

6 Diskussion

Aus den beiden vorangegangenen Kapiteln 4 und 5 wurde deutlich, dass sich Fulgide reversibel und lokal schalten lassen. Um dieses Ziel zu erreichen, wurden zweierlei Wege verfolgt:

Bei den **Polymerfilmen** geht man von einem homogenen, fulgidhaltigen spin-coating-Film als Probe aus. Die Lokalisierung des Schaltprozesses im Film erfolgt einzig durch die Wechselwirkung mit der SNOM-Spitze.

UHV-Aufdampfschichten bilden beim Tempern auf Raumtemperatur eine proben-intrinsische Struktur aus. Die Inselstruktur, die für die Schaltexperimente ausgewählt wurde, gibt auf der Probe ein Muster von schaltbaren und nicht schaltbaren Bereichen vor und führt bereits dadurch zur Lokalisierung des Schaltprozesses. Mit Hilfe des SNOMs können einzelne Inseln adressiert und geschaltet werden.

Durch die **Wechselwirkung der Probe mit der AFM/SNOM-Spitze** werden sowohl die Lokalisierung wie auch die Nachweisbarkeit der Schaltprozesse in Polymerfilmen und UHV-Aufdampfschichten beeinflusst. Durch die Kombination von mechanischer und optischer Wechselwirkung zwischen Messsonde und Inselstruktur ergeben sich in den SNOM-Bildern der UHV-Aufdampfschichten zusätzliche Signalbeiträge.

Die einzelnen Aspekte werden in den nachfolgenden Abschnitten zusammenhängend diskutiert. Die Diskussion der Messungen wird hauptsächlich auf qualitativer Ebene geführt. Da die einzelnen Messspitzen in ihren Charakteristiken individuellen Schwankungen unterliegen (vgl. Tab. 3.2), ist der quantitative Vergleich zwischen verschiedenen Serien von Experimenten nur bedingt möglich. Zahlenangaben sind daher als Richtwerte für Tendenzen und zur Veranschaulichung der beschriebenen Ergebnisse zu verstehen.

6.1 Fulgide in Polymerfilmen

Der lokale Schaltprozess im SNOM wurde an fulgidhaltigen Polymerfilmen auf zweierlei Arten nachgewiesen. In dicken Filmen **Ph-T-F** in **PMMA** oder **PS** als Trägerpolymer wurden die $E \rightarrow C$ - und die $C \rightarrow E$ -Reaktion in **Absorption** detektiert. An dünnen Filmen von **T-iFm-Cou** in **PMMA** kann der reversible lokale Schaltprozess durch die geschaltete **Fluoreszenz** des mit dem Fulgimid verknüpften **Coumarin-Chromophors** detektiert werden.

6.1.1 Schalten unter Absorptionsdetektion

Die absorptionsdetektierten Schaltexperimente (vgl. Abschnitt 4.1) erfordern **dicke Proben**, um den Schaltprozess mit ausreichendem Signalhub im SNOM detektieren zu

können. Es wurden Spin-coating-Filme von **Ph-T-F** in **Polymer** mit Dicken $d = 20\mu\text{m}$ bei einer Fulgidkonzentration $c_{F/P} = 0.044\text{mol/l}$ und $d = 8\mu\text{m}$ bei $c_{F/P} = 0.21\text{mol/l}$ verwendet.

Die Detektion des Schaltprozesses erfolgt mit der selben Wellenlänge, bei der die Probe auch geschaltet wird. Die Unterscheidung zwischen geschalteten und nicht geschalteten Bereichen auf der Probe ist innerhalb eines SNOM-Bildes möglich durch Vergleich zwischen der Transmission an der geschalteten Stelle und der Transmission der Umgebung.

Die gemessenen **Strukturgrößen** der geschalteten Bereiche liegen zwischen $FWHM = 1850\text{nm}$ ($E \rightarrow C$) bzw. $FWHM = 1450\text{nm}$ ($C \rightarrow E$) beim $d = 20\mu\text{m}$ dicken Film und $FWHM = 875\text{nm}$ beim $d = 8\mu\text{m}$ dicken Film. Dies entspricht größenordnungsmäßig $n \sim 10^8$ Fulgidmolekülen im Anregungsvolumen. Die Bildkontraste bei der Absorptionsdetektion betragen nach (13) aus Abschnitt 3.1 $\Gamma = 0.66$ für die $C \rightarrow E$ -Reaktion und $\Gamma = 0.41$ für die $E \rightarrow C$ -Reaktion.

Die Detektion mit $\lambda_m = \lambda_b$ führt während der Detektion zum flächigen Schalten der gesamten gemessenen Probe, d.h. im Laufe der Zeit nimmt bei mehrfachem Auslesen zum einen die absolute Transmission flächig über die Probe zu. Dies bedeutet eine Verringerung des Bildkontrasts $\Gamma = \frac{I_{\text{geschaltet}} - I_{\text{Umgebung}}}{I_{\text{Umgebung}}}$ im SNOM-Bild und somit eine Verschlechterung des eigentlichen Signals. Ferner kommt es durch Sättigungseffekte auf Grund der endlichen Probendicke zu einer zusätzlichen Verbreiterung des geschalteten Bereichs in der Probe und damit auch des Messsignals im SNOM. Dennoch lässt sich die Probe innerhalb des Scanbereichs von $3\mu\text{m} \cdot 3\mu\text{m}$ an mehreren Stellen schalten. Diese Stellen können als getrennt geschaltete Bereiche im SNOM detektiert werden.

Die Grenzen des absorptionsdetektierten Schaltens in Polymerfilmen liegen also in der Notwendigkeit, für einen ausreichenden Schaltsignalhub in der hier verwendeten Apparatur dicke Proben und hohe Anregungsleistungen für den Nachweis verwenden zu müssen. Dicke Proben verursachen auch bei punktueller Bestrahlung im SNOM breite geschaltete Bereiche, da die lokale Begrenzung des elektromagnetischen (Nah-)Feldes vor der SNOM-Spitze nur auf einen geringen Tiefenbereich von $d \approx \lambda/2$ in der Probe begrenzt ist. Tiefer im Film breitet sich das Anregungslicht mit Fernfeldcharakteristik, also quasi als Kugelwelle aus und bewirkt so die breiten geschalteten Bereiche. Hohe Anregungsleistungen verursachen ungewollte Veränderungen in der Probe, da die Detektionswellenlänge und die Schaltwellenlänge übereinstimmen (Ausleseinstabilität); die Probe wird durch den Detektionsprozess selbst teilweise geschaltet.

6.1.2 Schalten unter Fluoreszenzdetektion

Auf Grund des besseren Signal-Rauschverhältnisses bei der Fluoreszenzdetektion (vgl. Abschnitt 4.2.1) ist es möglich, **dünnere Filme** als Proben zu verwenden und damit

die Nachteile, die sich bei der Absorptionsdetektion aus der Probendicke ergeben, zu vermeiden.

Als Proben wurden $d = 70nm$ dicke spin-coating-Filme von **T-iFm_E-Cou** in **PMMA** mit einer Konzentration $c_{F/P} = 0.13mol/l$ verwendet.

Die Detektion der Schaltprozesse in der Probe erfolgt durch die **geschaltete Fluoreszenz** des mit dem Fulgimidgrundkörper verknüpften Coumarin-Chromophors. Aus dem Vergleich der Fluoreszenzintensitäten im SNOM-Bild ist die Unterscheidung zwischen geschalteten Bereichen und Umgebung innerhalb eines einzelnen SNOM-Bildes möglich (Abschnitt 4.2.3).

T-iFm_E-Cou in **PMMA** ist im SNOM **lokal und reversibel schaltbar**. Die im SNOM gemessene Breite des reversibel geschalteten Bereichs auf dem spin-coating-Film beträgt $FWHM = 500nm$ entsprechend $n \sim 10^6$ Fulgidmolekülen im geschalteten Volumen. Der Bildkontrast im SNOM bei der Fluoreszenzdetektion ist ein reiner Fluoreszenzkontrast. Dieser ergibt sich nach den Gleichungen (13), (14) und (15) zu $\Gamma = \Gamma_{fl} = \Gamma_{fl;E} = 0.34$.

Die Schaltwellenlängen und die Anregungswellenlänge für den Fluoreszenznachweis sind verschieden. Nach dem zu Grunde liegenden Niveaumodell für die Energielagen der beiden Isomere E und C von **T-iFm-Cou** (Abb. 4.6) sollte daher die Detektion den Schaltzustand der Probe unbeeinflusst lassen.

Zwei Nachteile limitieren die Methode der Fluoreszenzdetektion beim **T-iFm-Cou**. Wegen des spektral selektiven Nachweises und des kleinen Anregungsvolumens im SNOM müssen hohe Anregungsintensitäten verwendet werden. Dies führt auf Grund der begrenzten photochemischen Stabilität des Coumarin-Chromophors, das bei hohen Anregungsleistungen, wie sie im SNOM vorkommen, inaktiviert wird, im Laufe der Messung zu einem irreversiblen Abfall der Fluoreszenz. Entgegen dem theoretischen Modell wird trotz unterschiedlicher Wellenlängen für Detektion und Schaltvorgänge eine Beeinflussung des Isomerenzustandes des Fulgids durch die Messung beobachtet. Die Anregung bei $\lambda_{ex} = 457.9nm$ zur Detektion bei $\lambda_{fl} = 478nm$ führt zum Rückschalten des C-Isomers zum E-Isomer und damit zum Wiederanstieg der Fluoreszenz. Grund dafür sind möglicherweise die spektrale Überlappung der Absorptionsbanden von Fulgimid-Teil und Coumarin-Chromophor bzw. die Reabsorption der Coumarin-Fluoreszenz über die C-Bande des Fulgids.

6.2 Fulgide in UHV-Aufdampfschichten

Von **Ph-T-F_C** lassen sich **dünne Aufdampfschichten** auf Suprasil, die bei Umgebungsbedingungen stabil sind, herstellen. Die Schalteigenschaften dieser Schichten wurden im SNOM in **Absorptionsdetektion** untersucht.

Wegen der hohen molekularen Packungsdichte im Festkörper mit einer Konzentration $c_{F/F} = \frac{\rho_F}{M_F} = \frac{1.34 \frac{g}{cm^3}}{338.4 \frac{g}{mol}} = 4 \text{ mol/l}$ bieten dünne Fulgidschichten einen ausreichend hohen optischen Kontrast und eignen sich somit gut als Proben für Absorptionsmessungen im SNOM. Die Experimente wurden an Schichten mit nominellen Dicken $d_{nom} = 14 \text{ nm}$ (vgl. Abschnitt 3.5.2) durchgeführt.

6.2.1 Morphologie und innere Ordnung der Aufdampfschichten

Die UHV-Aufdampfschichten besitzen eine **intrinsische Struktur** mit verschiedenen Strukturformen, die gegeneinander abgegrenzte Bereiche auf der Substratoberfläche bedecken. Die kleinsten Strukturen sind runde Inseln mit einem mittleren Durchmesser $\phi = 700 \text{ nm}$ und Höhen zwischen $h = 30 \text{ nm}$ und $h = 120 \text{ nm}$. Die mittlere Höhe beträgt $h = 80 \text{ nm}$. Im Mittel besteht eine Insel somit aus $n \sim 7 \cdot 10^7$ Fulgidmolekülen. Aus Röntgenuntersuchungen (vgl. Abschnitt 5.1.2) ergibt sich derzeit kein Anzeichen für eine innere Ordnung der Inselstrukturen.

An Proben, die mit derartigen **Inselstrukturen** bedeckt sind, wurden die optischen Schaltexperimente durchgeführt. Die optischen Schaltexperimente wurden sowohl flächig wie auch an einzelnen Inseln ausgeführt. Die Inseln stellen wohldefinierte, gegeneinander abgegrenzte Bereiche dar. Sie können im AFM gezielt einzeln angesteuert werden.

6.2.2 Abbildung der Inseln im SNOM

Im Gegensatz zum in Polymerfilmen verwendeten **T-iFm-Cou** besitzt **Ph-T-F** bei Raumtemperatur keine messbare Fluoreszenz. Die optische Abbildung der Inseln im SNOM wie auch die Schaltexperimente an ihnen erfolgte daher unter **Absorptionsdetektion**.

Die Messungen aus Abschnitt 5.3 zeigen aus dem Vergleich von AFM- und simultan aufgenommenen SNOM-Bildern, dass sich die dünnen UHV-Aufdampfschichten von **Ph-T-F** in Absorption im SNOM detektieren lassen. Die Inseln treten dabei mit einem **hohen Bildkontrast** bis $\Gamma = 2.4$ (nach (13)) in Abb. 5.8 deutlich gegenüber den unbedeckten Substratbereichen hervor. Aus dem Signalverlauf der detektierten Intensität in den SNOM-Bildern ergibt sich, dass außer dem Signalanteil der Fulgidabsorption noch weitere Anteile zum optischen Signal im SNOM beitragen. Diese Beiträge werden in Abschnitt 6.3 diskutiert. Zur nachfolgenden Analyse der Schaltexperimente ist es an dieser Stelle wichtig festzuhalten, dass die zusätzlichen Signalanteile nicht vom Isomerenzustand des Fulgids abhängen, sondern diesbezüglich einen konstanten Offset darstellen.

6.2.3 Schalten im Fernfeld

Die dünnen **Ph-T-F**-Schichten sind im Fernfeld **reversibel schaltbar**. Der Absorptionskontrast der Proben zwischen E-Isomer und C-Isomer (im photostationären Gleichgewicht) wurde im Absorptionsspektrometer gemessen. Er beträgt im Maximum der C-Absorption bei $\lambda_{max} = 583nm$ $\Gamma_{abs\ FF;E}(583nm) = 0.07$ (aus Abb. 5.6). Der Fernfeld-Absorptionskontrast bei der auch im SNOM verwendeten Detektionswellenlänge $\lambda_m = 514.5nm$ liegt bei $\Gamma_{abs\ FF;E}(514.5nm) = 0.01$. Die Nachweiswellenlänge im SNOM wurde außerhalb des Maximums der C-Bande gewählt, um den Rückschalteffekt $C \rightarrow E$ während der Detektion klein zu halten.

Da das Absorptionsspektrum (E) in Abb. 5.6 der $C \rightarrow E$ -geschalteten Schicht keinen Anteil von der C-Bande des Fulgids mehr aufweist, verläuft die Schaltreaktion in den Inseln in $C \rightarrow E$ -Richtung **vollständig**. Für die $E \rightarrow C$ -Richtung ergibt sich aus dem Vergleich der Spektren der ursprünglichen Schicht nach dem Aufdampfen (C_0 , reines C-Isomer) mit dem Spektrum der $C \rightarrow E \rightarrow C$ -geschalteten Schicht ein photostationäres Gleichgewicht bei 67% C-Isomer.

Nachweis des Schaltens im SNOM

Die Schaltreaktionen des Fulgids durch Fernfeld-Anregung können auch im SNOM nachgewiesen werden. Dabei wird ein wesentlich höherer Absorptionskontrast als im Absorptionsspektrometer bei flächiger Detektion erzielt. Der an UHV-Aufdampfschichten von **Ph-T-F** gemessene, durch Absorptionsänderung in Folge des $E \rightarrow C$ - und $C \rightarrow E$ -Schaltens verursachte optische Kontrast Γ_{abs} beträgt bei Nahfeld-Messungen an einzelnen Inseln im SNOM $\Gamma_{abs\ NF;E} = \frac{|I_C - I_E|}{I_E} = 0.25$ ((26) in Abschnitt 5.4).

Die Ursache für die unterschiedlichen Ergebnisse kann durch ein einfaches **Absorptionsmodell** erklärt werden.

Für die Intensität des durch eine homogene, schwach absorbierende Probe der Dicke d und der Absorptionskonstanten a transmittierten Lichts gilt unter der Annahme senkrecht einfallender ebener Wellen das **Lambert-Beer'sche-Gesetz**

$$I = I_0 \cdot e^{-a \cdot d} \quad (29)$$

Die Absorptionskonstante a erhält man aus der dekadischen Extinktion $\epsilon(\lambda)$ und der Konzentration c zu

$$a = \ln(10) \cdot c \cdot \epsilon \quad (30)$$

Diese Werte sind bekannt. Die Konzentration des **Ph-T-F** beträgt $c_{F/F} = 4.0 \frac{mol}{l}$, die maximale Extinktion des C-Isomers $\epsilon_{max} = 10500 \frac{l}{mol \cdot cm}$ [244] und die Extinktion bei

$\lambda_m = 514.5nm$ aus Abb. 5.6 und $\epsilon_{max} \epsilon(514.5nm) = 4900 \frac{l}{mol \cdot cm}$.

Die Auswertung der AFM-Bilder ergibt eine mittlere Inselhöhe $h = 80nm$ bei einer nominellen Schichtdicke $d_{nom} = 14nm$.

Setzt man für die flächige Messung als Dicke d die nominelle Schichtdicke d_{nom} und für die SNOM-Messungen auf Grund der lateralen Lokalisierung des Anregungslichts h , die mittlere Inselhöhe, in (29) ein, so lassen sich die gezeigten Messergebnisse rechnerisch nachvollziehen.

Glatte und strukturierte Filme

Obige Abschätzung stellt allerdings eine starke Vereinfachung der realen Situation dar. Der Ansatz berücksichtigt insbesondere nicht die Topologie der Inseln sowie die Lichtstreuung an ihnen.

Der aus der Vernachlässigung der Strukturierung der Probe resultierende Fehler ist jedoch recht gering. Modelliert man die Inseln als Zylinder und nimmt man an, dass (29) auch für strukturierte Proben im Bereich jeder einzelnen Struktur Gültigkeit besitzt, so ergibt sich die transmittierte Intensität zu

$$I = I_0 \cdot \left\{ \frac{A_l}{A} + \sum_n \left(\frac{A_n}{A} \cdot e^{-a \cdot h_n} \right) \right\} \quad (31)$$

Dabei seien A die insgesamt betrachtete Probenfläche, A_l die leere Fläche zwischen den Inseln sowie A_n und h_n Grundfläche und Höhe der n -ten Insel. Die Summation kann bei einer einheitlichen Höhe h der Inseln durchgeführt werden und es ergibt sich, wenn die mit Inseln überdeckte Fläche mit A_I bezeichnet wird:

$$I = I_0 \cdot \left\{ \frac{A_l}{A} + \frac{A_I}{A} \cdot e^{-a \cdot h} \right\} \quad (32)$$

Fordert man noch, dass das Gesamtvolumen der strukturierten Schicht im Vergleich zur ursprünglichen, homogenen Schicht erhalten bleibt, so folgt schließlich

$$I = I_0 \cdot \left\{ 1 - \frac{d_{nom}}{h} + \frac{d_{nom}}{h} \cdot e^{-a \cdot h} \right\} \quad (33)$$

Der Unterschied zwischen (29) und (33) bei Betrachtung der hier vorliegenden Proben beträgt unter 1% und kann somit vernachlässigt werden.

6.2.4 Schalten im Nahfeld

Die Inseln der dünnen **Ph-T-F**-Schichten lassen sich einzeln angesteuert, **mehrfach reversibel** im SNOM schalten und in Absorption detektieren.

Das einzelne SNOM-Bild der Inseln wird stark durch die Messparameter insbesondere durch die verwendete SNOM-Spitze und den Scanmodus beeinflusst (vgl. Abschnitt 5.3). Zur Bildinformation im SNOM tragen ferner, wie bereits erwähnt, neben der Absorption der Inseln weitere Anteile bei, die aus der Wechselwirkung zwischen SNOM-Spitze und Probe resultieren. Diese Signalanteile sind verschieden für unterschiedliche Messsonden und Messbedingungen, aber sie ändern sich beim Schalten der Probe nicht. Der Schaltprozess im SNOM wird daher durch **Differenzbildung zweier SNOM-Bilder** vor und nach dem Schalten detektiert. Die Bestimmung des Schaltzustands der Fulgid-Inseln in den UHV-Aufdampfschichten ist aus einem einzelnen SNOM-Bild heraus im Allgemeinen nicht möglich.

Der Absorptionskontrast in Abb. 5.15 und Abb. 5.17 beträgt für im Fernfeld $E \rightarrow C$ -verfärbte und im Nahfeld durch die SNOM-Spitze $C \rightarrow E$ -gebleichte Inseln dabei $\Gamma_{abs} = \Delta I_{EC}/I_0 = 0.41$. Für die in beide Richtungen im Nahfeld geschalteten Inseln aus Abb. 5.18 und Abb. 5.22 ergibt sich der Absorptionskontrast zu $\Gamma_{abs} = 0.23$ bzw. $\Gamma_{abs} = 0.29$.

Beim Schalten durch die SNOM-Spitze werden die Inseln jeweils über ihre gesamte Breite geschaltet. Die Halbwertsbreiten der geschalteten Bereiche, die aus den Differenzbildern beim Schalten durch die SNOM-Spitze Abb. 5.18 und 5.19 ermittelt wurden, entsprechen den Halbwertsbreiten aus den SNOM-Aufnahmen Abb. 5.15 und 5.16 von partiell im Fernfeld geschalteten Inseln sowie den aus Abb. 5.12 bis Abb. 5.14 ermittelten Werten, die in Tab. 5.6 verzeichnet sind. Eine Ausnahme bildet die goldüberdeckte Inselstruktur, bei der nur der innere Kern der $500nm$ breiten Insel mit $FWHM = 300nm$ geschaltet wurde (Abschnitt 5.7). Da jedoch der Absorptionskontrast für den Kernbereich mit $\Gamma_{abs} = 0.29$ in der gleichen Größenordnung wie bei den übrigen geschalteten Inseln ist, wurde der innere Kern im gleichen Umfang wie die unbedeckten Inseln geschaltet. Diese Befunde belegen, dass die Schaltreaktion im Nahfeld ebenso **vollständig** wie im Fernfeld verläuft.

Beim Schalten von **Inseln verschiedener Höhen** ergeben sich unter identischen Bedingungen beim Schalten unterschiedliche Intensitätsänderungen in den Differenzbildern. Die Intensitätsänderungen $\Delta I_{EC,CE}$ im SNOM in Abb. 5.12 sind korreliert mit den im AFM gemessenen Höhen h der Inseln aus Abb. 5.12. Die Größen aus Tab. 5.3 und Tab. 5.6 sind in Abb. 6.1 gegeneinander aufgetragen und durch interpolierte Geraden angepasst.

Wegen der kurzen Bestrahlzeit t_b mit sichtbarem Licht ist die $C \rightarrow E$ -Rückreaktion zum Zeitpunkt der Messung noch nicht vollständig abgelaufen. Dies kommt in der betragsmäßig geringeren Steigung für die $C \rightarrow E$ -Rückreaktion zum Ausdruck.

Die Interpolation der Daten für die Schaltreaktionen $E \rightarrow C$ und $C \rightarrow E$ liefert Nulldurchgänge der Interpolationsgeraden bei $h = 33nm$ bzw. $h = 35nm$. Die Ursache dafür, dass die Interpolationsgeraden nicht durch den Ursprung verlaufen, liegt in der **Ausleseinstabilität** des Fulgids. Bei der Detektion der Schaltzustände mit $\lambda_m = 514.5nm$ wird teilweise die Rückreaktion vom C- zum E-Isomer induziert (vgl.

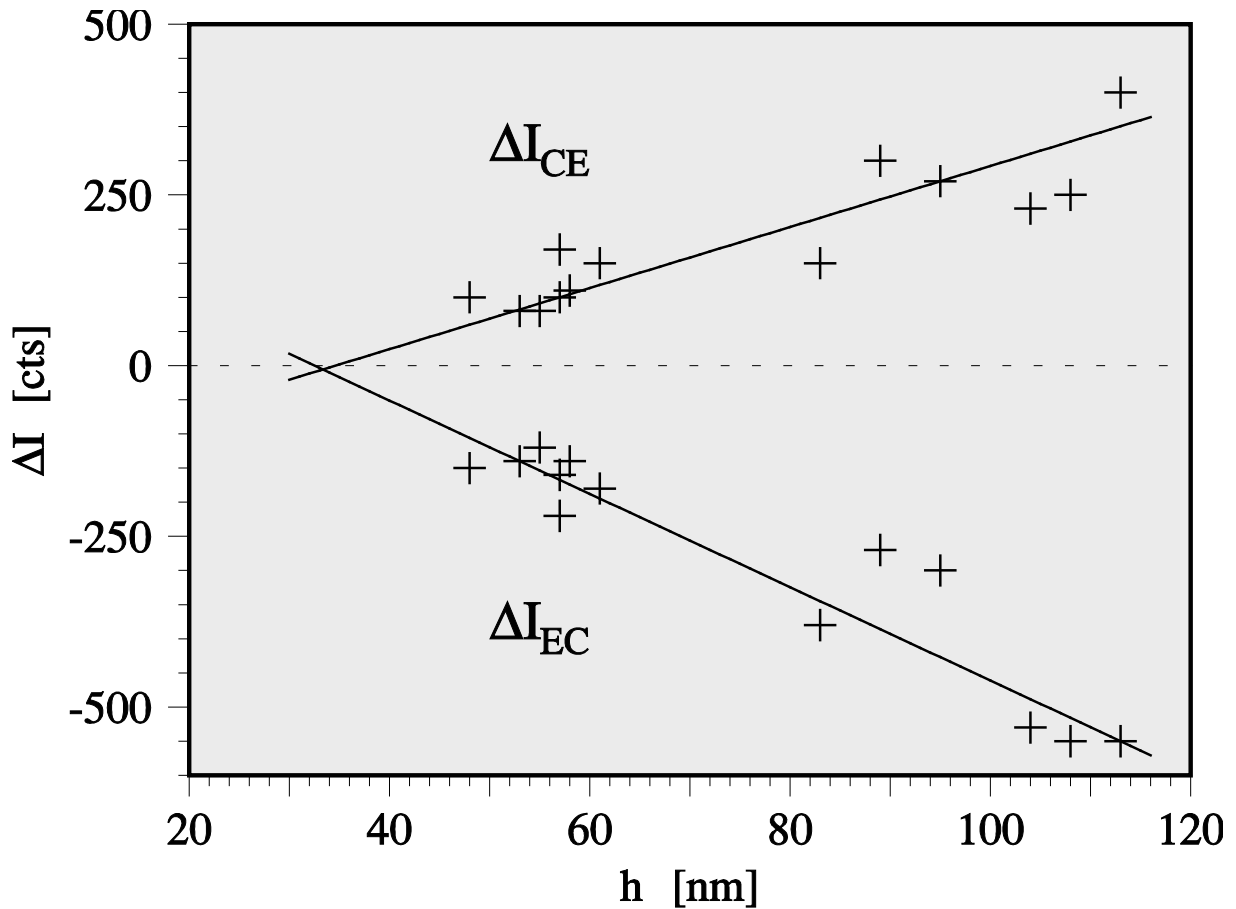


Abb. 6.1: Ph-T-F auf Suprasil (UHV-Aufdampfschicht, $d_{nom} = 14nm$); Intensitätsänderungen ΔI bei den einzelnen Inseln aus Abb. 5.12 nach $E \rightarrow C$ - und $C \rightarrow E$ -Schalten als Funktion der Inselhöhe h (Werte aus Abb. 5.8).

Abschnitt 6.3.3). Aus dem y-Achsenabschnitt der $E \rightarrow C$ -Interpolation, der sich zu $\Delta I = 220cts$ ergibt und den Einfluss der Ausleseinstabilität quantifiziert, kann somit auf den theoretisch möglichen Signalhub beim Schalten geschlossen werden. Dieser beträgt für eine $h = 100nm$ hohe Insel $\Delta I_{soll} = 900cts$. Bei einer absoluten Signalintensität über dem blanken Substrat $I_0 = 2850cts$ (vgl. Tab. 5.3) entspricht das einem Absorptionskontrast $\Gamma_{abs\ soll} = 0.32$ gegenüber dem gemessenen Wert $\Gamma_{abs} = 0.25$, d.h. die Ausleseinstabilität reduziert den messbaren Absorptionskontrast um 20%.

Oberflächen- oder Volumenschalten in Ph-T-F-Inseln?

Der Schaltprozess in makroskopischen Fulgidkristallen wurde bisher nur an der Oberfläche und nicht im Kristallvolumen beobachtet. Kaftory schloss aus Röntgenanalysen an Ph-T-F-Einkristallen, dass auf Grund sterischer Hinderung bei der Umwandlung $C \rightleftharpoons E$ der Schaltprozess in Fulgidkristallen nur in Oberflächenschichten stattfindet [280]. Dies deckt sich mit Untersuchungen von Handschuh, der bei intensiver Laseranregung

Oberflächenschalten am Furan-Fulgid-Einkristall (**F-F**) bis zu einer Tiefe von ca. $1\mu\text{m}$ beobachtete [246].

Diese Argumente sind jedoch bei den in dieser Arbeit untersuchten Proben nicht stichhaltig. Röntgenuntersuchungen (vgl. Abschnitt 5.1.2) deuten darauf hin, dass die Inseln **amorph** und nicht kristallin sind. Die Inseln besitzen bedingt durch ihre Größe von $\phi = 700\text{nm}$ auf $h = 80\text{nm}$ ein hohes Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis, das den Schaltprozess weiter begünstigt. Darüber hinaus liegen alle Dimensionen der Inseln im Bereich $\leq 1\mu\text{m}$, innerhalb dessen der Schaltprozess auch beim Einkristall beobachtet wurde.

Die Schaltexperimente an den Inselstrukturen zeigen für die $C \rightarrow E$ -Reaktion vollständiges Schalten und für die $E \rightarrow C$ -Reaktion ein photostationäres Gleichgewicht von 67% C-Isomer. Diese Werte korrelieren mit den aus Experimenten in Lösung gefundenen [245] und sind ein weiteres Indiz für eine Volumenreaktion. Ferner wurde der reversible Schaltvorgang auch im Kern der goldüberdeckten Fulgidinsel beobachtet.

Fasst man die vorgestellten Resultate zusammen, so kommt man zu dem Ergebnis, dass die Inselstruktur **im Volumen geschaltet** wird.

6.3 Apparative Einflüsse – Wechselwirkung der Proben mit der AFM/SNOM-Sondenspitze

Wie bereits in Kapitel 2 diskutiert, muss bei Untersuchungen in Rastersonden-Mikroskopen stets das System aus Messsonde und Probe als miteinander wechselwirkende Einheit betrachtet werden. Die wesentlichen Einflussgrößen sind dabei die endliche laterale Ausdehnung des Nahfeldes vor der SNOM-Spitze (Abschnitt 6.3.2) und die Abstandsabhängigkeit der SNOM-Intensität in z-Richtung (vgl. Abb. 3.7).

Im Folgenden werden die Konsequenzen, die sich aus dieser Wechselwirkung zwischen nicht idealer Sonde und Probe in den Messungen an Fulgiden in Polymerfilmen und in UHV-Aufdampfschichten ergeben, diskutiert. Explizit eingegangen wird auf die laterale Breite der geschalteten Bereiche (Abschnitt 6.3.1), auf Modifikationen des Schaltzustands durch die Detektion im SNOM (Abschnitt 6.3.3) und auf Beiträge zum Bildkontrast in SNOM-Bildern, die nicht von den optischen Eigenschaften der Probe herrühren (Abschnitt 6.3.4 bis 6.3.6).

6.3.1 Laterale Ausdehnung der geschalteten Bereiche

Im Kapitel 4 wurden für die lokal geschalteten spin-coating-Filme **Ph-T-F** in **PMMA** und **T-iFm-Cou** in **PMMA** aus den Messungen laterale Breiten der geschalteten Bereiche $FWHM_m$ ermittelt. Diese Breiten sind jedoch größer als die tatsächlich auf der Probe

geschalteten Bereiche, wie sich aus nachfolgender Überlegung ergibt. Der **Modellansatz** liefert den Korrekturfaktor $\sqrt{2}$ für die Breite.

Sei $S_b(x, y)$ die Intensitätsverteilung des elektromagnetischen Feldes bei der Bestrahlungswellenlänge λ_b vor der SNOM-Spitze. Bei Bestrahlung der Probe an einer Stelle (x_b, y_b) wird diese Intensitätsverteilung in eine Konzentrationsverteilung $c(x, y) = c(S_b(x, y))$ zwischen den Isomeren E und C des Fulgids (bzw. intaktem und photochemisch inaktiviertem Molekül in Abb. 4.12) in der Probe umgesetzt. Diese Konzentrationsverteilung c definiert den **wahren geschalteten Bereich** in der Probe. Das von ihr hervorgerufene optische Signal bei punktueller Beleuchtung sei $S_c(x, y)$. S_c ist linear mit c verknüpft.

Die Abbildung $B_{SNOM}(x, y)$ dieser Konzentrationsverteilung $c(x, y)$ im SNOM erfolgt mit der Intensitätsverteilung $S_m(x, y)$ vor der SNOM-Spitze bei der Detektionswellenlänge λ_m , d.h. $B_{SNOM}(x, y)$ ergibt sich, genauso wie in den Abschnitten 3.2.4 und 3.2.5 für das AFM beschrieben, nach (18) als Faltung aus Sondenfunktion S_m und Probenfunktion S_c .

$$B_{SNOM}(x, y) = S_m(x, y) \otimes S_c(x, y) \quad (34)$$

oder

$$B_{SNOM}(x, y) = \int_{u=-\infty}^{u=+\infty} \int_{v=-\infty}^{v=+\infty} S_m(u, v) \cdot S_c(x - u, y - v) du dv \quad (35)$$

Solange es sich bei der Schaltreaktion um eine Reaktion erster Ordnung handelt und Sättigungseffekte vernachlässigt werden können, kann zwischen S_b und c ein linearer funktionaler Zusammenhang angesetzt werden. Ferner wird der Einfluss des an der Probe-Substrat- und Substrat-Luft-Grenzfläche in die Probe rückreflektierten Anregungslichts außer Acht gelassen. Dieses Streulicht führt ebenfalls zu Verbreiterungseffekten.

Ohne Beschränkung der Allgemeinheit werden zur Modellierung die Intensitätsverteilungen S_b und S_m in Abb. 6.2 als Gauss-Kurven angenommen.

$$S_b(x, y) = b_1 \cdot e^{-(b_2^2 x^2 + b_3^2 y^2)} \quad (36)$$

$$S_m(x, y) = m_1 \cdot e^{-(m_2^2 x^2 + m_3^2 y^2)} \quad (37)$$

Die Ausführung der Integration ist für diesen Ansatz analytisch möglich und liefert

$$B_{SNOM}(x, y) = \frac{\pi \cdot b_1 m_1}{\sqrt{b_2^2 + m_2^2} \sqrt{b_3^2 + m_3^2}} e^{-b_2^2 \left(1 - \frac{b_2^2}{b_2^2 + m_2^2}\right) x^2 - b_3^2 \left(1 - \frac{b_3^2}{b_3^2 + m_3^2}\right) y^2} \quad (38)$$

d.h. das Verhältnis der Halbwertsbreiten in x- und y-Richtung von B und S_b beträgt

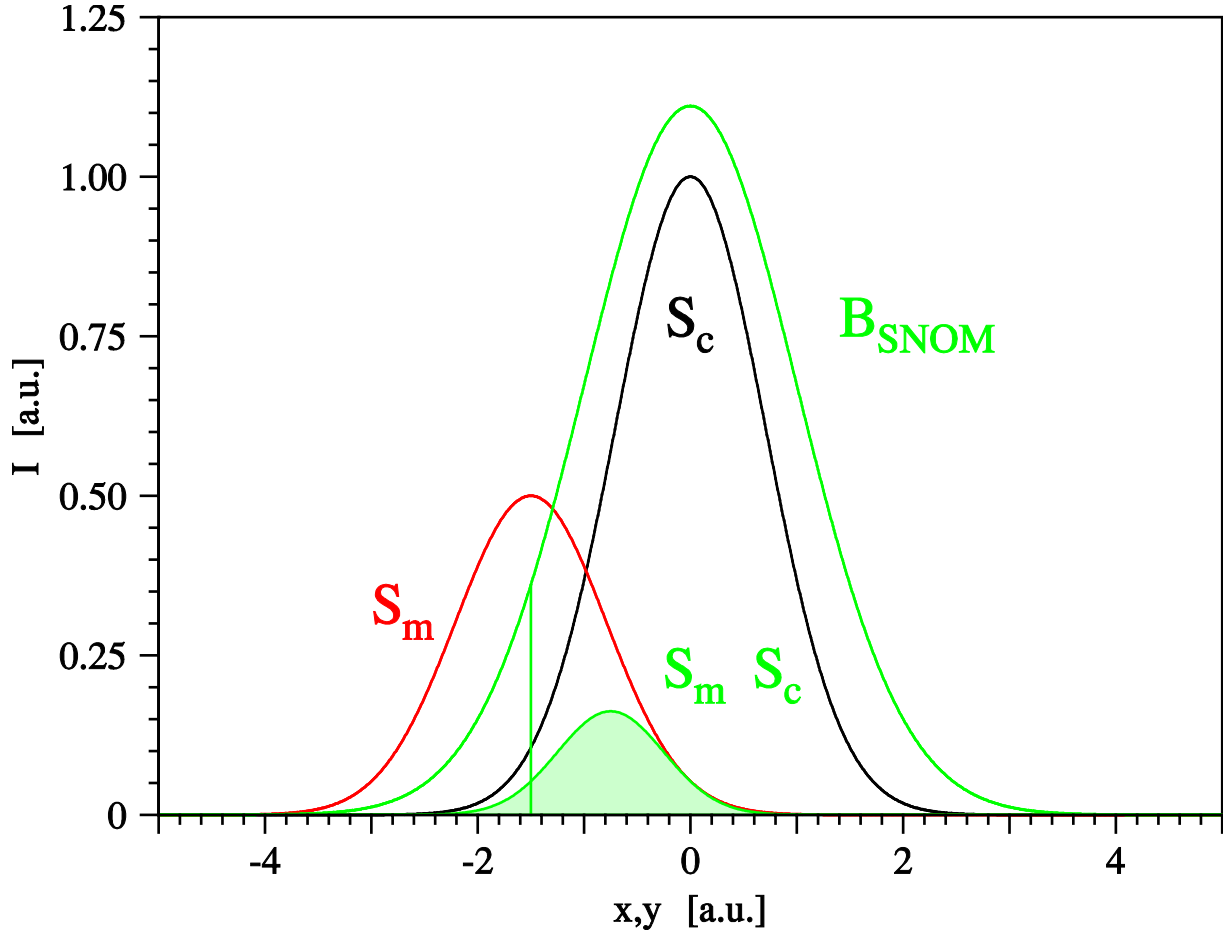


Abb. 6.2: Modell zur Breite der geschalteten Bereiche in s.c.-Filmen; wahres optisches Bild der Konzentrationsverteilung in der Probe S_c , Intensitätsverteilung der Nachweisintensität vor der SNOM-Spitze am aktuellen Messpunkt S_m , im SNOM gemessenes Bild der Probe B_{SNOM} ; der Messwert am aktuellen Messpunkt entsteht durch Integration über $S_m \cdot S_c$.

$$\frac{FWHM_{B_{x,y}}}{FWHM_{S_b, x,y}} = \frac{\frac{2\sqrt{\ln(2)}}{b_{2,3}}}{\frac{2\sqrt{\ln(2)}}{b_{2,3}\sqrt{1-\frac{b_{2,3}^2}{b_{2,3}^2+m_{2,3}^2}}}} = \frac{1}{\sqrt{1-\frac{b_{2,3}^2}{b_{2,3}^2+m_{2,3}^2}}} > 1 \quad (39)$$

Absorptionsdetektion

Im Falle der absorptionsdetektierten Schaltexperimente von Abschnitt 4.1 (Abb. 4.1 bis Abb. 4.4) sind ferner S_b und S_m bis auf einen Skalierungsfaktor bei unterschiedlichen Schalt- und Nachweisintensitäten identisch, es gilt insbesondere $b_{2,3} = m_{2,3}$. Das Verhältnis der Halbwertsbreiten ist dann $\sqrt{2}$. Für symmetrische SNOM-Spitzen sind ferner x-

und y -Koeffizienten gleich.

Das Modell besitzt auch für ausgedehnte geschaltete Bereiche, wie sie im Fall des Kreuzes in Abb. 4.5 vorliegen, Gültigkeit. In diesem Fall sind die Berandungen der geschalteten Struktur im SNOM-Bild entsprechend verbreitert.

Fluoreszenzdetektion

Bei der Fluoreszenzdetektion unterscheiden sich die Schaltwellenlängen und die Anregungswellenlänge für den Nachweis. Es kann jedoch für alle verwendeten Wellenlängen von einer ähnlich ausgedehnten lateralen Feldverteilung vor der SNOM-Spitze ausgegangen werden, so dass obige Abschätzung auch in diesem Fall gilt.

UHV-Schichten

Bei den Inseln der UHV-Aufdampfschichten wirken sich die optischen Verbreiterungseffekte dahin gehend aus, dass die Inseln bei Bestrahlung im Zentrum über ihren gesamten Bereich geschaltet werden. Wo die Breite der Inseln bzw. der geschalteten Bereiche aus geometrischen und nicht aus optischen Daten bestimmt wurde, sind diese Werte nicht zu korrigieren.

Im Abschnitt 5.6 wurden die Breiten der geschalteten Inseln zwar auf Basis optischer Daten bestimmt, aber bereits im Hinblick auf Verbreiterungseffekte korrigiert. Ansonsten hätte der dunkle Ring um die Inseln in den SNOM-Bildern bei der damaligen Bestimmung der Breite mit berücksichtigt werden müssen – siehe auch Abschnitt 6.3.4 und folgende zum Bildkontrast. Daher werden die Inselbreiten für diesen Abschnitt nicht korrigiert.

Anders sieht es dagegen bei der goldüberdeckten Inselstruktur aus Abb. 5.22 in (Abschnitt 5.7) aus. Hier wurde nur ein Teilbereich **innerhalb** der 500nm breiten Insel geschaltet, d.h. dieser Fall lässt sich unter der idealisierenden Annahme einer flachen Insel auf das vorgestellte Modell abbilden. Da jedoch der Grund für die Beschränkung des Schaltbereichs nicht klar ist, ist bei quantitativen Auswertungen Vorsicht geboten. Die Werte werden daher in Klammern gesetzt.

In Tab. 6.1 sind die nach diesem Modell **korrigierten Breiten** der geschalteten Bereiche $FWHM_k$ im Vergleich zu den gemessenen $FWHM_m$ für die einzelnen Bilder aus Kapitel 4 und Kapitel 5 aufgetragen. Entsprechend sind auch die Zahlenwerte der an den Schaltreaktionen beteiligten Fulgidmoleküle, die in den Abschnitten 6.1.1 und 6.1.2 abgeschätzt wurden, nach unten zu korrigieren. Tab. 6.2 gibt für die verschiedenen spin-coating-Filme und für die einzeln, reversibel im SNOM geschalteten Inseln aus Abschnitt 5.6 die aus den Proben-Daten ermittelten Zahlen der Fulgidmoleküle im Reaktionsvolumen an.

Die Zahl der **Ph-T-F**-Moleküle in den geschalteten Inseln der UHV-Aufdampfschichten ist um bis zu eine Größenordnung niedriger als die Zahl der **Ph-T-F**-Moleküle im

Bild		$FWHM_m$	$FWHM_k$
Polymerfilm	Absorption		
Abb. 4.1	a)	1450nm	1025nm
	b)	1850nm	1300nm
Abb. 4.4	a)	875nm	620nm
	b)	1000nm	710nm
	c)	1000nm	710nm
Abb. 4.5	(Kreuz)	600nm	425nm
Polymerfilm	Fluoreszenz		
Abb. 4.10	(rev.)	500nm	355nm
Abb. 4.12	(irrev.)	800nm	565nm
UHV-Schicht	Absorption		
Abb. 5.15	(NF u. FF)	600	600
Abb. 5.18	(NF)	500	500
Abb. 5.22	(Au)	300	(210)

Tab. 6.1: Vergleich der gemessenen ($FWHM_m$) und der korrigierten ($FWHM_k$) Breiten der geschalteten Bereiche aus Kapitel 4 und Kapitel 5.

Bild	c	d	$FWHM_k$	$n_{Moleküle}$
Polymerfilm Absorption				
Abb. 4.1	0.044mol/l	20 μ m	1025nm	4.4 · 10 ⁸
Abb. 4.4 a)	0.044mol/l	20 μ m	620nm	1.6 · 10 ⁸
Abb. 4.5	0.21mol/l	8 μ m	425nm	1.4 · 10 ⁸
Polymerfilm Fluoreszenz				
Abb. 4.10	0.13mol/l	70nm	355nm	5.4 · 10 ⁵
UHV-Schicht Absorption				
Abb. 5.15	4mol/l	108nm	600nm	7.3 · 10 ⁷
Abb. 5.18	4mol/l	95nm	500nm	4.4 · 10 ⁷
Abb. 5.22	4mol/l	80nm	210nm	6.7 · 10 ⁶

Tab. 6.2: Zahl der Fulgidmoleküle im Reaktionsvolumen beim Schalten unter Berücksichtigung der Verbreiterungseffekte durch die SNOM-Spitze.

Reaktionsvolumen der ebenfalls unter Absorptionsdetektion gemessenen Polymerfilme. Dies ist vornehmlich der größeren Dicke der Polymerfilme im Vergleich zu den Inseln zuzuschreiben. Das Anregungslicht breitet sich in tieferen Bereichen der Polymer-Probe mit Fernfeldcharakteristik, d.h. annähernd als Kugelwelle, aus, was die gefundenen breiten geschalteten Bereiche erklärt.

Die höhere Nachweisempfindlichkeit der Fluoreszenzdetektion gegenüber der Absorptionsdetektion schlägt sich in einer um mehr als zwei Größenordnungen niedrigeren Zahl an **T-iFm-Cou**-Molekülen im Vergleich zur Zahl der **Ph-T-F**-Moleküle im Reaktionsvolumen nieder und auch gegenüber den Inseln ist der Fluoreszenznachweis um mehr als eine Größenordnung empfindlicher.

6.3.2 Anregungsintensität vor der SNOM-Spitze aus Messung der irreversibel ausgebleichten Fluoreszenz

Für die Dämpfung der Anregungsintensität bei Durchgang durch die SNOM-Spitze wurde in Abschnitt 3.2.4 der Faktor $f \approx 10^{-3}$ bestimmt. Für die Bewertung der Untersuchungen zum lokalen Schalten ist darüber hinaus eine Aussage zur mittleren Intensität pro Fläche vor der SNOM-Spitze erforderlich. Diese wurde im Rahmen der Arbeit durch folgendes Modell abgeschätzt zu

$$I/A = \frac{f \cdot I_{in}}{\frac{\pi}{4} \cdot FWHM_k^2} \quad (40)$$

wobei $I_{in} = I_{ex,m,EC,CE,b}$ die in die SNOM-Faser eingekoppelte Lichtintensität, $FWHM_k$ die nach Abschnitt 6.3.1 korrigierte Breite des Messsignals und $f = 10^{-3}$ den Dämpfungsfaktor zwischen in die Glasfaser eingekoppelter und aus der SNOM-Spitze austretender Intensität darstellt.

Ein Test für dieses Modell stellt die Auswertung der irreversiblen Abnahme der Fluoreszenz von **T-iFm_E-Cou** nach Bestrahlung durch die SNOM-Spitze dar (vgl. Abschnitt 4.2.4).

Aus Abb. 4.12 b) wurde das Verhältnis von nach der Bestrahlung durch die SNOM-Spitze verbliebener Fluoreszenz zur ursprünglich gemessenen Fluoreszenz des **T-iFm_E-Cou** zu $11cts/19cts = 0.6$ ermittelt. In dieser Messung müssen keine Rückschalteffekte berücksichtigt werden, da der Coumarin-Farbstoff durch die Bestrahlung **irreversibel** photochemisch inaktiviert wurde. Auch ein weiterer Abfall in der Fluoreszenz während der Messung spielt keine Rolle, da er sich auf alle Messpunkte des Linienscans bezieht und sich sein Einfluss somit ausmittelt.

Im konkreten Beispiel von Abb. 4.12 sind $FWHM_k = 565nm$ und $I_b = 100\mu W$. Damit

ergibt sich für die mittlere Intensität vor der SNOM-Spitze $I/A = 40W/cm^2$. Die Bestrahlungsdauer betrug $t_b = 20s$.

Als Zeitkonstante für die irreversible Ausbleichreaktion erwartet man somit nach Abb. 4.11 $\tau_{bl} = 27.5s \cdot 70/40 = 48s$. Ein Abfall der Fluoreszenzintensität auf 0.6 entspricht somit einer Bestrahlzeit $t_{b\text{ soll}} = -\ln(0.6) \cdot \tau_{bl} = 23s$. Dieser Wert stimmt größenordnungsmäßig mit der tatsächlichen Bestrahlzeit $t_b = 20s$ überein, d.h. die obigen Annahmen sind gerechtfertigt.

6.3.3 Einfluss der $C \rightarrow E$ -Rückreaktion auf den gemessenen Signalhub der Schaltreaktionen

Absorptionsdetektion bei Inseln in UHV-Schichten

Die **sequenzielle** Abrasterung der einzelnen Bildpunkte im SNOM bewirkt bei der Messung des verfärbten Zustandes (C) von **Ph-T-F**-Inseln mit sichtbarem Licht ($\lambda_m = 514.5nm$) ein höheres Transmissionssignal als es nach der ursprünglichen Präparation sein sollte und damit einen niedrigeren Signalhub der Schaltreaktion ΔI_{EC} bzw. ΔI_{CE} (vgl. Abschnitt 6.2.4).

Grund dafür ist die endliche Apertur der Messspitze mit optisch wirksamem Radius R. Alle Punkte der Probe innerhalb dieses Bereichs werden gleichzeitig bestrahlt. Zur Veranschaulichung denke man sich ein mit der Messspitze mitbewegtes Koordinatensystem mit Ursprung im Zentrum der Apertur. Nimmt man an, dass sich der aktuell im SNOM abgebildete Punkt der Probe jeweils im Ursprung befindet, und die Probe zur Messung von +X nach -X und von +Y nach -Y unter der Messspitze hindurchgeschoben wird, so werden alle im 1., 2. und 4. Quadranten des Einflussbereichs der Messspitze liegenden Punkte auf der Probe bereits bestrahlt, bevor sie selbst zur Messung anstehen. Dies führt zu einem erhöhten Transmissionssignal bei der Messung des C-Isomers und damit zu einem niedrigeren Schaltsignalhub.

Fluoreszenzdetektion an Polymerfilmen

Die gleiche geometrische Überlegung trifft auch für die unter Fluoreszenzdetektion geschalteten Polymerfilme zu.

Beim fluoreszenzdetektierten lokalen Schalten an **T-iFm-Cou** in **PMMA** wurde in Abb. 4.10 nach dem $E \rightarrow C$ -Schalten eine Abnahme des Fluoreszenzsignals von $I_{fl} = 77cts$ auf $I_{fl} = 51cts$ entsprechend einem Signalhub von 34% gemessen. Bei gegebener Anregungsleistung $I_{EC} = 20\mu W$, einem Wirkungsquerschnitt

$$\sigma_{EC}(356.4nm) = \phi_{EC} \cdot \sigma_E(356.4nm) = 10^{-18} cm^2 \quad (41)$$

($\phi_{EC} = 0.08$ [244], σ_E aus den Messdaten zu Abb. 4.8) und einer Bestrahlungsdauer $t_b = 13s$ erwartet man jedoch eine vollständige Schaltreaktion bis zum photostationären Gleichgewicht von 90% C-Isomer. Dies entspricht einem theoretischen Signalpegel $I_{fl\,soll}(x = 200nm) = 8cts$, welcher deutlich niedriger als das gemessene Fluoreszenzsignal ist.

In Abschnitt 4.2.5 ergab sich für das Wiederanklingen der Fluoreszenz bei einer Anreizungsleistung $I/A = 50W/cm^2$ eine Zeitkonstante $\tau_{an} = 1.4s$. Für die Fluoreszenzdetektion in Abb. 4.10 wurde jeder Messpunkt für $t_m = 0.5s$ mit einer Anreizungsleistung von $I/A = 40W/cm^2$ gemessen. Als Zeitkonstante für das Wiederanklingen der Fluoreszenz respektive der Rückreaktion von **T-iFm_C-Cou** zum E-Isomer erwartet man somit $\tau_{an} = 1.4s \cdot 50/40 = 1.75s$.

Die Fluoreszenzintensität entwickelt sich unter Berücksichtigung des photostationären Gleichgewichts bei maximaler Verfärbung beim Rückschalten gemäß

$$I_{fl} = I_{fl\,max}(0.1 + 0.9 \cdot (1 - e^{-\frac{t}{\tau_{an}}})) \quad (42)$$

Während der Messzeit $t_m = 0.5s$ wird also bereits ein signifikanter Anteil an C-Isomer zum E-Isomer zurückgeschaltet. Man erwartet nach (42) ein Fluoreszenzsignal

$$I_{fl\,soll}(x = 200nm) = I_{fl\,max}(0.1 + 0.9 \cdot (\frac{1}{t_m} \int_0^{t_m} 1 - e^{-\frac{t}{\tau_{an}}} dt)) = 17cts \quad (43)$$

oder 22% des maximalen Signals.

Man misst jedoch $I_{fl}(x = 200nm) = 51cts$. Um diesen zusätzlichen Anstieg zu verstehen, muss die sequentielle Abtastung der Probe während des Linienscans mit in Betracht gezogen werden. Aufgrund der wirksamen optischen Breite der SNOM-Spitze wird der Probenpunkt $x = 200nm$ bereits vor seiner Messung bestrahlt und in diesem Zeitraum ebenfalls die Rückreaktion $C \rightarrow E$ induziert. Die Integration in (43) startet also nicht zum Zeitpunkt $t = 0s$ sondern zu einem späteren Zeitpunkt t_0 .

$$I_{fl\,soll}(x = 200nm) = I_{fl\,max}(0.1 + 0.9 \cdot (\frac{1}{t_m} \int_{t_0}^{t_0+t_m} 1 - e^{-\frac{t}{\tau_{an}}} dt)) \equiv 51cts \quad (44)$$

Die Auswertung der Gleichung (44) liefert $t_0 = 1.5s$, d.h. bei einem Abstand der Messpunkte von $\Delta x = 20nm$ und einer Messzeit $t_m = 0.5s$ folgt eine optisch wirksame Breite der Messspitze $\phi = 20nm + 2 \cdot t_0/t_m \cdot \Delta x = 150nm$. Dieser Wert steht im Einklang mit den im REM gemessenen Aperturdurchmessern der Sondenspitzen.

6.3.4 Bildkontrast der Inseln im constant-force-Modus

Bei den Untersuchungen zum optischen Bildkontrast der Inseln in UHV-Aufdampfschichten von **Ph-T-F** im SNOM wird im constant-force-Modus in den Abbildungen 5.8 bis 5.10 auf dem Substrat in unmittelbarer Nähe der Inseln eine Abnahme der transmittierten

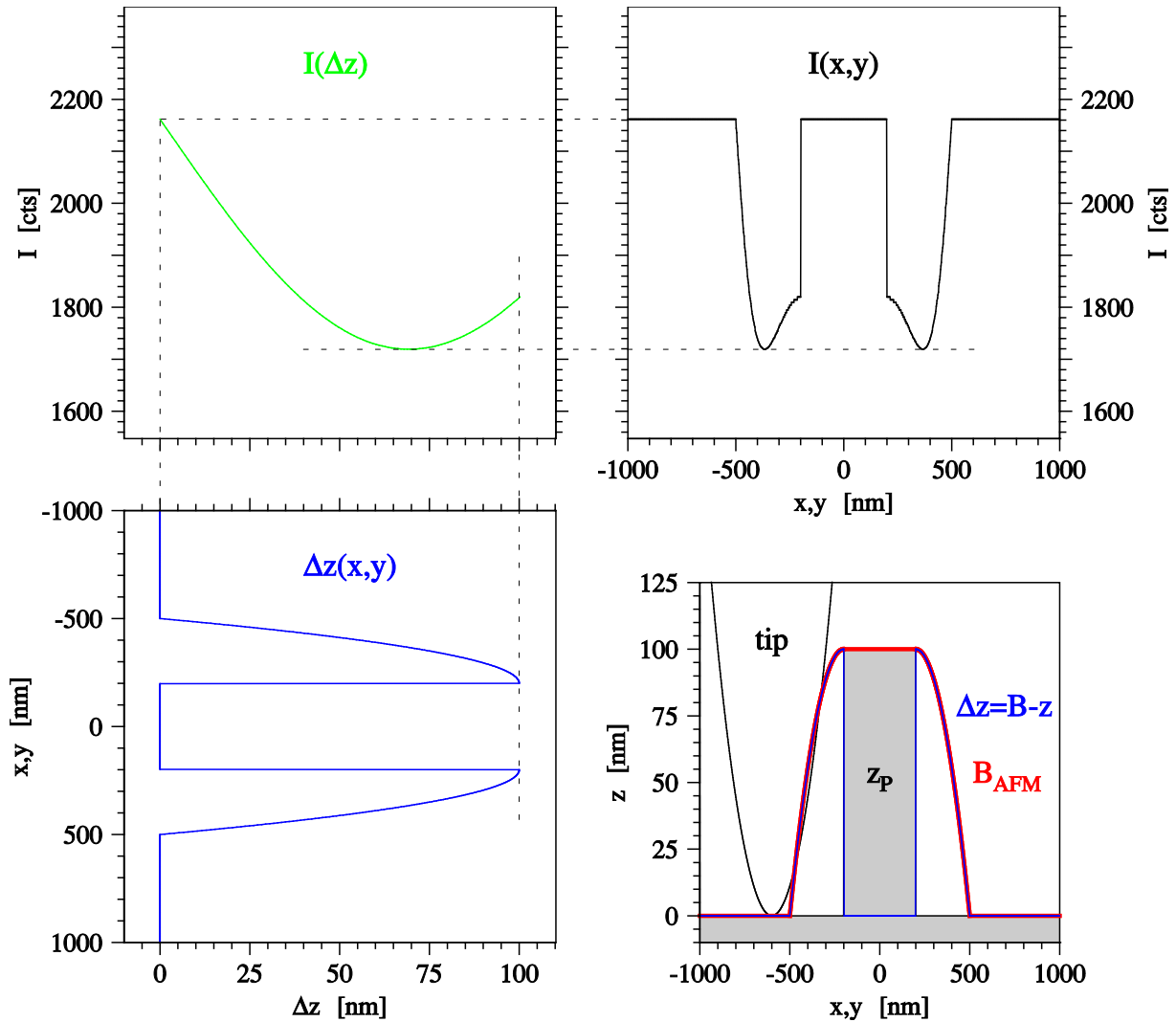


Abb. 6.3: Modell zur Entstehung der dunklen Ringe um die Inseln in den c.f.-Modus SNOM-Bildern; unten rechts: AFM/SNOM-Spitze (tip) als Paraboloid modelliert, Probenetopographie einer Insel als Rechteckfunktion z_P , Bild der Probe entsprechend Bahn der Messspitze im AFM im c.f.-Modus B_{AFM} und daraus resultierende Differenz Δz zwischen Messspitze und Probe; links und oben: Auswirkung des veränderten Abstands Δz auf die Intensität I im SNOM über die Abhängigkeit aus Abb. 3.7 a).

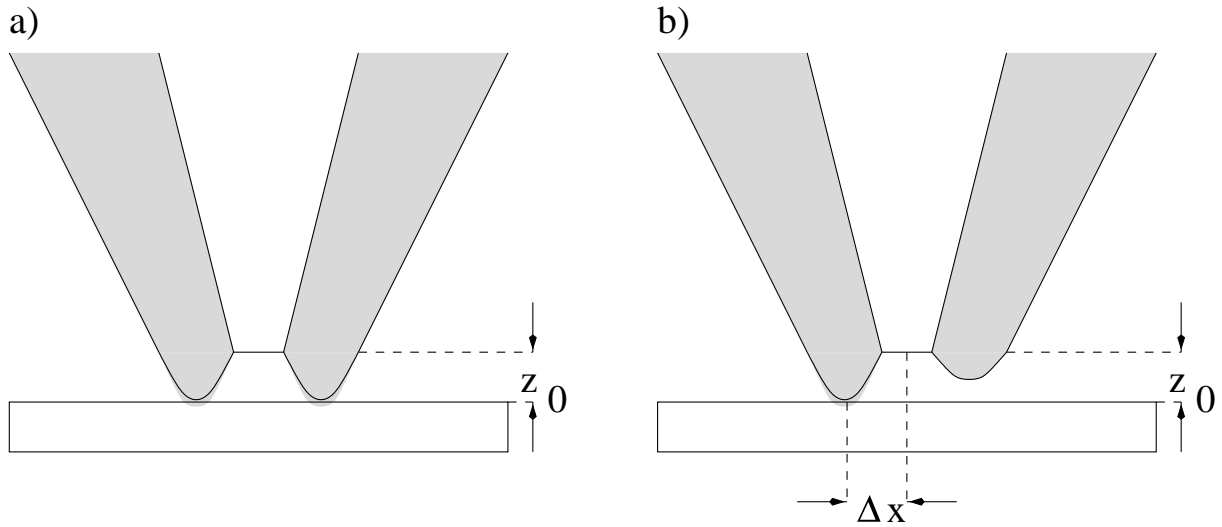


Abb. 6.4: Modell der SONDENSPIITZE im AFM/SNOM mit Glasfaser- und Aluminiummantel zur Verdeutlichung der Lage der abbildenden Zentren; a) symmetrische Sonde: Mittelpunkte der Zentren in x und y gleich aber z -Offset z_0 zwischen AFM und SNOM; b) zusätzlicher Offset Δx durch Asymmetrie im Aluminiummantel der Sonde.

Intensität beobachtet. In den SNOM-Bildern erscheint ein **dunkler Ring** um die Inseln. Die Breite dieses Rings ist, wie sich aus dem Vergleich von SNOM-Bildern mit verschiedenen Messspitzen (Abb. 5.8 und Abb. 5.9) ergibt, abhängig von der Dicke der Messspitze in x -/ y -Richtung. Der Effekt resultiert also aus der mechanischen Wechselwirkung von Messspitze und Probe.

Die Abnahme der Intensität im SNOM-Bild an dieser Stelle hat ihre Ursache in der in Abb. 3.7 gefundenen Abhängigkeit $I(\Delta z)$ zwischen transmittierter Intensität I und Abstand Δz zwischen Messspitze und Probe. Wie im Modell in Abb. 6.3 dargestellt ist, ergibt sich die Bahn B_{AFM} , auf der die Messspitze im constant-force-Modus bewegt wird, als Faltung aus Proben-topographie z_P und Spitzenprofil tip . Hieraus resultiert an den Flanken der Insel eine starke Variation von Δz , die sich über die beschriebene Abbildung $I(\Delta z)$ auf das optische Signal I im SNOM auswirkt.

Wenn der Arbeitsnullpunkt z_0 von Δz auf der sinusförmigen Abbildungsfunktion $I(\Delta z)$ in Abb. 3.7 von der abfallenden Flanke auf die ansteigende Flanke der Kurve verschoben ist, so hat dies bei zunehmendem Spitze-Probe-Abstand anstatt eines Abfalls einen Anstieg der transmittierten Intensität zur Folge. In Abb. 5.7 b) entsteht auf diese Weise der helle Ring um die Inseln herum.

Der Arbeitsnullpunkt z_0 auf $I(\Delta z)$ bestimmt sich für jede Messspitze neu. Ausschlaggebend für seine Lage ist der z -Abstand z_0 zwischen der optischen Öffnung im Aluminium-

mantel der Messsonde, die die Position des optisch abbildenden Zentrums bestimmt, und dem mechanisch am weitesten vorstehenden Punkt, der den Kontakt zur Probe vermittelt und im AFM den Wert $z = 0nm$ definiert (vgl. Abb. 6.4 a)).

6.3.5 Invertierter Bildkontrast im constant-force-Modus

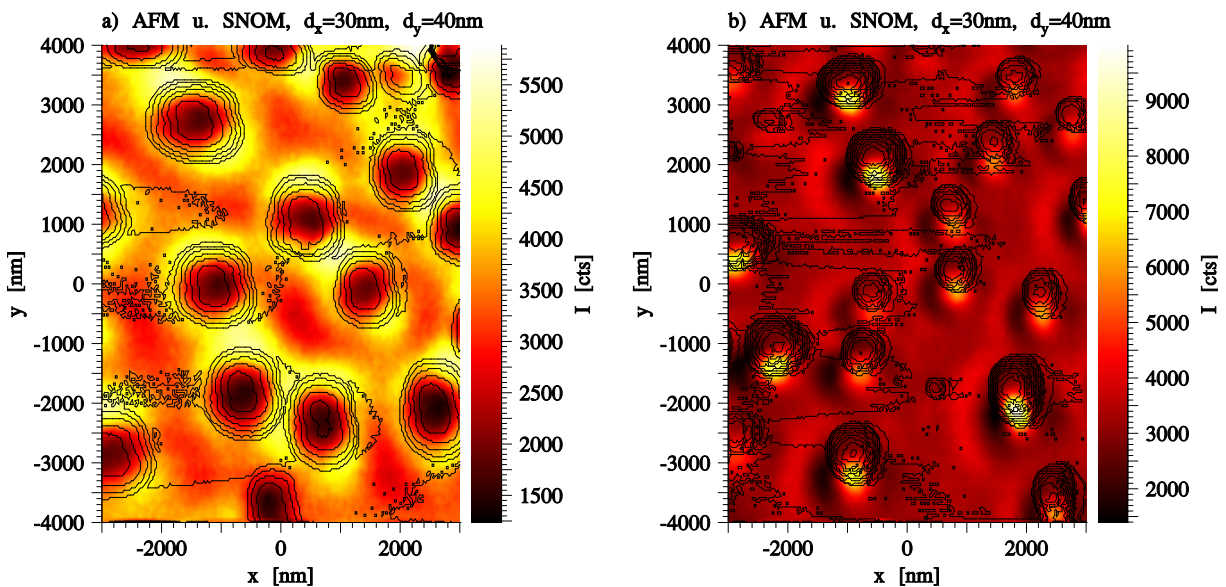


Abb. 6.5: Relative Lagen der abbildenden Zentren A und S für AFM und SNOM von zwei verschiedenen Messspitzen; SNOM-Bilder in Falschfarben-Darstellung und simultan aufgenommene AFM-Bilder als Höhenlinien-Plots darübergerlegt; a) SNOM-Aufnahme mit „regulärem“ Bildkontrast aus Abb. 5.7, A und S stimmen überein; b) SNOM-Aufnahme mit „invertiertem“-Bildkontrast aus Abb. 5.8, Versatz zwischen A und S $\Delta y = 300nm$.

Die Abbildungen b) in Abb. 5.7, Abb. 5.9 und Abb. 5.10 zeigen die für eine partiell mit einem absorbierenden Medium bedeckte Probe erwartete Helligkeitsverteilung. Die Intensität im Zentrum der Inseln ist niedriger als auf dem umliegenden, unbedeckten Substrat.

In Abb. 5.8 b) erscheinen die **Inseln im SNOM-Bild dagegen heller als das Substrat**. Sie transmittieren scheinbar mehr Licht. Die Ursache für diesen Effekt ist ein Versatz zwischen den abbildenden Zentren für AFM und SNOM auf der Messspitze. In Kombination mit der abstandsabhängigen Intensität $I(\Delta z)$ kann dieses scheinbare Paradoxon verstanden werden.

In Abb. 6.5 b) ist in das SNOM-Bild b) aus Abb. 5.8 das zugehörige AFM-Bild a) als Höhenlinien-Plot eingezeichnet. Daraus ergibt sich, dass das Zentrum der optischen

Apertur der Messspitze um $\Delta y = 400\text{nm}$ gegen das abbildende Zentrum für das AFM verschoben ist. Als Erklärung kommt ein Defekt der SNOM-Spitze, z.B. ein kleines, aus dem Aluminiummantel der Messsonde hervorstehendes Al-Teilchen oder ein Staubkörnchen am vordersten Ende der Sonde in Frage. Ein solcher Defekt erklärt gleichzeitig auch die sehr hohe AFM-Auflösung.

Zum Vergleich sind in Abb. 6.5 a) die Verhältnisse für lateral übereinstimmende Lagen A und S, der abbildenden Zentren von AFM und SNOM, aus Abb. 5.7 dargestellt.

6.3.6 Bildkontrast der Inseln im constant-height-Modus

Bei SNOM-Messungen im constant-height-(c.h.)-Modus werden in den SNOM-Bildern **dunkle Ringe**, die um die Inseln herum verlaufen, beobachtet. Ferner beobachtet man einen **invertierten Bildkontrast**, d.h. die gemessene transmittierte Intensität im Zentrum der Inseln ist höher als über dem unbedeckten Substrat (vgl. Abb. 5.8 c) und Abb. 5.10 c)). Beide Phänomene sind eine Konsequenz aus der Abhängigkeit der transmittierten Intensität I vom Spitze-Probe-Abstand Δz .

Abb. 6.6 veranschaulicht die nachfolgende Argumentation. Im constant-height-Modus wird die SNOM-Spitze auf einer definierten Höhe $z_{c.h.} \equiv B_{AFM}$ festgehalten, in x- und y-Richtung über die Probe bewegt und so das SNOM-Bild aufgenommen. Dies bedeutet aber, dass sich der Abstand Δz gemäß $\Delta z(x, y) = z_{c.h.} - z_P(x, y)$ ändert. Insbesondere im Bereich der Inseln wird Δz kleiner als über dem Substrat. Nach der Abbildungsfunktion $I(\Delta z)$ aus Abb. 3.7 ergibt sich somit nach Abb. 6.6 der „invertierte“ Bildkontrast im constant-height-Modus in den Abbildungen 5.10 c) und 5.8 c).

Die dunklen Ringe um die Inseln werden in diesem Fall dadurch verursacht, dass der Arbeitspunkt durch den z-Offset $z_0 + z_{c.h.}$ (für z_0 siehe Abb. 6.4 a)) auf der Kurve $I(\Delta z)$ so weit verschoben wurde, dass bei maximalem Δz über dem Substrat das erste Minimum von $I(\Delta z)$ überschritten ist und das Signal hier wieder zu steigen beginnt. Verwendete man zur Ermittlung des Verlaufs $I(x, y)$ die Rechteckfunktion, wie sie sich rechnerisch zu $\Delta z(x, y) = z_{c.h.} - z_P(x, y)$ ergibt, so betrüge die Breite des dunklen Ringes 0nm . Aufgrund der endlich ausgedehnten Apertur der SNOM-Spitze, ergibt der Scan über die Flanken der Insel jedoch keine Stufenfunktion, sondern resultiert in einem stetigen Abfall bzw. Anstieg von Δz . Dies wurde bei der Modellierung in Abb. 6.6 durch die Annahme der Trapezfunktion als effektiver Verlauf von $\Delta z_{eff}(x, y)$ an Stelle der Rechteckfunktion berücksichtigt.

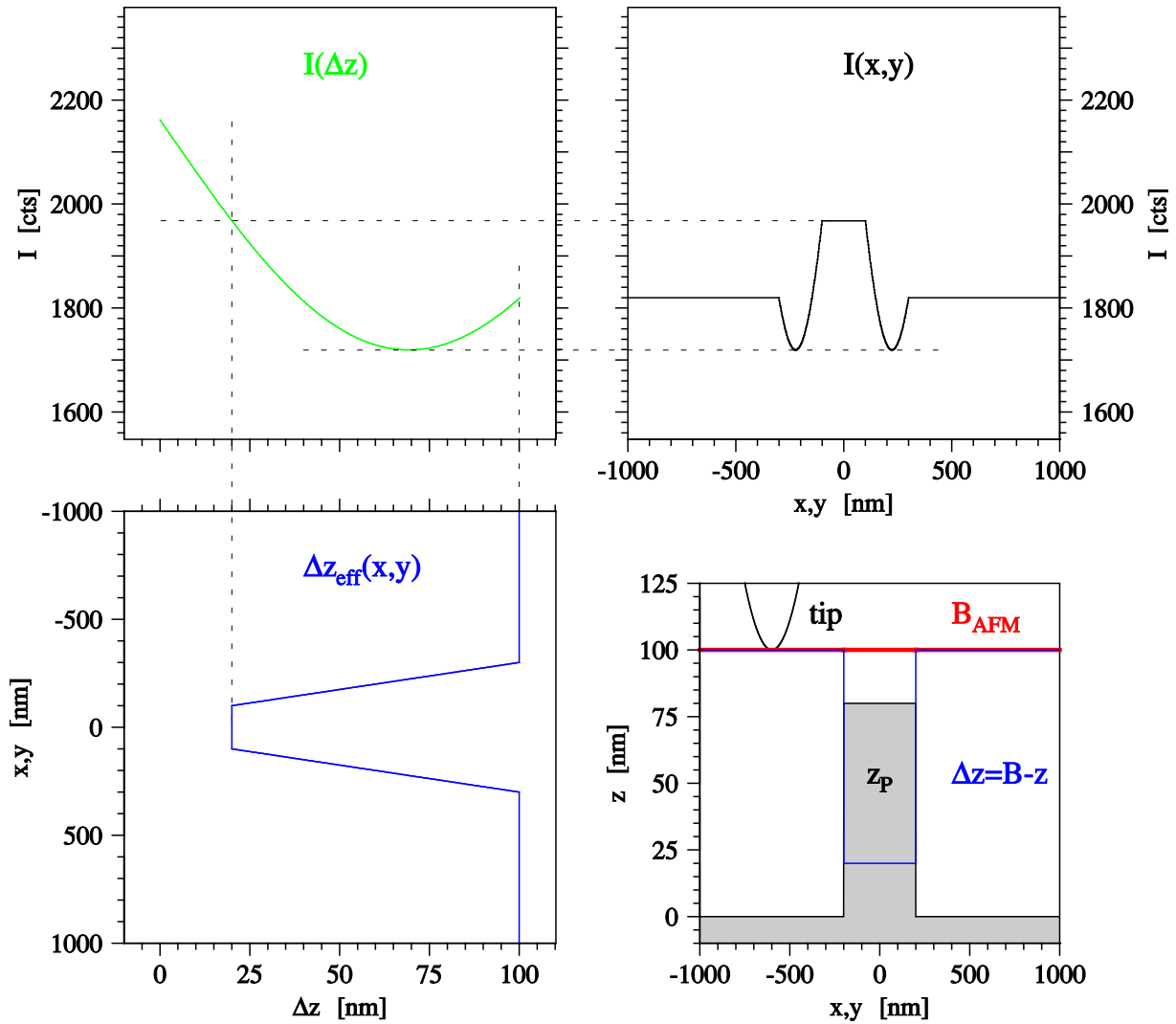


Abb. 6.6: Modell zur Entstehung des SNOM-Bildes im c.h.-Modus; unten rechts: AFM/SNOM-Spitze (tip), Probenmorphologie einer Insel als Rechteckfunktion z_P modelliert, Bild der Probe entsprechend Bahn der Messspitze im AFM im c.h.-Modus B_{AFM} und daraus resultierende Differenz Δz zwischen Messspitze und Probe z_P ; links und oben: Auswirkung des veränderten Abstands Δz_{eff} auf die Intensität I im SNOM über die Abhängigkeit aus Abb. 3.7 a), z_{eff} berücksichtigt die Verbreiterung der Flanken durch die endliche Apertur der SNOM-Spitze.

6.4 Bilanz und Ausblick

Nach den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit lassen sich Fulgide gelöst in Polymerfilmen oder aufgedampft zu einer strukturierten Schicht lokal und reversibel schalten. Es erscheint allerdings noch zu früh, um in diesem Stadium bereits von technischen Anwendungen im Bereich der Datenspeicher zu reden. Aus den Ergebnissen dieser Arbeit ergeben sich jedoch wichtige Ansatzpunkte für die weitere Forschung im Hinblick auf diese Anwendung. Für den Einsatz als optische Datenspeicher muss insbesondere der Schichtbildungsprozess bei den UHV-Aufdampfschichten so kontrolliert werden können, dass sich Inseln flächig mit einheitlicher Größe und Höhe in regelmäßiger Anordnung auf dem Substrat herstellen lassen.

Für die Datenspeicherung in spin-coating-Filmen besitzt die Fluoreszenzdetektion auf Grund ihrer höheren Empfindlichkeit eindeutige Vorzüge gegenüber Messungen in Absorption. Eine weitere Steigerung der Detektionsempfindlichkeit ist durch den Einsatz photostabiler Chromophore, die höhere Anregungsintensitäten zulassen und zudem eine ausreichende Lebensdauer der Schaltmoleküle für Anwendungen als Datenspeicher gewährleisten, möglich.

Der Einsatz von Fulgiddervivaten mit schaltbarer Fluoreszenz in regelmäßig geordneten, einheitlichen Inselstrukturen erlaubt sowohl die Detektion des Schaltzustandes der einzelnen Bits, die durch die Struktur vorgegeben sind, in einem Schritt ohne Differenzbildung als auch das schnelle Abscannen der Probe im constant-height-Modus ohne Informationsverfälschungen durch Änderung des Abstands Δz_0 zwischen Spitze und höchstem Punkt der jeweiligen Insel.

In vielerlei Hinsicht gibt es Möglichkeiten zur Verbesserung der apparativen Randbedingungen. Beispielsweise macht der Einsatz von steilflankigen Filtern mit hohem Sperrvermögen im Bereich der Laseranregung an Stelle des Monochromators den gesamten Spektralbereich der Fluoreszenz des Chromophors für den Nachweis im SNOM zugänglich und nicht nur die schmale Linienbreite des Monochromators.

Die Optimierung des Herstellungsprozesses für die Messspitzen verspricht eine geringere Streuung in den Spitzenparametern und macht so Messungen, die mit verschiedenen Spitzen aufgenommen wurden, besser miteinander vergleichbar.