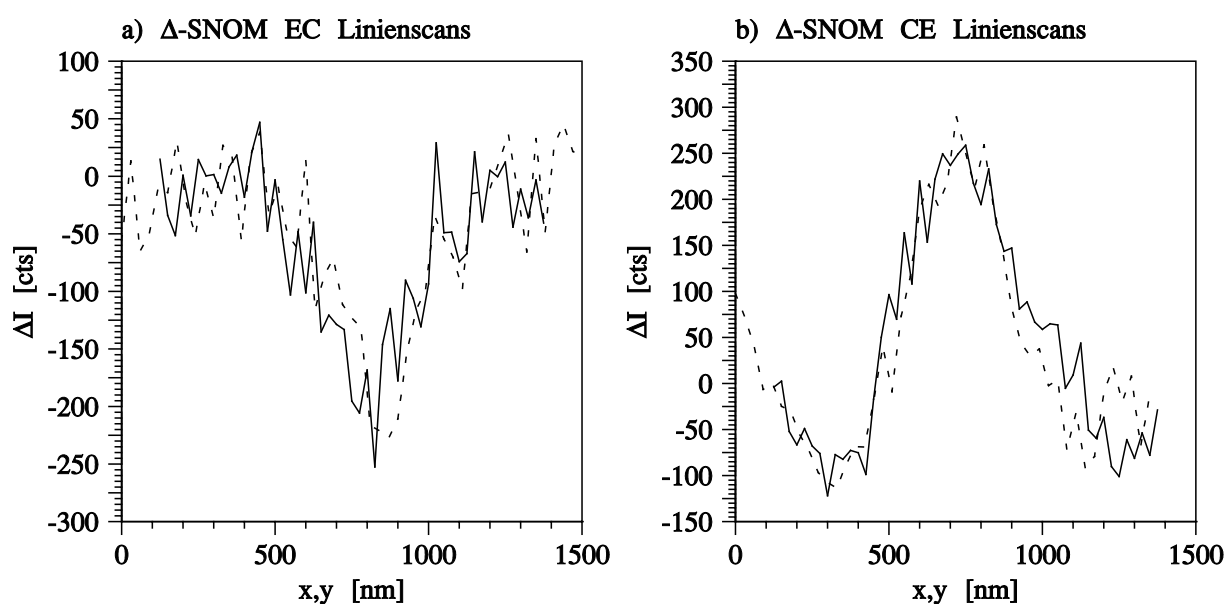


Abb. 5.23: Ph-T-F auf Suprasil (UHV-Aufdampfschicht, $d_{nom} = 14nm$) überdeckt mit 8nm Au, Reversibles Schalten einer einzelnen Insel im SNOM; Liniensprofile in x- (—) und y-Richtung (---) aus Abb. 5.22 c) und d).

dafür ist, dass die geschlossene Goldschicht das freie Volumen in der Randschicht der Insel so weit einschränkt, dass die Schaltreaktionen auf Grund sterischer Behinderung unterbunden werden. Diese Argumentation kann jedoch allenfalls als Arbeitshypothese für weitere Untersuchungen verwendet werden. Gezeigt wurde aus vorstehender Messung, dass die goldüberdeckte Insel auf einem Bereich von $\phi = 300nm$ reversibel im Nahfeld geschaltet werden kann und sich der Schaltprozess im SNOM detektieren lässt.

Die reversible Schaltreaktion am goldüberdeckten Fulgid konnte nur im SNOM nachgewiesen werden. Im Fernfeld konnte der Schaltvorgang dagegen wegen der dominanten Absorption der Au-Schicht, die die C-Bande des Fulgids vollständig überlagert, nicht beobachtet werden.