

**Rastersondenmikroskopie an
flüssigkristallinen und heterogenen organischen Strukturen**

Von der Fakultät für Naturwissenschaften
Department Chemie
der Universität Paderborn
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
– Dr. rer. nat. –
genehmigte Dissertation

von

Thorsten Röder

Paderborn 2004

**Rastersondenmikroskopie an
flüssigkristallinen und heterogenen organischen Strukturen**

Von der Fakultät für Naturwissenschaften
Department Chemie
der Universität Paderborn
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
– Dr. rer. nat. –
genehmigte Dissertation

von

Thorsten Röder

Paderborn 2004

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Oktober 1999 bis April 2004
im Fachgebiet Physikalische Chemie der Fakultät für Naturwissenschaften
(vormals Fachbereich 13, Chemie und Chemietechnik) der Universität Paderborn
im Arbeitskreis von Prof. Dr. H.-S. Kitzerow.

1. Gutachter: Prof. Dr. H.-S. Kitzerow
2. Gutachterin: Prof. Dr. C. Schmidt

Herrn Prof. Dr. Kitzerow danke ich für die interessante Aufgabenstellung, seine intensive Betreuung sowie zahlreiche Ratschläge, die oft einen wichtigen Anstoß zu neuen, interessanten Überlegungen gegeben haben. Besonders möchte ich ihm danken für die Freiräume, die er mir gelassen hat, um eigene Ideen umzusetzen.

Frau Prof. Dr. Schmidt danke ich für die bereitwillige Übernahme des Korreferats.

Des Weiteren bedanken ich mich bei:

- Den Kooperationspartnern, welche Substanzen und Proben zur Untersuchung bereitgestellt haben: Prof. Hummelen, Dr. Kreuzer, Prof. Picken, Prof. Wehrspohn und Prof. Weissflog
- Prof. Wieck für die Möglichkeit der Modifizierung der Glasfasern mit einem fokussierten Ionenstrahl
- Der Firma Corning für die Spende von Glasfasern
- Dipl.-Ing. C. Stehr für die Hilfe bei der Herstellung der Faserspitzen und Unterstützung beim Messbetrieb
- Dipl.-Phys. C. Haumann für ihre Unterstützung und das Teilen der Sorgen und Nöte, die beim Betrieb eines Nahfeldmikroskops auftreten
- Dipl.- Chem. T. Kramer für die gute und stimulierende Zusammenarbeit beim „Kugelprojekt“
- Meinem langjährigen Laborpartner Dr. Haßheider für sein offenes Ohr, Hilfsbereitschaft und gute Zusammenarbeit
- Allen Kollegen und Mitarbeitern für das gute Arbeitsklima und die angenehme Atmosphäre, welche nicht nur auf die Arbeitszeit beschränkt war

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	9
2.	Grundlagen der Rastersondenmikroskopie	11
2.1	Einteilung der Rastersondenmikroskopie	11
2.2	Rasterkraftmikroskopie	12
2.2.1	<i>Die abtastende Spitze</i>	13
2.2.2	<i>Kräfte zwischen Probe und Spitze</i>	14
2.2.3	<i>Betriebsmodi der Rasterkraftmikroskopie</i>	16
2.2.3.1	Der Kontakt-Modus	16
2.2.3.2	Intermittent-Kontakt	16
2.2.3.3	Non-Kontakt-Modus	18
2.2.3.4	Pulsed-Force-Modus	18
2.2.3.5	Abbildung von ferroelektrischen Domänen	19
2.3	Das optische Nahfeldmikroskop	21
2.3.1	<i>Nahfeldoptik</i>	23
2.3.1.1	Das Auflösungsvermögen von klassischen Fernfeld-Instrumenten	23
2.3.1.2	Fourieranalyse des optischen Nahfeldes	24
2.3.1.3	Theorie der Abbildung im Nahfeld	26
2.3.1.4	Das Nahfeld	27
2.3.2	<i>Die Nahfeldsonde</i>	28
2.3.2.1	Die Glasfaserspitze	28
2.3.2.2	Apertur-Cantilever	30
2.3.2.3	Streuzentren als Nahfeldsonden	30
2.4	Konfokale Mikroskopie	32
3.	Mesoskopische Strukturen in Flüssigkristallen	35
3.1	Grundlegende Eigenschaften von Flüssigkristallen	35
3.1.1	<i>Die nematische Phase</i>	36
3.1.2	<i>Die cholesterische Phase</i>	36
3.1.3	<i>Die smektische Phase</i>	37
3.1.4	<i>Verankerung von Flüssigkristallen an Oberflächen</i>	38
3.1.5	<i>Elastische Verformungen in Flüssigkristallen</i>	39
3.1.6	<i>Bekanntere Untersuchungen an Flüssigkristallen mit Rastersondenverfahren</i> ...	40

3.2	Defekte in nematischen Flüssigkristallen	41
3.2.1	<i>Ergebnisse aus den optischen Signalen</i>	42
3.2.2	<i>Modulation der freien Oberfläche durch Defekte</i>	49
3.2.2.1	Oberflächenmodulation von ganzzahligen Defekten	50
3.2.2.2	Oberflächenmodulation von halbzahligen Defekten	53
3.3	Focal-Conics in der cholesterischen Phase	57
3.3.1	<i>Kraftmikroskopische Untersuchungen</i>	57
3.3.1.1	Untersuchung im Tapping-Modus	58
3.3.1.2	Untersuchungen im Pulsed-Force-Modus	61
3.3.2	<i>Untersuchungen im konfokalen Mikroskop</i>	63
3.4	Die flüssigkristalline B7-Phase von gebogenen Molekülen	65
3.4.1	<i>Grundlagen von flüssigkristallinen B-Phasen</i>	65
3.4.2	<i>Untersuchungen mit Rastersondenverfahren an der B7-Phase</i>	68
4.	Morphologie von organischen Solarzellen	73
4.1	Einführung	73
4.2	Voruntersuchungen	76
4.2.1	<i>Dünne Filme aus MDMO-PPV</i>	76
4.2.2	<i>Mischungen MDMO-PPV und PMMA</i>	77
4.3	Solarzellen aus MDMO-PPV und PCBM	78
4.3.1	<i>Präparation aus Toluol als Lösungsmittel</i>	78
4.3.2	<i>Präparation aus Chlorbenzol als Lösungsmittel</i>	80
4.4	Solarzellen aus MDMO-PPV und PCBDMO	82
4.4.1	<i>Präparation aus Toluol als Lösungsmittel</i>	82
4.4.2	<i>Präparation aus Chlorbenzol als Lösungsmittel</i>	83
4.5	Bestimmung der Exzitonendiffusionslänge in MDMO-PPV	84
4.6	Steuerung der Morphologie	89
4.6.1	<i>Voruntersuchungen an Polymerblends</i>	89
4.6.2	<i>Mischungen aus MDMO-PPV und PCBM auf strukturierten Goldflächen</i>	91
4.6.3	<i>Strukturierung durch Modulation der Oberfläche</i>	92
4.7	Solarzellen mit Hexabenzocoron- und Perylenderivaten	95
5.	Photonische Kristalle	97
5.1	Grundlagen und Motivation	97
5.2	Direktorfelder von Flüssigkristallen in photonischen Kristallen aus makroporösem Silizium	101

5.2.1	<i>Theoretisch mögliche Direktorfelder</i>	103
5.2.2	<i>Beobachtete Direktorfelder</i>	105
5.3	Nanopartikel als Bausteine für photonische Kristalle	109
6.	Prozeduren und Messabläufe der Rastersondenmikroskopie	115
6.1	Rasterkraftmikroskopie	115
6.1.1	<i>Messungen im Kontakt-Modus</i>	116
6.1.2	<i>Messungen im Pulsed-Force-Modus</i>	117
6.1.3	<i>Messungen im Intermittent-Kontakt</i>	119
6.1.4	<i>Abbildung von ferroelektrischen Domänen</i>	120
6.1.5	<i>Nanolithographie</i>	121
6.1.6	<i>Verwendete Cantilever</i>	122
6.2	Optische Nahfeldmikroskopie	123
6.2.1	<i>Nahfeldmikroskopie mit dem Aurora System</i>	123
6.2.1.1	Der Messablauf	124
6.2.1.2	Herstellung der beschichteten Glasfaserspitzen	124
6.2.1.3	Modifikation der Spitzen durch fokussierte Ionenstrahlen	126
6.2.2	<i>Nahfeldmikroskopie mit dem WiTec System</i>	127
6.2.3	<i>Die Polarisationsmodulation</i>	128
6.3	Konfokale Mikroskopie	130
6.4	Probenpräparation	131
7.	Zusammenfassung	133
8.	Literaturverzeichnis	135
9.	Anhang	143
9.1	Abkürzungen	143
9.2	Symbole	144
9.3	Veröffentlichungen	145

1. Einleitung

Für ein tiefgehendes Verständnis von Materialeigenschaften ist es notwendig, den Aufbau und die Struktur des Materials zu kennen. Hierfür stehen zum einen indirekte Methoden, wie Beugungsexperimente oder Spektroskopie, zum anderen direkte Methoden zur Verfügung. Die direkten Methoden haben den großen Vorteil, dass sie sofort eine Abbildung der Struktur liefern. Zu den ältesten und am weitesten verbreiteten direkten Methoden gehört die Lichtmikroskopie. Das Lichtmikroskop ist heute aus vielen Bereichen der Forschung, nicht nur in biologischen Disziplinen, sondern auch im Bereich der Materialwissenschaften, nicht mehr wegzudenken. Die Grundlagen der Mikroskopie wurden im 19. Jahrhundert von ABBE, SCHOTT und ZEISS gelegt. Das Lichtmikroskop ist hervorragend geeignet, die Struktur von Proben im Mikrometerbereich zu bestimmen. Jedoch ist das Auflösungsvermögen aufgrund der Wellennatur des Lichts und den damit verbundenen Phänomenen der Interferenz und Beugung begrenzt. Erst durch die Erfindung des Transmission-Elektronenmikroskops ist es möglich geworden, Strukturen im Nanometerbereich direkt abzubilden. Hierbei handelt es sich immer noch um eine beugungsbegrenzte Abbildung.

Ein völlig neuer Weg wurde durch BINNIG und ROHRER mit der Erfindung des Rastertunnelmikroskops eingeschlagen. Hieraus und teilweise auch aus anderen Forschungsrichtungen entwickelten sich weitere Rastersondenverfahren. Diese ermöglichen die Abbildung der Proben – teilweise mit atomarer Auflösung – ohne aufwendige Vorbehandlung und unter atmosphärischen Bedingungen. So gehört das Rasterkraftmikroskop heute zu einer Standardmethode in vielen Bereichen der Wissenschaft. Demgegenüber beginnen sich die Verfahren der optischen Nahfeldmikroskopie und die konfokale Mikroskopie gerade erst zu etablieren.

Die drei geschilderten Methoden wurden im Rahmen dieser Arbeit auf eine Reihe von grundsätzlichen und anwendungsbezogenen Fragestellungen im Bereich der mesoskopisch strukturierten Materie angewendet. Im Mittelpunkt des Interesses standen Flüssigkristalle, da diese aufgrund ihrer doppelbrechenden Eigenschaften *besonders interessante Texturen* im Polarisationsmikroskop zeigen (Kap. 3), zum Teil aufgrund ihrer hohen Ladungsträgerbeweglichkeit für *photovoltaische Elemente* geeignet sind (Kap. 4) und neben den bekannten elektro-optischen Anwendungen zurzeit eine hohe Aufmerksamkeit im Zusammenhang mit abstimmbaren *photonischen Kristallen* genießen (Kap.5). Im Kontext mit den für die Photovoltaik interessanten Systemen wurden auch bestimmte nicht-mesogene heterogene Systeme untersucht, die zurzeit für Plastik-Solarzellen besonders favorisiert werden.

Schon seit langem sind Defekte in Flüssigkristallen bekannt, jedoch erst die optische Nahfeldmikroskopie bietet die Möglichkeit, simultan die optischen Eigenschaften und die durch den jeweiligen Defekt induzierte Oberflächenveränderung zu bestimmen (Kap. 3). Dieses soll in der vorliegenden Arbeit an einem nematischen Flüssigkristall untersucht werden.

Flüssigkristalle bilden zum Teil sehr komplexe Strukturen aus, wie die fokal-konische Textur (Focal-Conics) in der cholesterischen Phase. Hierbei soll ein bereits existierendes Modell mit den modernen Methoden der Rastersondenmikroskopie, vor allem der konfokalen Mikroskopie, verifiziert werden. Eine kürzlich entdeckte, aber im Aufbau noch nicht verstandene Phase, ist die flüssigkristalline B7-Phase von gebogenen Molekülen. Diese Phasen von gebogenen Molekülen sind besonders interessant, da sie teilweise ein ferro- oder antiferroelektrisches Schaltverhalten zeigen. Hier stellt sich die Frage, wie diese Phase die freie Oberfläche beeinflusst und ob Überstrukturen mit einer Periodizität unterhalb von $1 \mu\text{m}$ existieren, die mit einer beugungsbegrenzten optischen Abbildung nicht nachgewiesen werden können.

Diskotische Flüssigkristallmoleküle (Kap. 4) besitzen eine besonders hohe Ladungsträgermobilität und werden daher in jüngerer Zeit auch im Hinblick auf photovoltaische Anwendungen untersucht. Die organischen Solarzellen haben das Potenzial, die klassischen auf Silizium basierenden Solarzellen in bestimmten Bereichen zu verdrängen, da sie einfach und preisgünstig herzustellen sind. Die Klasse von organischen Solarzellen, die zurzeit am besten beschrieben ist und ein großes Anwendungspotenzial besitzt, basiert auf nichtflüssigkristallinen Substanzen. Diese zeigen jedoch eine Strukturbildung auf der Submikrometer-Ebene. Es bildet sich bei den leistungsfähigsten Systemen ein heterogenes Netzwerk aus. Der Aufbau des Netzwerkes ist entscheidend für die Effizienz der Systeme. Die Zusammensetzung ist bis jetzt nur in Ansätzen verstanden. Die optische Nahfeldmikroskopie bietet hier die Möglichkeit, die Morphologie und die chemische Zuordnung der einzelnen Komponenten zu bestimmen.

Ein neues Anwendungsgebiet für Flüssigkristalle ist die Durchstimmbarekeit der Bandlücke von photonischen Kristallen (Kap. 5). Eine Voraussetzung hierfür ist, dass das Direktorfeld des Flüssigkristalls in den kleinen, sich periodisch wiederholenden Bereichen des photonischen Kristalls bekannt ist. Dieses kann sehr elegant mit der konfokalen Fluoreszenz-polarisationsmikroskopie bestimmt werden. Als Ausgangspunkt dient ein photonischer Kristall auf Basis von makroporösem Silizium. Diese Art von photonischen Kristallen gehört zu den am weitesten entwickelten Systemen. Das Direktorfeld in diesen Poren soll in dieser Arbeit bestimmt werden.

2. Grundlagen der Rastersondenmikroskopie

2.1 Einteilung der Rastersondenmikroskopie

Unter dem Begriff Rastersondenmikroskopie werden im Allgemeinen all jene Techniken zusammengefasst, bei denen eine lokale Eigenschaft der Probe durch eine Sonde auf der Mikrometer- oder Submikrometerebene seriell erfasst wird. Die Probe wird hierzu zeilenweise mit der Sonde abgefahren, so dass ein Bild entsteht, das die gemessene Eigenschaft wiedergibt. Im einfachsten Fall handelt es sich um die Form der Oberfläche, so dass ein dreidimensionales Höhenprofil der Probe erhalten wird. Es ist aber auch möglich, z. B. das Oberflächenpotenzial orts aufgelöst zu messen [1]. Auch komplexere Messverfahren setzen meistens voraus, dass die Messsonde der Probenoberfläche nachgeführt wird, um gleichzeitig die Topographie mitzubestimmen. Hieraus ergibt sich die Notwendigkeit eines Regelkreises zur Nachführung der Sonde über die Probe.

Neben der Elektronenmikroskopie lassen sich vier große Gruppen von Rastersondenverfahren unterscheiden:

1. Die Rastertunnelmikroskopie

Die Grundlage aller Rastersondentechniken ist die Rastertunnelmikroskopie (engl. Scanning Tunneling Microscopy STM), welche von BINNIG und ROHRER im Jahre 1981 entwickelt und 1986 mit dem Nobelpreis ausgezeichnet wurde [2]. Hierbei wird eine Metallspitze in die Nähe einer leitfähigen Probe gebracht. Die Abstandsabhängigkeit des zwischen Spitze und Probe fließenden Tunnelstroms dient dazu, die Spitze der Probenoberfläche nachzuführen. Metalle und Halbleiter lassen sich mit atomarer Auflösung abbilden [3]. Bedingt durch die Kontamination vieler Oberflächen an der Luft werden die meisten Rastertunnelmikroskope im Ultrahochvakuum betrieben.

2. Die Rasterkraftmikroskopie

Bei dieser Technik wird die Kraft zwischen der Probe und der Spitze gemessen, welche an einer Blattfeder (engl. Cantilever) befestigt ist. Die Probe wird „mechanisch“ mit der Spitze abgetastet. Somit ist eine Bestimmung der Topographie auch von Isolatoren möglich. Eine atomare Auflösung ist unter Umständen erreichbar. Mehrere Betriebsmodi zur Erfassung der Kraft zwischen Probe und Spitze sind bekannt. Des Weiteren haben sich eine Reihe von Messverfahren zur Bestimmung von lokalen Eigenschaften aus ihr entwickelt, wie z. B. die elektrische Kraftmikroskopie (EFM) [4, 5] oder die magnetische Kraftmikroskopie (MFM) [6].

3. Die optische Nahfeldmikroskopie

Hierbei wird die Probe durch eine sehr kleine Apertur ($d < 100$ nm) Punkt für Punkt beleuchtet und das Licht, welches mit der Probe in Interaktion getreten ist, wird detektiert. Damit keine Beugungsphänomene auftreten, muss die Apertur in geringem Abstand der Probenoberfläche nachgeführt werden. Hierdurch wird gleichzeitig zu den optischen Signalen die Proben-topographie gemessen. Die erhaltenen optischen Informationen sind mit denen vergleichbar, die mit einem klassischen Lichtmikroskop erhalten werden, jedoch ist die Auflösung nicht beugungsbegrenzt. Es existiert eine Reihe von Kontrast- und Beleuchtungsvarianten [7, 8].

4. Die konfokale Lichtmikroskopie

Im Gegensatz zu den drei oben genannten Techniken wird die Probe bei dieser Technik nicht mit einer materiellen Sonde abgerastert, sondern mit einem beugungsbegrenzten Lichtpunkt, welcher nach Interaktion mit der Probe auf einen punktförmigen Detektor abgebildet wird. Es besteht keine Notwendigkeit, diesen Lichtpunkt der Oberfläche nachzuführen; bei transparenten Proben ist es sogar möglich, Schnittaufnahmen der Probe zu machen und so Informationen über das Volumen der Probe zu erhalten [9]. Die laterale Auflösung ist geringfügig besser als beim klassischen Lichtmikroskop. Obwohl sich die konfokale Mikroskopie unabhängig von den anderen Rastersondenverfahren entwickelt hat, ist es doch gerechtfertigt, sie zu dieser Gruppe zu zählen, denn zusätzlich zum seriellen Vorgehen erfolgt die technische Realisierung in ähnlicher Weise.

Bei der Behandlung der theoretischen Grundlagen der Rastersondenmikroskopie werden im Folgenden nur solche Verfahren berücksichtigt, welche sich mit der experimentellen Ausstattung, die für die vorliegende Arbeit zur Verfügung stand, realisieren lassen oder von fundamentalem Interesse sind.

2.2 Rasterkraftmikroskopie

Ein Rasterkraftmikroskop (engl. Scanning Force Microscope SFM, Atomic Force Microscope AFM) besteht aus vier zentralen Elementen: Der Spitze, befestigt an einer Blattfeder (engl. Cantilever)¹, einem System zur Detektion der Verbiegung dieser Blattfeder, einer Steuerelektronik mit dem Regelkreis, der die Spitze der Probenoberfläche nachführt und einem mechanischen Positionierungssystem, das die Rasterbewegungen zum Abtasten ausführt [10].

¹ Zur besseren Lesbarkeit wird im Folgenden immer die englische Bezeichnung verwendet.

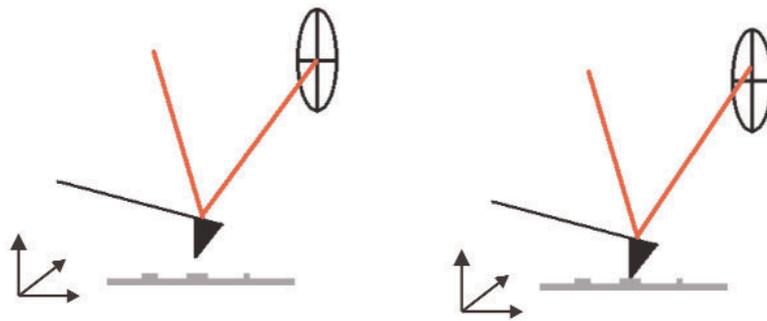


Abb. 2.1: Kraftdetektion nach dem Lichtzeigerprinzip mit einer segmentierten Fotodiode.
Links: Cantilever in Ruhelage. Rechts: Cantilever unter Belastung und Verbiegung.

oder die tatsächliche Auslenkung der Piezoelemente durch externe Sensoren gemessen werden [12].

2.2.1 Die abtastende Spitze

Das entscheidende Element eines Rasterkraftmikroskops ist die mechanische Spitze, mit der die Probe abgetastet wird. Eine solche Spitze ist in Abbildung 2.2 zu sehen. Diese ist an einer Blattfeder (engl. Cantilever) befestigt, deren Verbiegung registriert wird. Die Auslenkungen sind relativ klein, so dass das Hooke'sche Gesetz gilt und die Verbiegung Δx proportional zur Kraft F ist [13].

Hierbei ist k die Federkonstante. Für einen rechteckigen Cantilever hängt diese vom Young-Modul E und den geometrischen Abmessungen Dicke t , Länge L und Breite b ab [14]:

Die Dicke der Cantilever beträgt nur wenige Mikrometer. Bei kommerziellen Cantilevern ist die Streuung der Kraftkonstanten primär durch Schwankungen der Dicke bedingt, da diese mit der dritten Potenz in die Kraftkonstante eingeht. Es existieren mehrere Verfahren zur indirekten Messung der Federkonstanten. Die geläufigsten bedienen sich des thermischen Rauschens des Cantilevers [15] oder der Veränderung der Resonanzfrequenz durch Beladung mit zusätzlichen Massen [16]. Neben rechteckigen Cantilevern gibt es noch weitere, die eine V-Form aufweisen. Je nach benutztem Messmodus erstreckt sich der Wert der Federkonstanten von 0,01 N/m bis zu einigen 100 N/m. Die Spitzen bestehen überwiegend aus Silizium oder Siliziumnitrid, daneben gibt es noch eine Reihe von Spezialbeschichtungen z. B. mit Carboxylat-Gruppen, multikristallinem Diamant oder mit Platin [17]. Der Krümmungsradius der Spitze ist meist kleiner als 10 nm. Die heute kommerziell erhältlichen Cantilever werden durch photolithographische Verfahren hergestellt, was die parallele Pro-

$$F = -k \Delta x \quad (2.1)$$

duktion von mehreren hundert Spitzen erlaubt. Dadurch sind Cantilever in gleichbleibend guter Qualität und zu relativ moderaten Preisen verfügbar. Dieses ist eine wichtige Voraussetzung für die weite Verbreitung der Kraftmikroskopie.

$$k = \frac{E t^3 b}{4L^3} \quad (2.2)$$

Zur Detektion der Verbiegung des Cantilevers hat sich das Lichtzeigerprinzip durchgesetzt. Hierbei wird ein Laserstrahl auf die Rückseite des Cantilevers fokussiert. Der reflektierte Strahl fällt auf eine horizontal segmentierte Fotodiode. Das Differenzsignal der beiden Segmente ist proportional zur Verbiegung des Cantilevers. Durch diesen Lichtzeiger wird eine um mehrere Zehnerpotenzen vergrößerte Abbildung der Durchbiegung des Cantilever erreicht [11]. Dieses System zeichnet sich vor allem durch sein sehr gutes Signal-zu-Rauschverhältnis aus. Nur noch in Ausnahmefällen, z. B. im Hochvakuum, wird eine interferometrische Bestimmung genutzt.

Die Steuerelektronik ist direkt mit einem Computer verbunden, der die Messdatenerfassung übernimmt. Der Regelkreis kann sowohl von dem Computerprogramm übernommen werden als auch analog und somit autonom sein.

Zur Ausführung der Rasterbewegung kann entweder die Spitze oder die Probe bewegt werden. Diese Bewegung wird durch Piezoelemente realisiert. In erster Näherung ist die Formänderung von piezoaktiven Keramiken proportional zur angelegten Spannung. Da jedoch Hysterese und ein Kriechverhalten auftreten, muss dieses im Messprogramm berücksichtigt

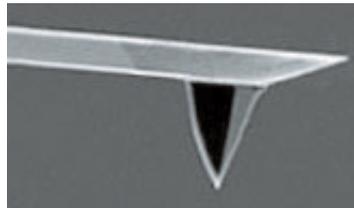


Abb. 2.2: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Cantilevers [18].

2.2.2 Kräfte zwischen Probe und Spitze

Bewegt sich die Spitze des AFM Cantilevers auf die Probe zu, so ergibt sich die in Abbildung 2.3 dargestellte Abhängigkeit zwischen der Kraft auf die Spitze und der absoluten Position des Cantilevers. Bei der Annäherung wirken zuerst weitreichende attraktive Kräfte. Diese sind van-der-Waals Kräfte und/oder elektrostatische Kräfte. Durch diese Kräfte „springt“ die Spitze in Kontakt zur Probe. Bei noch weiterer Annäherung bewirkt die gegenseitige Abstoßung der Elektronenhüllen eine repulsive Kraft. In diesem Bereich ist die Kraft in erster Näherung proportional zur weiteren Auslenkung der Spitze (Hooke'sches Verhalten). Bei weichen Proben wird die Steigung in diesem Bereich jedoch zusätzlich von dem Elastizitätsmodul der Probe beeinflusst. Wird nun die Spitze zurückgezogen, zeigt sich eine Hysterese. Die Spitze bleibt bedeutend länger im Kontakt mit der Probe. Dieses ist bedingt durch die attraktiven Adhäsions- und Kapillarkräfte. Die Kapillarkräfte resultieren daraus, dass fast alle Materialien unter normalen Umgebungsbedingungen mit mehreren Monolagen von Wasser oder adsorbierten Verunreinigungen, z. B. Kohlenwasserstoffen, bedeckt sind. Bei Messungen in Flüssigkeiten verschwindet diese Hysterese fast vollständig.

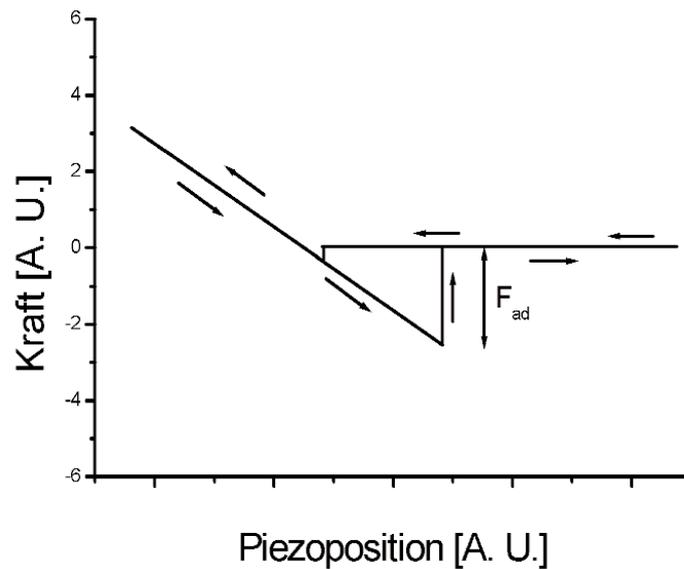


Abb. 2.3: Kraft-Abstand-Kurve eines Cantilevers bei Annäherung an eine Oberfläche.

Das einfachste Potenzial, welches die Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe auf mikroskopischer Ebene beschreibt, ist ein Lennard-Jones-Potenzial, obwohl es streng genommen nur die Wechselwirkung zwischen zwei Atomen wiedergibt. Hierbei sind die attraktiven Kräfte proportional zu r^{-6} und die repulsiven Kräfte proportional zu r^{-12} . Der Abstand zwischen Spitze und Probe ist r . In Abbildung 2.4 ist der Bereich im Potenzial gekennzeichnet, in dem sich das System während des entsprechenden Messmodus (vgl. Kap. 2.2.3) befindet. Im Kontakt-Modus wirken nur repulsive Kräfte auf die Spitze ein, im Gegensatz dazu üben Spitze und Probe im Non-Kontakt-Modus nur attraktive Kräfte aus. Im Intermittent-Kontakt bzw. Tapping-Modus ist die Schwingungsamplitude so groß, dass sowohl der Bereich der attraktiven als auch der Bereich der repulsiven Kräfte durchlaufen wird.

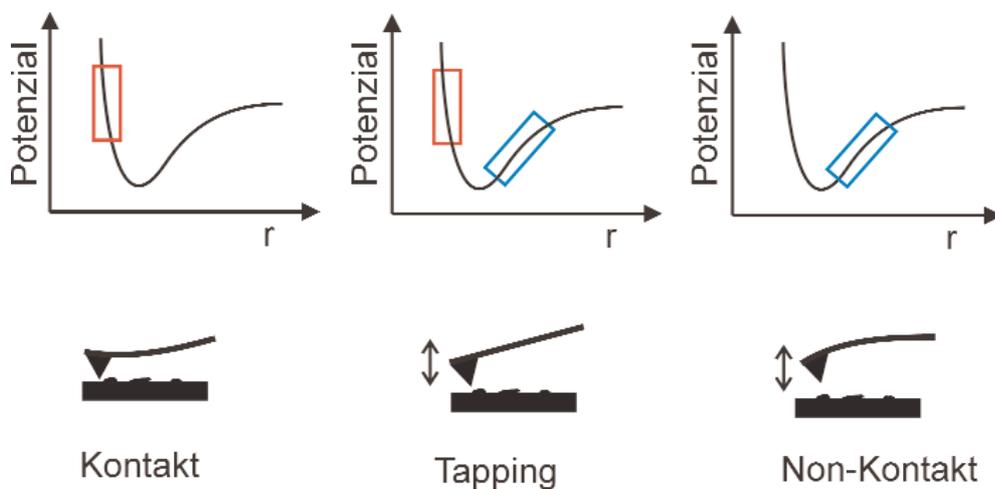


Abb. 2.4: Position des Systems Spitze–Probe in der Potenzialkurve bei den grundlegenden Betriebsmodi eines Rasterkraftmikroskops. Rot: Bereich der repulsiven Wechselwirkung, blau: Bereich der attraktiven Wechselwirkung. Beim Tapping-Modus wird bei einer Oszillation auch die Potenzialmulde zwischen dem attraktiven und dem repulsiven Bereich durchlaufen.

2.2.3 Betriebsmodi der Rasterkraftmikroskopie

2.2.3.1 *Der Kontakt-Modus*

Beim Kontakt-Modus steht die Spitze in permanentem Kontakt zur Probe, wobei repulsive Kräfte zwischen Probe und Spitze wirken. Die Kraftkonstante des Cantilevers sollte geringer sein als die Kraftkonstante zwischen zwei Atomen der Probe. Es ist nun möglich, den Regelkreis so einzustellen, dass die Kraft zwischen Probe und Spitze konstant ist. Dieses bedeutet, dass bei der Rasterbewegung über die Probe hinweg die Spitze der Oberfläche nachgeführt und diese abgebildet wird. Dieses ist in der Literatur als Modus konstanter Kraft bekannt. Bei relativ flachen Proben ist es aber auch möglich, die absolute Höhe der Spitze über der Probe konstant zu halten und die Kraft in Abhängigkeit der lateralen Position aufzuzeichnen. Hier spricht man analog von dem Modus der konstanten Höhe.

Wenn das Lichtzeigerprinzip zur Detektion der Verbiegung des Cantilevers benutzt wird, ist es möglich, die Torsion des Cantilevers aufzuzeichnen. Dazu muss die Fotodiode zusätzlich vertikal segmentiert sein. Die Differenz zwischen dem rechten und dem linken Segment der Fotodiode ist proportional zur Torsion des Cantilevers. Diese Torsion ist von der Reibung zwischen Cantilever und Probe abhängig. Da die Reibung eine Materialeigenschaft ist, können auf diese Weise unterschiedlich zusammengesetzte Bereiche in der Probe sichtbar gemacht werden. Dieses Verfahren wird als Lateralkraftmikroskopie in der Literatur bezeichnet (engl. Lateral Force Microscopy LFM oder Friction Force Microscopy FFM) [19].

Der Kontakt-Modus eignet sich hervorragend für harte Proben wie z. B. Silizium oder Glas. Er hat den Vorteil einer leichten Handhabung, einfacher technischer Realisierung und einer hohen Rastergeschwindigkeit. Jedoch besteht bei weichen Proben, wie z. B. Polymeren, die Gefahr, dass diese durch die relativ große Kraft irreversibel beschädigt werden. In diesem Fall ist eine korrekte Abbildung der Oberfläche nicht möglich.

2.2.3.2 *Intermittent-Kontakt*

Beim Intermittent-Kontakt (oder auch Tapping-Mode, hierbei handelt es sich um einen geschützten Begriff der Firma Veeco) wird der Cantilever mechanisch zum Schwingen bei seiner Resonanzfrequenz angeregt. Nähert sich nun der schwingende Cantilever der Probe, kommt es zum zeitweisen Kontakt zwischen Probe und Spitze. Hierdurch ändern sich sowohl die Amplitude als auch die Frequenz und die Phase. Jede dieser drei Änderungen kann dazu benutzt werden, den Cantilever der Probenoberfläche nachzuführen. Am einfachsten ist die Änderung der Amplitude zu detektieren. Dieses kann mit einem Lock-in-Verstärker oder durch einen RMS-Wandler erfolgen.

Die fundamentale Eigenfrequenz f_0 einer rechteckigen Balkenfeder ist abhängig von der Dicke t , der Länge L , dem Youngmodul E und der Dichte ρ [14]:

$$f_0 = 0,162 \frac{t}{L^2} \sqrt{\frac{E}{\rho}} \quad (2.3)$$

Eine weitere wichtige Größe ist der Gütefaktor Q . Er ist ein Maß dafür, wie viel Energie in einer Schwingungsperiode dissipiert wird (Dämpfung). Ein hoher Gütefaktor bedeutet, dass der Cantilever sehr sensibel auf äußere Einflüsse reagiert. Somit müssen nur sehr kleine Kräfte zwischen Probe und Spitze wirken, um eine genügend große Änderung der Amplitude zur Regelung zu erhalten. Auf der anderen Seite bedingt ein hoher Gütefaktor eine lange Einschwingzeit τ_{AM} des Systems [20].

$$\tau_{AM} \propto \frac{Q}{f_0} \quad (2.4)$$

Durch diese längeren Einschwingzeiten muss das Abtasten der Probe bei langsameren Rastergeschwindigkeiten erfolgen. Anders sieht die Situation aus, wenn die Änderung der Frequenz als Stellgröße des Regelkreises benutzt wird. Hier ist die Zeitkonstante τ_{FM} für die Änderung der Frequenz durch äußere Einflüsse unabhängig vom Gütefaktor.

$$\tau_{FM} \propto \frac{1}{f_0} \quad (2.5)$$

So sind hohe Rastergeschwindigkeiten auch unter der gleichzeitigen Ausnutzung der intrinsisch hohen Verstärkung von Cantilevern mit einem hohen Gütefaktor möglich. Die messtechnische Erfassung der Frequenzänderung ist jedoch schwieriger, so dass dieses zur Zeit noch nicht zu den Routineverfahren gehört [20].

Die Phasenlage der Schwingung des Cantilevers kann simultan zur Abtastung der Oberfläche aufgenommen werden. Diese ändert sich mit den Kräften zwischen Probe und Spitze und spiegelt somit die veränderten Materialeigenschaften der Probe wieder. Eine quantitative Deutung des Phasensignals ist schwierig.

Der große Vorteil dieses Meßverfahrens ist, dass die Kräfte auf die Probe gering sind. Vor allem werden die Lateralkräfte vermindert. In dem kurzen Zeitfenster, in dem Probe und Spitze in Kontakt stehen, tritt nur eine geringe relative Verschiebung zwischen ihnen auf. Kommt es hierbei zu einer Verformung der Oberfläche, so ist diese von elastischer Natur und die Oberfläche kann wieder in ihren ursprünglichen Zustand zurückrelaxieren. Auf diese Weise lassen sich z. B. weiche Polymere oder Biomoleküle untersuchen [21].

2.2.3.3 Non-Kontakt-Modus

Eng verwandt mit dem Intermittent-Kontakt ist der Non-Kontakt-Modus. Hierbei oszilliert der Cantilever ebenfalls bei seiner Resonanzfrequenz, jedoch kommt es nicht zu einer Berührung zwischen Spitze und Probe, so dass nur weitreichende attraktive Kräfte wirken. Da diese Kräfte sehr klein sind, werden hierzu Cantilever mit einem sehr hohen Gütefaktor benötigt. Dies lässt sich fast nur im Hochvakuum realisieren, da hier die Dämpfung gering ist. Zur Regelung lassen sich wie im Intermittent-Modus die Änderung der Amplitude, der Phase oder der Frequenz nutzen.

2.2.3.4 Pulsed-Force-Modus

Beim Pulsed-Force-Modus befindet sich die Spitze nur zeitweise im direkten Kontakt mit der Probe und wird durch ein zusätzliches piezoelektrisches Element sinusförmig relativ zur Probe bewegt. Die Modulationsfrequenz (100 Hz bis 2 kHz) befindet sich weit unterhalb der Resonanzfrequenz des Cantilevers, so dass er sich in Phase zur angelegten Modulation bewegt. Wie in Abbildung 2.5 dargestellt, befindet sich der Cantilever zu Beginn der Periode nicht im Kontakt mit der Probe. Bei einer hinreichenden Annäherung kommt es dazu, dass die Spitze durch attraktive Kräfte in Kontakt mit der Probe springt. Durch weitere Ausdehnung des piezoelektrischen Elements steigt die repulsive Kraft auf den Cantilever immer weiter an, bis die maximale Kraft F_{\max} erreicht ist. Hiernach nimmt die Kraft wieder ab und gelangt in den Bereich der attraktiven Kräfte, bis die Spitze von der Probe „abreißt“. Der Cantilever schwingt mit seiner Eigenfrequenz aus und der Zyklus beginnt von vorn. In jeder Periode wird so quasi eine komplette Kraft-Abstand-Kurve durchlaufen [22].

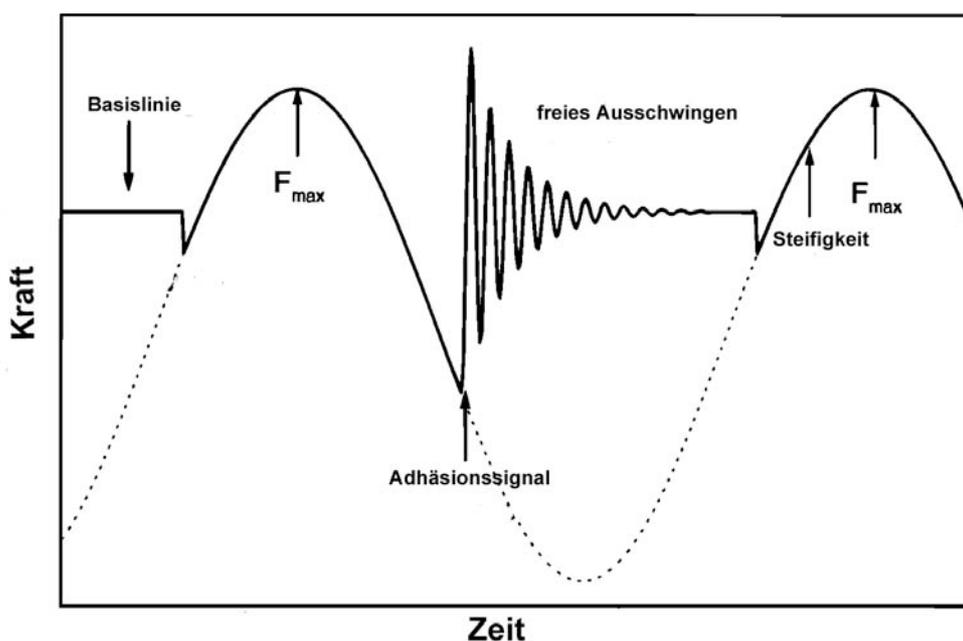


Abb. 2.5: Kraft auf den Cantilever beim Pulsed-Force-Modus (durchgezogene Linie) und relative Bewegung des Piezoelementes (gepunktete Linie).

Zur Steuerung des Regelkreises wird nur die Maximalkraft F_{\max} verwendet. Die Steilheit der Flanke im Bereich der repulsiven Kräfte wird primär durch die Federkonstante des Cantilevers bestimmt. Da diese jedoch konstant ist, geben Änderungen hier eine Veränderung der Elastizität bzw. Steifigkeit der Probe wieder. Bis zu welcher Kraft die Spitze in Kontakt zur Probe bleibt, hängt von den attraktiven Kräften zwischen Spitze und Probe ab. In den folgenden Kapiteln werden diese als Adhäsionskräfte zusammengefasst. Was der genaue physikalische Hintergrund dieser Kräfte ist, ist zur Zeit jedoch noch Gegenstand der wissenschaftlichen Diskussion. Alle aus der Kraft-Abstand-Kurve gewonnen Werte sind relativ zur Basislinie zu sehen.

Ist der Kraftsensor des Rasterkraftmikroskops kalibriert und ist die Kontaktfläche zwischen Spitze und Probe bekannt, so lassen sich sogar qualitative Aussagen über die Adhäsion und Steifigkeit machen. Da die Kontaktfläche im Allgemeinen aber unbekannt ist, lassen sich so nur halbquantitative Aussagen treffen. Viele Materialien, z. B. Glas und Polymere, lassen sich jedoch eindeutig auf der Nanometerebene unterscheiden, ohne dass Vergleichsmessungen an den reinen Materialien notwendig sind.

Dieser Messmodus eignet sich auch für weiche Proben, denn F_{\max} lässt sich auf relativ kleine Werte einstellen. Außerdem sind durch den nur kurzfristigen Kontakt zwischen Probe und Spitze die Lateralkräfte reduziert.

2.2.3.5 Abbildung von ferroelektrischen Domänen

Ferroelektrische Körper zeichnen sich dadurch aus, dass sie eine elektrische Polarisation ohne die Einwirkung eines externen elektrischen Feldes aufweisen. Diese wird spontane Polarisation P_S genannt. Daher zeigen sie im Gegensatz zu Dielektrika keinen linearen Zusammenhang zwischen einem äußeren elektrischen Feld und der Polarisation. Der Zusammenhang wird durch eine Hysterekurve beschrieben (Abb. 2.6)

Eine notwendige Voraussetzung für das Vorhandensein von Ferroelektrizität ist eine polare Achse im Kristallsystem. Alle ferroelektrischen Stoffe sind auch piezoelektrisch. Als piezoelektrischer Effekt wird eine Änderung der Polarisation, hervorgerufen durch eine mechanische Deformation, verstanden [23]. Daher besteht eine Möglichkeit, ferroelektrische Domä-

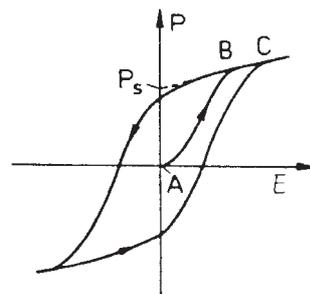


Abb. 2.6: Hysterese eines ferroelektrischen Materials nach [23], E elektrische Feldstärke, P Polarisation, P_S spontane Polarisation, AB Neukurve.

nen abzubilden darin, den inversen piezoelektrischen Effekt auszunutzen. Hierbei wird eine Formänderung durch ein externes elektrisches Feld hervorgerufen.

Die Probenoberfläche wird hierzu im Kontakt-Modus abgetastet, jedoch wird zusätzlich zwischen Spitze und Probe ein elektrisches Wechselfeld angelegt. Durch den piezoelektrischen Effekt der Probe dehnt und kontrahiert sich diese mit der Frequenz des angelegten Feldes. Diese Änderungen sind so schnell, dass sie vom Regelkreis nicht kompensiert werden; es kommt zu einer periodischen Kraftmodulation. Dieser Anteil im Kraftsignal wird mit einem Lock-in-Verstärker isoliert. Sowohl das Amplitudensignal als auch die Phasenverschiebung werden aufgezeichnet. Ferroelektrische Domänen, bei denen die spontane Polarisierung parallel zur Schichtnormalen, jedoch einmal auf die Spitze und einmal davon weg gerichtet ist, unterscheiden sich durch eine Phasenverschiebung von π . Die Amplituden sind gleich und sowohl zum piezoelektrischen Koeffizienten als auch zur angelegten Spannung proportional.

Auf diese Weise ist es auch möglich, ferroelektrische Domänen zu detektieren, deren Polarisationsvektor in der Schichtebene liegt. Der Cantilever erfährt dann eine Torsion, so dass die Lateralkräfte mit der Lock-In-Technik analysiert werden müssen. Es ist sogar möglich ferroelektrische Domänen abzubilden, die keinen Einfluss auf die Topographie haben und daher dort nicht sichtbar sind [24].

2.3 Das optische Nahfeldmikroskop

Mit einem optischen Nahfeldmikroskop (engl. Scanning Nearfield Optical Microscope SNOM oder Nearfield Scanning Optical Microscope NSOM) ist es möglich, eine räumlich höhere optische Auflösung zu erzielen, als nach der Abbe'schen Beugungsgrenze möglich wäre. Dazu wird Licht durch eine Apertur geschickt, deren Durchmesser a sehr viel kleiner ist als die Wellenlänge λ der verwendeten Strahlung. Der Bereich, dessen Abstand von der Apertur in der Größenordnung von λ liegt, wird als Nahfeld bezeichnet. Hier werden keine Beugungsphänomene beobachtet.

Mit zunehmendem Abstand von der Apertur erfolgt der Übergang ins Fernfeld, wobei erst die Fresnel- und dann die Fraunhoferbeugung auftreten [25].

Wird die Apertur rasterförmig über eine Probe bewegt und zu jedem angefahrenen Punkt die Lichtintensität registriert, so entsteht ein Bild der Probe. Die Auflösung ist in erster Näherung nur noch abhängig von der Größe der Apertur, der Genauigkeit, mit der sie über die Probe bewegt werden kann, und dem Abstand der Apertur zur Probe. Eine vergleichbare Anwendung des Nahfeldkonzeptes findet sich beim Stethoskop. Hiermit erzielt ein geübter Mediziner eine Auflösung im Zentimeterbereich, obwohl die Wellenlänge der Schallwellen im Meterbereich liegt [26].

Die Apertur muss jedoch nicht unbedingt zur Beleuchtung der Probe benutzt werden. Bei einigen Nahfeldmikroskopen wird sie zum Sammeln des Lichtes verwendet. Des Weiteren erfolgt die Einteilung danach, ob in Reflexion oder in Transmission gearbeitet wird. Als Subwellenlängenapertur werden zurzeit am häufigsten Glasfaserspitzen verwendet, welche zur Ausbildung der Apertur mit Aluminium beschichtet sind. In Abbildung 2.8 sind die gängigsten Konfigurationen für Nahfeldmikroskope dargestellt [27].

Im gebräuchlichsten Modus für Nahfeldmikroskope wird die Probe mit der Nahfeldsonde beleuchtet und das Licht, nachdem es mit der Probe in Wechselwirkung getreten ist, im Fernfeld detektiert. Bei den Nahfeldmikroskopen, wo die Beleuchtung aus dem Fernfeld erfolgt, ist die Probe einer relativ großen Lichtstärke ausgesetzt, was sie für Fluoreszenzmessungen

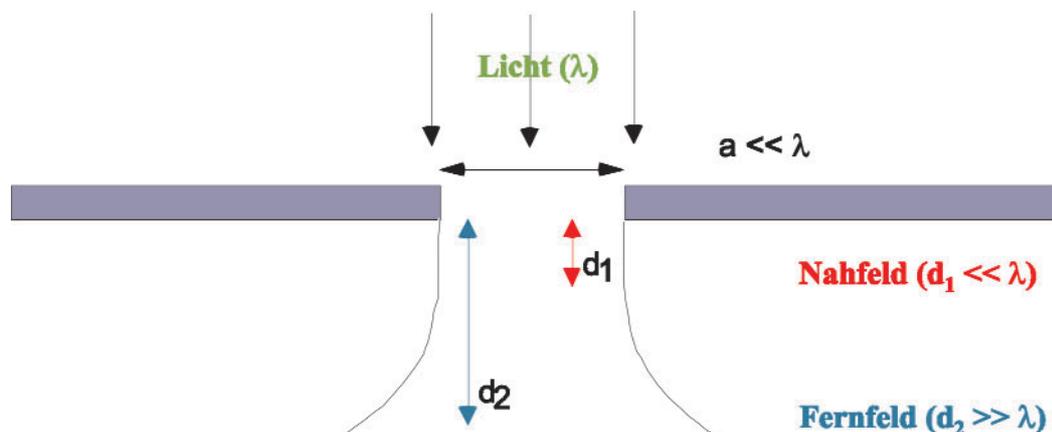


Abb. 2.7: Prinzip des optischen Nahfelds hinter einer Apertur.

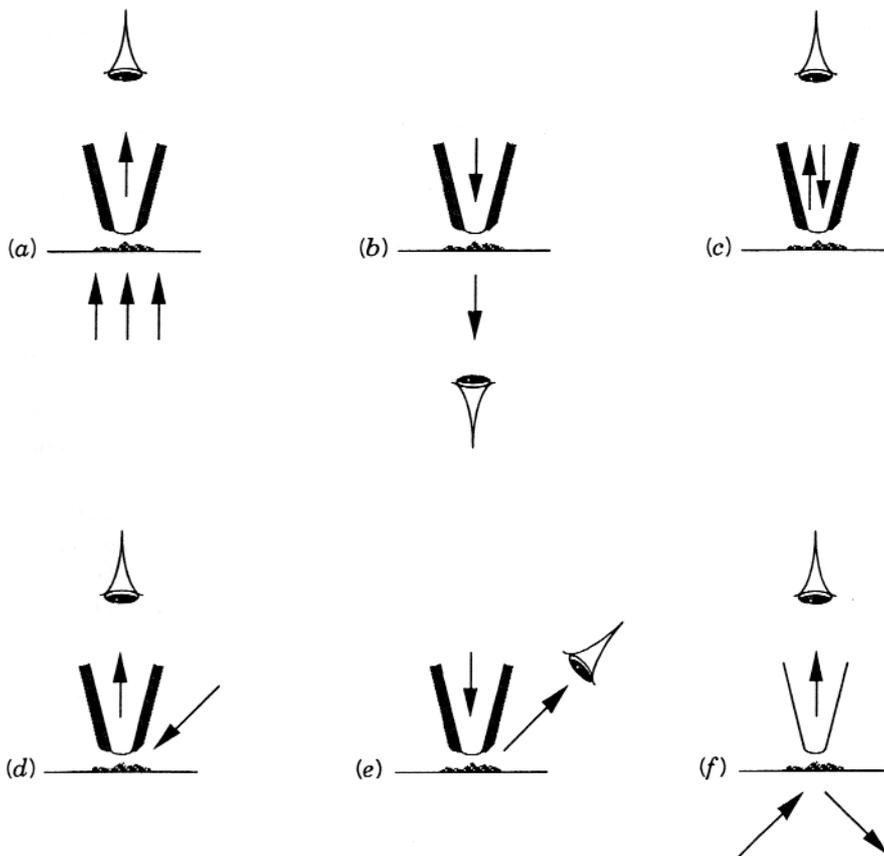


Abb. 2.8: Betriebsmodi eines optischen Nahfeldmikroskops (SNOM) nach [27].

(a) Beleuchtung aus dem Fernfeld und Detektion mit der Nahfeldsonde in Transmission.

(b) Beleuchtung mit der Nahfeldsonde und Detektion im Fernfeld in Transmission.

(c) Beleuchtung und Detektion mit der Nahfeldsonde in Reflexion.

(d) Beleuchtung aus dem Fernfeld und Detektion mit der Nahfeldsonde in Reflexion.

(e) Beleuchtung mit der Nahfeldsonde und Detektion im Fernfeld in Reflexion.

(f) Beleuchtung der Probe aus dem Fernfeld unter einem Winkel der zur Totalreflexion führt und Detektion mit der Nahfeldsonde.

ungeeignet macht. Bei Messung an Halbleitern muss aufgrund der nicht immer gegebenen Transparenz der Probe oft eine Konfiguration gewählt werden, die in Reflexion arbeitet. Diese Konfigurationen sind apparativ aufwendiger, wenn ein Großteil des reflektierten Lichtes detektiert werden soll. Wird dieselbe Nahfeldsonde sowohl für die Beleuchtung als auch für die Detektion verwendet, kann auf einen Teil der Optik in der Nähe der Probe verzichtet werden. Dadurch lassen sich kompakte Scanner bauen. Das Licht muss hier aber die Spitze doppelt passieren und die Lichtausbeuten sind aufgrund der kleinen Transmission der Spitze sehr klein. In der Konfiguration (f) wird die Probe von unten in einem entsprechend stumpfen Winkel bestrahlt, so dass Totalreflexion eintritt. Die Grenz- und Stetigkeitsbedingungen der Maxwell'schen Theorie verlangen einerseits, dass sich Strahlung in die Probe hinein ausbreitet. Andererseits darf nach den Fresnel'schen Formeln diese jedoch keine Energie transportieren, da das Licht total reflektiert wird. Diese Strahlung wird evaneszent genannt im Gegensatz zu der „normal“ propagierenden und Energie transportierenden Strahlung. Durch die Nahfeldsonde wird die evaneszente in propagierende Strahlung umgewan-

delt, welche im Fernfeld detektiert werden kann. Mit diesem Aufbau können besonders gut lichtführende Strukturen, z. B. Wellenleiter, untersucht werden. Es kann dann auf eine externe Beleuchtung verzichtet werden und der interne Lichtfluss in den Strukturen wird abgebildet [28, 29].

2.3.1 Nahfeldoptik

2.3.1.1 Das Auflösungsvermögen von klassischen Fernfeld-Instrumenten

Das Auflösungsvermögen von klassischen optischen Fernfeld-Instrumenten wie Lichtmikroskop oder Fernrohr ist begrenzt durch die mit der Wellennatur des Lichtes verbundenen Phänomene von Beugung und Interferenz.

Wird eine punktförmige Lichtquelle durch ein abbildendes System, z. B. ein Mikroskop, beobachtet, so ergibt sich die in Abbildung 2.9 wiedergegebene Intensitätsverteilung. Nach dem Rayleigh-Kriterium für die Auflösung von optischen Instrumenten lassen sich zwei Lichtquellen nicht mehr als zwei getrennte Objekte wahrnehmen, wenn das Hauptmaximum der Intensitätsverteilung der ersten Lichtquelle im ersten Minimum der zweiten Intensitätsverteilung liegt und umgekehrt. In Abbildung 2.9 ist dieser Fall dargestellt, so dass die beiden punktförmigen Objekte noch gerade aufgelöst werden können. Der minimale Abstand d zwischen zwei punktförmigen Lichtquellen, bei dem diese noch aufgelöst werden, ist gegeben durch [30]:

$$d = 1,22 \frac{\lambda}{n \sin \alpha} \quad (2.6)$$

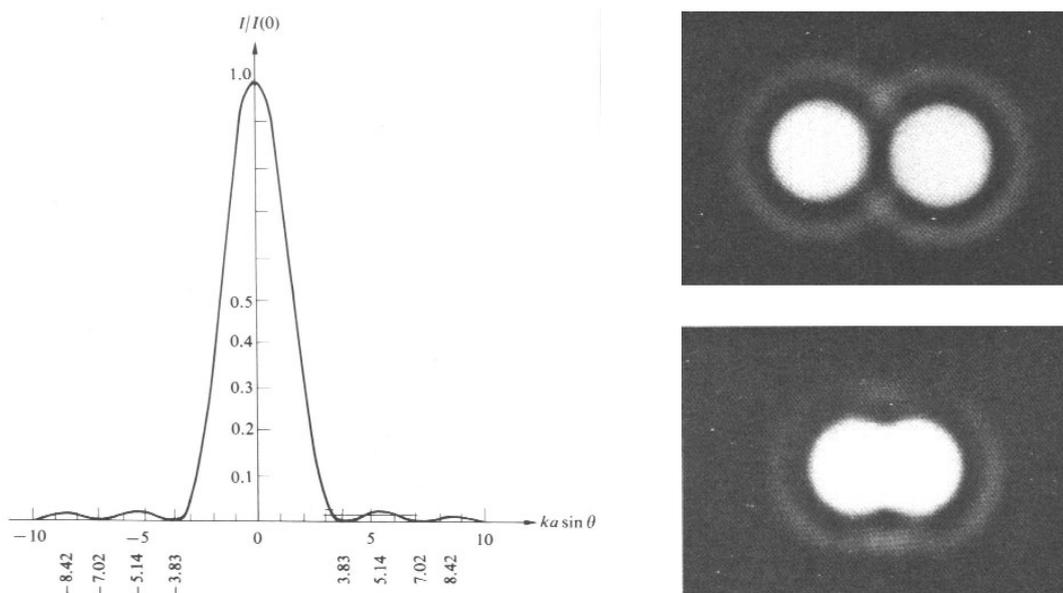


Abb. 2.9: Links: Intensitätsverlauf einer punktförmigen Lichtquelle im Fernfeld.

Rechts: Beobachtete Bilder von zwei punktförmigen Lichtquellen. Rechts oben: Der Abstand ist so groß, dass beide als getrennte Objekte wahrgenommen werden. Rechts unten: Die Distanz der beiden Objekte entspricht gerade dem Rayleigh-Kriterium [30].

Hierbei sind λ die Wellenlänge der verwendeten Strahlung, n der Brechungsindex und α der Öffnungswinkel des Objektivs. Das Produkt aus dem Sinus des Öffnungswinkels und dem Brechungsindex wird als numerische Apertur (N.A.) bezeichnet. Aus dieser Beziehung ergibt sich eine Möglichkeit, die Auflösung von Mikroskopen zu erhöhen – die Verwendung von kurzwelliger Strahlung. Dieses ist die Grundidee von Transmission-Elektronenmikroskopen (TEM). Die hier zur „Beleuchtung“ verwendeten Elektronen haben aufgrund ihrer hohen kinetischen Energie nach dem Welle-Teilchen-Dualismus eine extrem kurze Wellenlänge.

Mit der Nahfeldmikroskopie ist es jedoch möglich, eine optische Auflösung jenseits der durch die Wellenlänge der verwendeten Strahlung bestimmten Beugungsgrenze zu erreichen. Der physikalische Hintergrund wird in den zwei folgenden Kapiteln (2.3.1.2 und 2.3.1.3) erläutert.

2.3.1.2 Fourieranalyse des optischen Nahfeldes

Liegt die Quelle eines monochromatischen elektromagnetischen Feldes in dem Halbraum mit $z < 0$, so lässt sich dieses Feld für $z = 0$ beschreiben durch [31]:

$$E(\mathbf{R}) = \frac{1}{2\pi} \iint F(\mathbf{k}_{xy}, z=0) e^{i\mathbf{k}_{xy} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{k}_{xy} \quad (2.7)$$

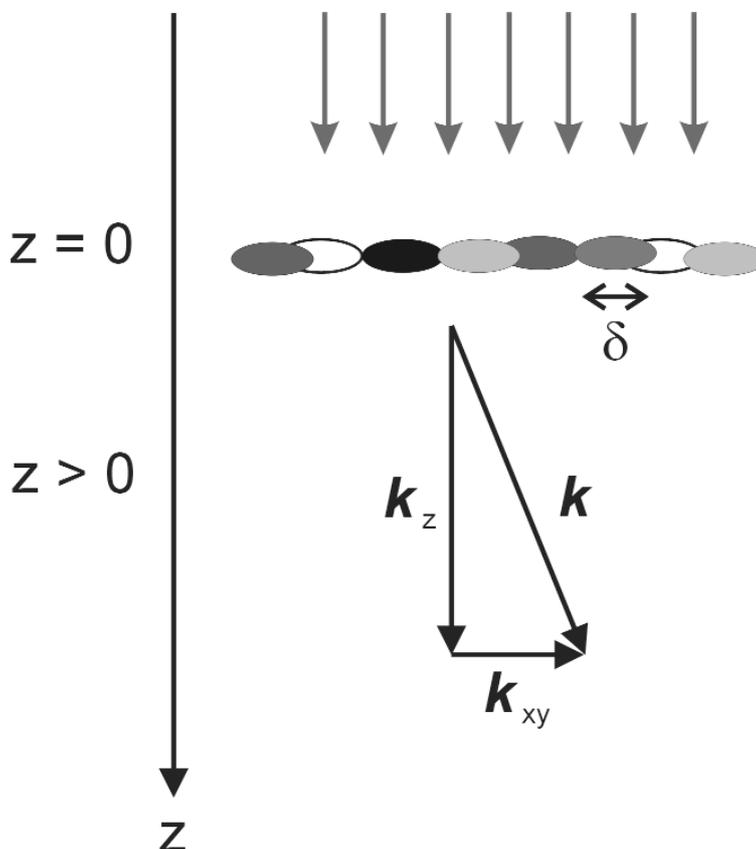


Abb. 2.10: Darstellung der Beleuchtung eines Objektes bei $z = 0$ aus dem Halbraum mit $z < 0$ und der Relation der entsprechenden Wellenvektoren untereinander.

Das Feld besitzt ein zweidimensionales Fourierspektrum $F(\mathbf{k}_{xy}, z)$ mit den realen Wellenvektoren \mathbf{k}_{xy} . Hierbei ist $\mathbf{R} = (x, y, z)$, $\mathbf{k}_{xy} = (\mathbf{k}_x, \mathbf{k}_y)$ und $\mathbf{r} = (x, y, 0)$ mit den Raumkoordinaten in der Ebene.

Das elektrische Feld $\mathbf{E}(\mathbf{R})$ für $z > 0$ muss die Helmholtz-Gleichung erfüllen:

$$(\nabla^2 + \mathbf{k}^2) \mathbf{E}(\mathbf{R}) = 0 \quad (2.8)$$

Hieraus ergibt sich mit $|\mathbf{k}| = 2\pi/\lambda$ eine lineare Differentialgleichung 2. Ordnung zur Entwicklung der Fourierkomponenten $F(\mathbf{k}_{xy}, z)$:

$$\left(\frac{d^2}{dz^2} + \mathbf{k}_z^2 \right) F(\mathbf{k}_{xy}, z) = 0 \quad (2.9)$$

Für die z-Komponente des Wellenvektors \mathbf{k}_z gilt:

$$\mathbf{k}_z = \sqrt{\mathbf{k}^2 - \mathbf{k}_{xy}^2} \quad (2.10)$$

Bei einer Beleuchtung aus dem Halbraum $z < 0$ ergibt sich dann für das Feld im Bereich $z > 0$ folgende allgemeine Lösung [32]:

$$\mathbf{E}(\mathbf{R}) = \frac{1}{2\pi} \iint \mathbf{A}_1(\mathbf{k}_{xy}) e^{i\mathbf{k}_z z} e^{i\mathbf{k}_{xy} \mathbf{r}} d\mathbf{k}_{xy} \quad (2.11)$$

Diese Gleichung stellt ein Spektrum von ebenen Wellen der Form $A e^{i\mathbf{k} \mathbf{r}}$ dar, mit der Amplitude $\mathbf{A}_1(\mathbf{k}_{xy})$ und den Wellenvektoren $\mathbf{k} = (\mathbf{k}_{xy}, \mathbf{k}_z)$. Mit Gleichung 2.7 für $z = 0$ ergibt sich am Ort $z = d$ des Detektors:

$$\mathbf{E}(x, y, d) = \frac{1}{2\pi} \iint \mathbf{F}(\mathbf{k}_{xy}, 0) e^{i(\mathbf{k}_{xy} \mathbf{r} + \mathbf{k}_z d)} d\mathbf{k}_{xy} \quad (2.12)$$

Die Struktur- und Größeninformationen über ein Objekt, welches sich in der Ebene $z = 0$ befindet, sind in den Wellenvektoren \mathbf{k}_{xy} enthalten. Hierbei korreliert ein großer Wert von $|\mathbf{k}_{xy}| = 2\pi/\delta$ mit einer kleinen Objektgröße δ und umgekehrt [33].

Es lassen sich nun zwei Fälle unterscheiden:

(a) \mathbf{k}_z ist reell. Dieses ist gleichbedeutend mit $|\mathbf{k}| > |\mathbf{k}_{xy}|$. Hieraus folgt $2\pi/\lambda > 2\pi/\delta$ bzw. $\delta > \lambda$. Daher können die Fourierkomponenten nur Strukturinformationen in der Feldverteilung enthalten, die größer sind als die Wellenlänge λ . Es liegt eine propagierende Welle vor, die sich in Richtung \mathbf{k} ausbreitet.

(b) Anders sieht die Situation aus, wenn \mathbf{k}_z imaginär ist. Dieses hat zur Folge, dass die Amplitude des elektrischen Feldes exponentiell in Richtung z abnimmt. Dieser Anteil des Feldes wird evaneszentes Feld genannt. Für die Wellenvektoren gilt $|\mathbf{k}| < |\mathbf{k}_{xy}|$. Hieraus folgt $2\pi/\lambda < 2\pi/\delta$ bzw. $\delta < \lambda$. Damit können Strukturinformationen über Objekte bei $z = 0$

detektiert werden, die kleiner als λ sind. Aufgrund der exponentiellen Abnahme lassen sich diese jedoch nur in der Nähe des Objektes bestimmen.

Es ist also möglich, durch Untersuchung des evaneszenten elektromagnetischen Feldes Strukturen abzubilden, die kleiner sind als die Wellenlänge des benutzten Lichts. Die Nahfeldsonde besitzt in diesem Fall die Funktion, dass durch ihre Wechselwirkung mit dem lokalen evaneszenten Feld eine propagierende Welle entsteht, deren Amplitude der Amplitude des evaneszenten Feldes entspricht. Technisch umgesetzt wird dieses Prinzip in den Nahfeldmikroskopen, welche die Nahfeldsonde zur Detektion der Strahlung benutzen.

2.3.1.3 Theorie der Abbildung im Nahfeld

Um die Intensitätsverteilung von realen Objekten in einem Nahfeldmikroskop qualitativ abschätzen zu können, dient folgendes einfaches zweidimensionales Modell. Ein Doppelspalt stellt das zu untersuchende Objekt dar. Dieser wird homogen mit monochromatischem Licht von der Rückseite beleuchtet. Als Nahfeldsonde dient eine kreisförmige Blende deren Durchmesser kleiner ist als die Wellenlänge des verwendeten Lichtes. Diese Blende kann lateral vor der Probe bewegt werden, was dem Rastervorgang im Nahfeldmikroskop entspricht. Hinter der Blende befindet sich der Detektor. Um zur Intensitätsverteilung am Detektor zu gelangen, wird das elektrische Feld am Detektor in Fourierkomponenten der Feldverteilung am Doppelspalt und der Blende entwickelt. Details der Rechnung sind in [34, 35] wiedergegeben. Auf diese Weise wird die in Abbildung 2.11 wiedergegebene Intensitätsverteilung erhalten.

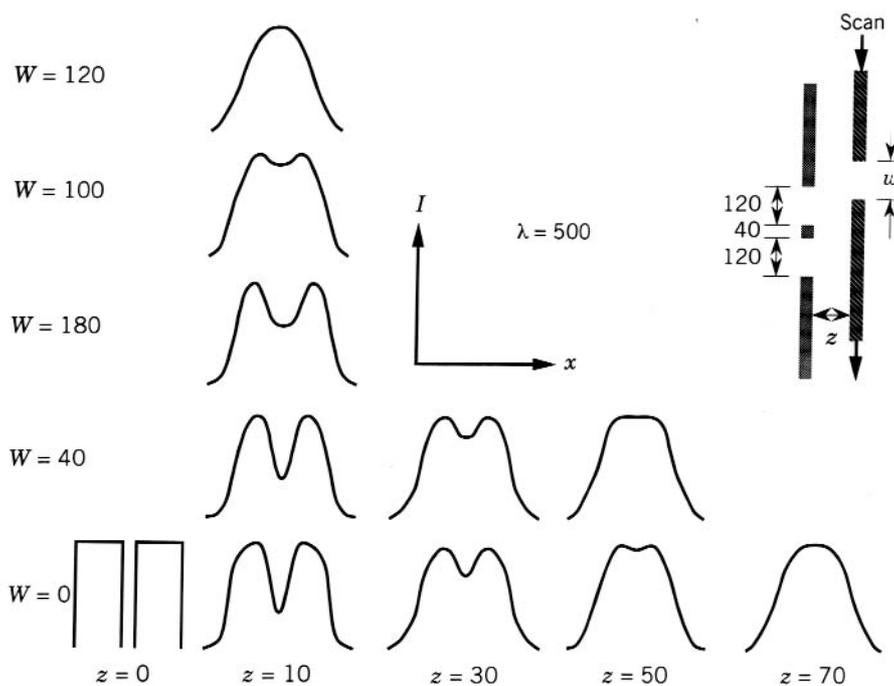


Abb. 2.11: Intensitätsverteilung für ein Objekt (Doppelspalt) in einem Nahfeldinstrument besteht aus einem Doppelspalt (Objekt) und einer Nahfeldsonde (Blende) nach [27]. Alle Abmessungen in Nanometer..

Das Objekt (der Doppelspalt) wird exakt, d. h. ohne Ausschmieren der Ränder, nur für den Fall abgebildet, dass der Abstand zwischen Blende und Doppelspalt gleich Null ist und der Durchmesser der Blende gegen Null geht. Die Abbildung des Objektes wird mit zunehmendem Durchmesser der Blende und mit zunehmendem Abstand zwischen Blende und Objekt immer schlechter. Dieses sind auch für reale Nahfeldmikroskope die entscheidenden Faktoren, welche die erreichbare Auflösung beeinflussen. Die Blende bzw. die reale Nahfeldsonde bewirkt eine Umwandlung der evaneszenten Feldanteile in propagierende Wellen, die am Detektor registriert werden können [34, 35].

Dieses hier vorgestellte Modell ist das komplexeste, welches sich noch analytisch behandeln lässt. Alle genaueren und der Realität näher kommenden Beschreibungen lassen sich nur noch numerisch lösen.

2.3.1.4 Das Nahfeld

Das Nahfeld tritt nicht nur bei Aperturen mit einem kleineren Durchmesser als der Wellenlänge des Lichts auf, sondern auch bei anderen Strukturen, wie z. B. einem oszillierenden Dipol.

Die ersten Versuche, das Nahfeld von Subwellenlängen-Aperturen zu modellieren, gingen von einer idealisierten Apertur aus. Die erste brauchbare Berechnung, die auf eine Nahfeldsonde übertragbar war, ist von BETHE [36]. Er geht dabei von einem perfekten elektrischen Leiter aus, in welchem sich eine Subwellenlängen-Apertur mit dem Radius r befindet. Hiernach ist die Strahlung proportional zu r^6 . Nach rein geometrischen Überlegungen ergibt sich der Faktor r^2 , experimentell wird ein Faktor von ungefähr r^4 gemessen. Von derselben idealen Apertur geht BETZIG aus und berechnet das Profil des Nahfelds [37].

Die berechneten Profile (Abb. 2.12) unterstreichen die Notwendigkeit, die Nahfeldsonde in unmittelbarer Nähe der Probe zu bringen. Die Berechnung des Feldes einer realen Apertur ist nur noch numerisch möglich. Um zu aussagekräftigen Ergebnissen zu kommen, ist es entscheidend, dass die Wechselwirkungen mit der Probe berücksichtigt werden. Er gibt mehrere Methoden zur Simulation, z. B. die Multiple-Multipol-Methode (MMP) oder die Finite-

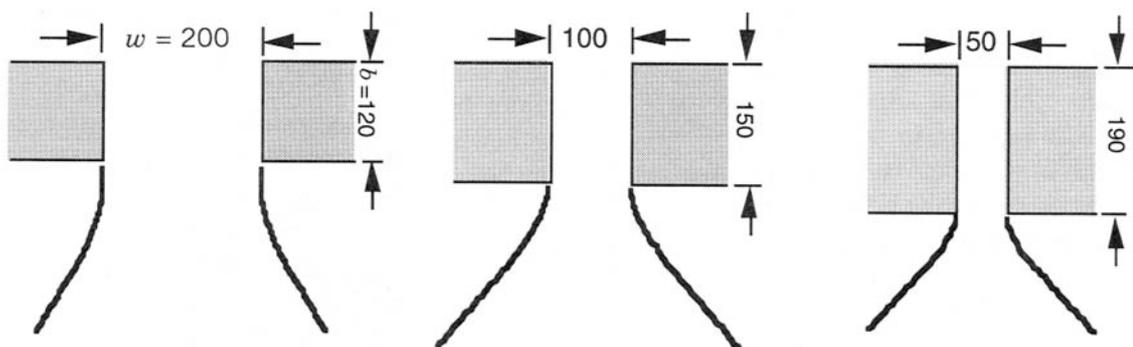


Abb. 2.12: Feldverteilung nach einer idealen Apertur in einem elektrischen Leiter, nach [27, 37].
Alle Angaben in nm.

Differenzen-Zeit-Domänen-Methode [38]. Die Anwendung ist heute mit kommerziell erhältlichen Programmen, z. B. MAFIA (CST, Darmstadt), möglich [39].

2.3.2 Die Nahfeldsonde

Zentrales Element eines Nahfeldmikroskops ist die optische Nahfeldsonde. Von ihrer Leistungsfähigkeit hängen entscheidend die mit dem Mikroskop erzielten Ergebnisse ab. Zur Zeit gibt es drei verbreitete Realisierungsmöglichkeiten für Nahfeldsonden:

- mit Aluminium bedampfte Glasfasern
- mit optischen Aperturen versehene Cantilever
- Nanoobjekte als Streuzentren

Es sind in der Literatur noch diverse weitere Realisierungsmöglichkeiten für Nahfeldsonden bekannt. So ist es möglich, Farbzentren oder nanoporöse Siliziumpartikel zur Photolumineszenz anzuregen und diese als aktive Nahfeldsonde zu benutzen [40]. Allerdings konnten sich diese aktiven Nahfeldsonden bis heute noch nicht durchsetzen.

2.3.2.1 Die Glasfaser Spitze

Glasfasern haben den Vorteil, dass durch sie Licht an jeden beliebigen Ort im Nahfeldmikroskop transportiert werden kann. Eine wellenleitende Glasfaser besteht aus zwei konzentrischen Zylindern. Der Brechungsindex des äußeren Zylinders $n_{\text{außen}}$ ist kleiner als der des inneren n_{innen} , so dass eine unter einem entsprechend stumpfen Winkel in den inneren Zylinder eingestrahlte Lichtwelle in diesem durch Totalreflexion geführt wird [41].

Um eine Nahfeldsonde zu erhalten, muss die Glasfaser zu einer Spitze verjüngt werden. Hierzu gibt es zwei Techniken:

- Erhitzen und Ziehen
- Ätzen mit Flusssäure

Das Ziehen der Faser hat den Vorteil, dass es relativ reproduzierbar ist, da es automatisiert ist. Jedoch ist der apparative Aufwand sehr hoch. Der Ätzprozess war früher schlecht zu reproduzieren und führte zu sehr rauen Oberflächen. Diese Nachteile sind jedoch mit dem „Tube-Etching“ größtenteils überwunden. Hierbei erfolgt das Ätzen in der Kunststoffummantelung (engl. Coating) der Faser [42, 43]. Die geätzten Spitzen haben einen größeren Öffnungswinkel und sind daher kürzer als die gezogenen.

An einem Punkt ist der Radius des Glasfaserkerns soweit verjüngt, dass sich die Wellenleitereigenschaften verändern. Das Licht wird nicht mehr nur im Kern geführt, sondern auch außerhalb des Kerns. Der Modenfelddurchmesser wird größer als der Durchmesser des Kerns. Ein Teil des Lichtes wird seitlich abgestrahlt. Daher ist mit einer unbedampf-

ten Glasfaser normalerweise keine Subwellenlängen-Auflösung zu erreichen. Um eine Subwellenlängen-Apertur zu formen, wird die Spitze mit einem Reflektor beschichtet. In den meisten Fällen wird hierfür Aluminium verwendet, da dieses über einen weiten Spektralbereich eine geringe optische Eindringtiefe hat. In den beschichteten Spitzen gibt es einen kritischen Radius $r_{\text{cut-off}}$ [44].

$$r_{\text{cut-off}} = 1,841 \frac{\lambda}{2\pi n_{\text{innen}}} \approx 0,2 \lambda \quad (2.13)$$

Für einen Radius unterhalb des Wertes $r_{\text{cut-off}}$ werden nur noch die evaneszenten Wellenanteile weitergeleitet. Diese nehmen exponentiell ab. Hierdurch erklärt sich die schlechte Transmission der beschichteten Spitzen, die zwischen 10^{-9} und 10^{-3} liegt. Da geätzte Spitzen kürzer sind, weisen sie eine höhere Transmission auf. Die schlechte Transmission der Spitze lässt sich nur bedingt durch eine höhere Eingangsleistung kompensieren, da bei höherer Leistung die Energieaufnahme der Aluminiumschicht so groß ist, dass diese beschädigt wird. Für Licht im sichtbaren Spektralbereich liegt die Zerstörschwelle bei ungefähr einem Watt.

Die Apertur im Metall am vorderen Ende der Spitze lässt sich durch Selbstabschattung während des Beschichtungsprozesses, durch „Aufsägen“ mit einem fokussierten Ionenstrahl (FIB) [45] oder durch elektrochemisches Öffnen mit einem Festkörperelektrolyten [46] herstellen. Nachteilig bei den Glasfaserspitzen ist die mechanische Empfindlichkeit und – bedingt durch die Einzelfertigung – der hohe Zeit- und Kostenaufwand. Stand der Technik sind heute beschichtete Glasfaserspitzen mit einer optischen Apertur von 50 nm.

Zur Nachführung der Glasfaserspitze über die Probenoberfläche verwenden alle modernen Nahfeldmikroskope auf Basis von Glasfaserspitzen die Scherkraftdetektion mit der Stimmgabeltechnik [47]. Hierbei wird die Nahfeldsonde an einem Schwingquarz befestigt. Der Schwingquarz wird mechanisch durch eine Piezokeramik oder elektrisch zur Resonanz angeregt. Bei einer Annäherung an die Probe wird das System gedämpft. Hierbei ändern sich die Frequenz, die Amplitude und die Phase der Schwingung. Über diese Veränderungen kann der Abstand zur Probe reguliert werden. Mit Hilfe dieser Technik sind Abstände zwischen Sonde und Probe von 5 nm bis 20 nm realisierbar [48]. Diese Technik ist eng verwandt mit dem Non-Kontakt-Modus in der Rasterkraftmikroskopie, jedoch erfolgt hier die Schwingung parallel zur Probenoberfläche. Daher wird die Abstandsregelung auch von den „Reibungskräften“ beeinflusst, was zu Artefakten führen kann. Die Gütefaktoren der Schwingquarze sind höher als die der meisten Cantilever, so dass die Krafteinwirkung auf die Probe sehr gering ist.

2.3.2.2 Apertur-Cantilever

Cantilever mit einer optischen Apertur lassen sich parallel durch Photolithographie, Ätz- und Depositionsschritte mikrofabriieren. Dadurch ist eine Produktion in relativ großer Stückzahl und gleichbleibender Qualität möglich. Im Prinzip handelt es sich bei diesen Cantilevern um ähnliche Strukturen wie bei den Cantilevern für die Kraftmikroskopie, jedoch sind diese an der Spitze mit einer mit Metall ummantelten Apertur versehen. Das Licht kann direkt von oben auf diese Apertur fokussiert werden oder durch eine Wellenleiterstruktur dorthin transportiert werden. Es gibt eine Reihe von technischen Realisierungsmöglichkeiten, ein umfassender Überblick ist in Referenz [49] gegeben.

Die in dieser Arbeit verwendeten Cantilever werden durch anisotropes Ätzen mit Kalilauge in photostrukturiertes Silizium hergestellt. Es entstehen inverse Pyramiden entlang der kristallographischen (111) Flächen. Nach anschließender Oxidation und Wegätzen des Siliziums bleiben Hohlpyramiden mit Wänden aus Silizumdioxid zurück. An der Spitze der Pyramide ist das SiO_2 mechanisch verspannt, so dass beim anschließenden Ätzen die Abtragungsrate dort höher ist und sich eine Apertur ausbildet. Abschließend wird die Struktur mit Aluminium bedampft [50, 51].

Zur Abstandsregelung sind im Prinzip alle aus der Rasterkraftmikroskopie bekannten Betriebsmodi einsetzbar. Es ist sogar möglich, mit diesen Cantilevern im Kontakt-Modus zu arbeiten. Dieses erhöht durch den nicht vorhandenen Abstand zwischen Probe und Spitze die optische Auflösung. Die erreichbare Auflösung liegt im Bereich 50 nm bis 100 nm. Mit Cantilevern, deren Spitze aus mit Aluminium beschichtetem Quarz besteht und rotationssymmetrisch ist, wurden an fluoreszierenden Proben optische Auflösungen von 32 nm erzielt [52].

Ein vielversprechender Ansatz für Nahfeldsonden, die eine hohe Lichtintensität abstrahlen, ist das Design von mikrofabriierten Cantilevern mit Spitzen auf Basis von metallischen coaxialen Strukturen, da deren wellenleitende Eigenschaften unabhängig vom Durchmesser sind [53].

2.3.2.3 Streuzentren als Nahfeldsonden

Das elektromagnetische Nahfeld eines Streuzentrums, das kleiner als die Wellenlänge des Lichtes ist, ähnelt dem, das von einer gleichgroßen Apertur abgestrahlt wird. Es enthält ebenfalls evaneszente Anteile mit hohen Raumfrequenzen, die eine optische Auflösung jenseits der Beugungsgrenze ermöglichen. Der einfachste Fall ist die elastische Streuung an einem Dielektrikum, wie einer AFM-Spitze. Die Hauptprobleme sind zum einen die geringen Intensitäten, da die Streuintensität nach Rayleigh proportional zur vierten Potenz des Teilchenvolumens ist, und zum anderen die Separation des Nahfeldanteils vom ebenfalls gestreuten Hintergrundlicht. Hierzu kann z. B. ein Heterodyn-Aufbau verwendet werden [54]. Mit dieser Technik sind optische Auflösungen von 10 nm erreicht worden [55].

Eine weitere Möglichkeit besteht darin, metallische Nanopartikel (Gold oder Silber) als Streuzentren zu nutzen. Diese zeigen eine lokale Feldverstärkung und nichtlineare optische Eigenschaften. So kann auch frequenzverdoppeltes Licht zu Nahfeldexperimenten genutzt werden. Mit dieser Technik sind beeindruckende Ergebnisse bei der orts aufgelösten spektralen Untersuchung von Kohlenstoff-Nanoröhrchen gelungen [56,57].

2.4 Konfokale Mikroskopie

Bei der konfokalen Mikroskopie wird eine punktförmige Lichtquelle beugungsbegrenzt auf die Probe abgebildet. Dieser Lichtfleck wird wiederum auf eine kreisförmige Blende, hinter der sich ein Detektor befindet, projiziert. Hierdurch gelangt nur Licht aus der Fokusebene zum Detektor; Licht aus anderen Ebenen wird ausgeblendet. Es ist dadurch möglich, optische Schnittaufnahmen der Probe zu erstellen. Durch das Zusammensetzen von räumlich aufeinander folgenden Schnittaufnahmen kann ein Probenvolumen dreidimensional abgebildet werden. [58]

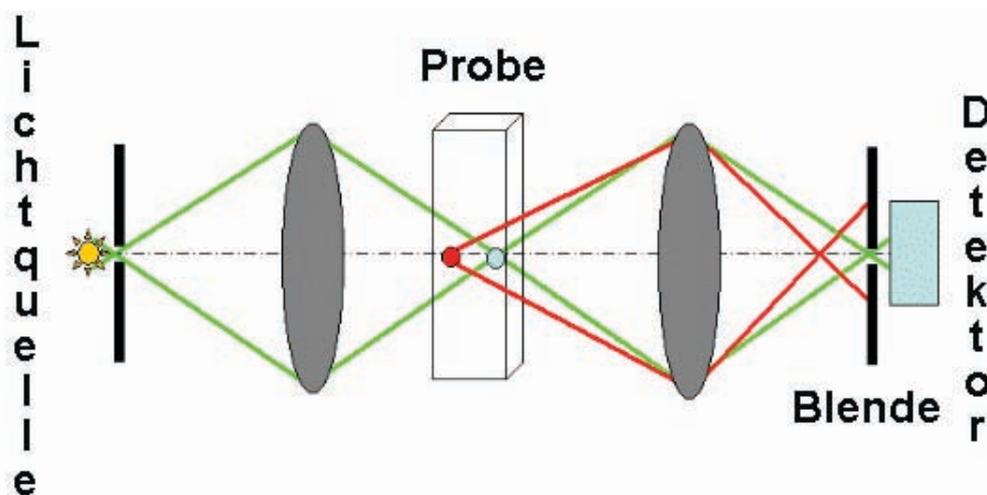


Abb. 2.13: Modell eines konfokalen Mikroskops. Nur Licht aus der Fokusebene gelangt zum Detektor.

Um zu einem Bild zu gelangen, muss die Probe mit dem Lichtfleck abgerastert werden. Dazu können die Probe oder der Lichtfleck bewegt werden. Die Bewegung der Probe hat den Vorteil, dass sich der Lichtfleck immer auf der optischen Achse befindet. So liegen optimale Abbildungsbedingungen vor. Die Realisierung über die optische Ablenkung des Lichtflecks hat den Vorteil, dass schnellere Rastergeschwindigkeiten möglich sind und größere Areale untersucht werden können. Als Lichtquelle wird bei der konfokalen Mikroskopie meistens ein Laser benutzt. Aus diesem Grund und weil nur „Punkte“ aufeinander abgebildet werden, handelt es sich um ein kohärentes Abbildungsverfahren. Daher ist die Intensitätsverteilung des Bildes I_{KM} gegeben durch:

$$I_{KM} = |h_{\text{eff}} \otimes t|^2 \quad (2.14)$$

Hierbei ist h_{eff} die effektive Punktübertragungsfunktion des gesamten Systems. Diese setzt sich aus den Punktübertragungsfunktionen des Beleuchtungs- und des Detektionswegs zusammen. Das abgebildete Objekt wird durch die Funktion t beschrieben. Die Punktübertragungsfunktion beschreibt, wie sich ein punktförmiges Objekt nach der Transformation durch ein Abbildungssystem darstellt.

Die Abbildung in einem konventionellen Lichtmikroskop ist komplett inkohärent, daher gilt für die Intensitätsverteilung I_{LM} :

$$I_{LM} = |h_{\text{eff}}|^2 \otimes |t|^2 \quad (2.15)$$

Bei der Abbildung eines punktförmigen Objektes ($t = \delta$ -Funktion) ergeben sich folgende Intensitätsverteilungen für ein konventionelles und ein konfokales Mikroskop [59]:

$$I_{LM} = \left(\frac{2J_1(v)}{v} \right)^2 \quad (2.16)$$

$$I_{KM} = \left(\frac{2J_1(v)}{v} \right)^4 \quad (2.17)$$

Hierbei ist J_1 die Besselfunktion 1. Art und 1. Ordnung. Die laterale Position wird durch v in optischen Koordinaten beschrieben. Dieser Intensitätsverlauf ist in Abbildung 2.14 für ein punktförmiges Objekt dargestellt. Durch das konfokale Mikroskop wird der Punkt geringfügig schmaler abgebildet als im konventionellen Fall. Die Halbwertsbreite ist um den Faktor $\sqrt{2}$ geringer. Daher hat das konfokale Mikroskop eine um diesen Faktor bessere laterale Auflösung [59].

Die Situation verkompliziert sich, wenn im Fluoreszenzkontrast gearbeitet wird. Hierbei hat das detektierte Fluoreszenzlicht eine größere Wellenlänge als das Anregungslicht. Zusätzlich ist die Abbildung nicht mehr durchgängig kohärent, da die Emission von Fluoreszenzstrahlung ein statistischer Prozess ist. Daher ist die maximal erreichbare Auflösung hier schlechter. Trotzdem wird dieses Kontrastverfahren sehr häufig angewendet, da es eine selektive Markierung von Strukturen erlaubt und zu einem besseren Signal-Rausch-Verhältnis führt. Ein spezielles Verfahren der konfokalen Fluoreszenzmikroskopie ist die konfokale Fluoreszenzpolarisationsmikroskopie (engl. Fluorescence Confocal Polarizing Microscopy, FCPM)

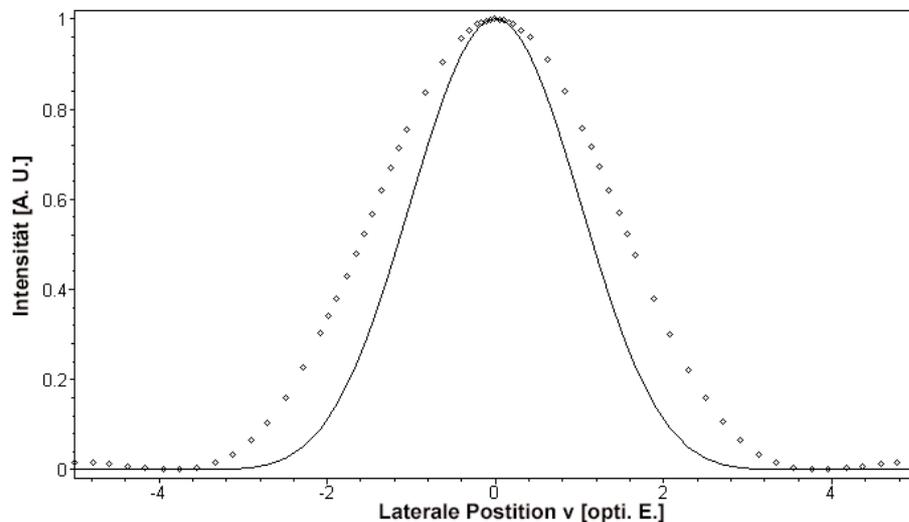


Abb. 2.14 Berechneter (MAPLE 8) Intensitätsverlauf der Abbildung eines punktförmigen Objektes für ein konfokales Mikroskop (durchgezogene Linie) und ein konventionelles Mikroskop (Punkte).

[60]. Hierbei wird ein Fluoreszenzfarbstoff in eine anisotrope Matrix wie z. B. einen Flüssigkristall eingebettet. Durch die Gast-Wirt-Beziehung ist die Orientierung des Farbstoffes mit der Orientierung der Matrix verknüpft [61]. Der Fluoreszenzfarbstoff ist homogen in der Matrix verteilt. Daher kommt ein Kontrast nur durch die Orientierung des Farbstoffes bzw. seines Übergangsmomentes \mathbf{M} zustande. Bei den folgenden Betrachtungen wird angenommen, dass das Übergangsmoment der Absorption parallel zum Übergangsmoment der Fluoreszenz ist. Das Anregungslicht ist linear polarisiert. Daher ist die vom Farbstoff absorbierte Lichtintensität I_{ab} proportional zum Quadrat des Skalarproduktes aus Übergangsmoment und Schwingungsebene des Anregungslichtes \mathbf{E}

$$I_{\text{ab}} \propto (\mathbf{M} \cdot \mathbf{E})^2 = (|\mathbf{M}| |\mathbf{E}| \cos(\alpha))^2 \quad (2.18)$$

Das vom Detektor registrierte Fluoreszenzlicht I_{det} ist proportional zur absorbierten Intensität. Vor dem Detektor befindet sich ein Polarisator, so dass die Intensität auch von der Orientierung des Übergangsmomentes zum Polarisator abhängt. Da dieser parallel zur Polarisation des Anregungslichtes ausgerichtet ist, lässt sich dessen Ausrichtung durch die Schwingungsebene des Anregungslichtes beschreiben.

$$I_{\text{det}} \propto I_{\text{ab}} (\mathbf{M} \cdot \mathbf{E})^2 = (\mathbf{M} \cdot \mathbf{E})^4 = (|\mathbf{M}| |\mathbf{E}| \cos(\alpha))^4 \quad (2.19)$$

Die einzige veränderliche Größe ist die relative Orientierung des Farbstoffes zur Polarisationsrichtung des Anregungslichtes.

$$I_{\text{det}} \propto \cos^4(\alpha) \quad (2.20)$$

Durch diese Beziehung lassen sich aus der Intensität Rückschlüsse z. B. auf die dreidimensionale Gestalt der Direktorfelder von Flüssigkristallen ziehen. Bei flüssigkristallinen Materialien ist jedoch zu berücksichtigen, dass die effektive Doppelbrechung möglichst gering sein sollte, da diese zu einer Aufweitung des Fokus (schlechtere Auflösung) und zu einer Änderung des Polarisationszustandes führt. Unter dieser Einschränkung ist es möglich, Informationen über die Orientierung in einzelnen diskreten Schichten und so über das gesamte Probenvolumen zu erhalten. Im Gegensatz dazu liefert ein normales Polarisationsmikroskop nur zweidimensionale Informationen, die durch die Integration über den gesamten Strahlengang durch die Probe entstehen [62, 63].

3. Mesoskopische Strukturen in Flüssigkristallen

3.1 Grundlegende Eigenschaften von Flüssigkristallen

Ein Kristall ist dadurch gekennzeichnet, dass die Lage der Massenschwerpunkte der Kristallbausteine durch ein räumlich periodisches Ordnungsprinzip gegeben ist, es liegt eine Positionsfernordnung vor. Weisen die Kristallbausteine eine Formanisotropie auf, so tritt zusätzlich eine Orientierungsfernordnung auf, d. h., die Ausrichtung der Vorzugsachse der Kristallbausteine ist an jedem Gitterplatz genau festgelegt. Im Gegensatz dazu sind in einer isotropen Flüssigkeit die Teilchen annähernd statistisch verteilt und die Ausrichtung entlang einer Vorzugsrichtung ist nicht gegeben. Es liegen also keine Positions- und Orientierungsfernordnung vor [64].

Der Übergang von der kristallinen Phase in die isotrope flüssige Phase, z. B. durch Druck- oder Temperaturänderung, ist bei der überwiegenden Anzahl der bekannten Stoffe durch einen gleichzeitigen Verlust der Positions- und der Orientierungsfernordnung gekennzeichnet. Dieses ist jedoch nicht immer der Fall. Kommt es zu einem Verlust der Orientierungsfernordnung und bleibt die Positionsfernordnung noch bestehen, so wird diese Phase als ein plastischer Kristall bezeichnet. Plastische Kristalle werden bevorzugt von fast kugelförmigen Teilchen gebildet, z. B. WF_6 [65].

Bei einem Flüssigkristall liegt eine Orientierungsfernordnung vor, jedoch ist die Positionsfernordnung teilweise oder vollständig verloren gegangen. Eine notwendige Bedingung für die Ausbildung einer thermotropen flüssigkristallinen Phase ist eine ausgeprägte Formanisotropie. Diese ist z. B. bei langgestreckten stäbchenförmigen Molekülen (kalamitische Flüssigkristalle) und bei flachen scheibenförmigen Molekülen (diskotische Flüssigkristalle) gegeben.

Eine bedeutende Klasse von mesogenen Verbindungen sind die polymeren Flüssigkristalle. Diese werden in Hauptketten- und Seitenkettenpolymere unterteilt. Bei den mesogenen Hauptkettenpolymeren sind die mesogenen Einheiten in die Polymerkette integriert. Bei den Seitenkettenpolymeren sind die mesogenen Struktureinheiten über flexible Spacer mit dem Polymergerüst verbunden [66].

Bei all den genannten flüssigkristallinen Verbindungen ist die Ausbildung der Mesophase in erster Linie eine Funktion der Temperatur. Sie werden als thermotrope Flüssigkristalle bezeichnet. Im Gegensatz hierzu bilden sich bei lyotropen Flüssigkristallen die Mesophasen primär in Abhängigkeit von der Zusammensetzung aus. Sie bilden sich u. a. in Tensid-Wasser-Gemischen. Hier ist die flüssigkristalline Phase durch den anisotropen Charakter der sich bildenden Mizellen bedingt. Amphotrope Verbindungen zeigen sowohl thermotropes als auch lyotropes Verhalten [67].

3.1.1 Die nematische Phase

In der nematischen Phase liegt keine Positionsfernordnung vor. Die Moleküllängsachsen sind jedoch nicht statistisch ausgerichtet, sondern es gibt eine bevorzugte Ausrichtung. Die Güte der Ausrichtung wird durch den Ordnungsgrad S beschrieben:

$$S = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \Theta - 1 \rangle \quad (3.1)$$

Dabei gibt Θ den Winkel zwischen dem Direktor \mathbf{n} und der Orientierung eines Moleküles an. Der Direktor \mathbf{n} ist das lokale Scharmittel über alle Molekülorientierungen. In einem perfekten Kristall ist der Ordnungsgrad gleich eins. In einem nematischen Flüssigkristall ist S temperaturabhängig. Typische Werte für S liegen zwischen 0,4 und 0,7.

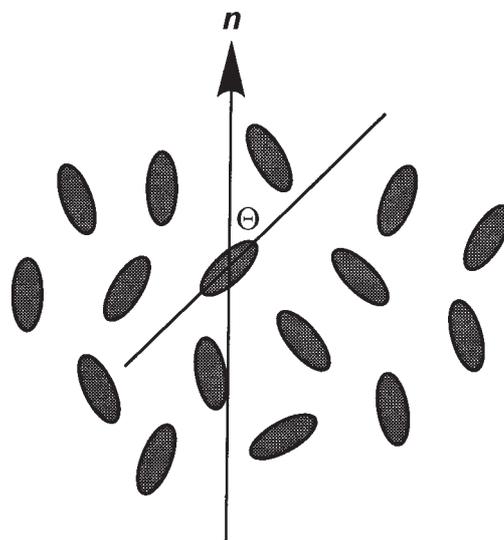


Abb. 3.1: Darstellung des Direktors \mathbf{n} in der nematischen Phase [68].

3.1.2 Die cholesterische Phase

Die cholesterische Phase ist eng verwandt mit der nematischen Phase. Damit sie sich ausbildet, muss ein Enantiomerenüberschuss einer chiralen Komponente im System vorhanden sein. Hierdurch bildet sich eine helikale Überstruktur aus. Entlang der Helixachse z ändert sich der Azimutwinkel des Direktors \mathbf{n} einer quasi nematischen Ebene kontinuierlich, wobei z und \mathbf{n} orthogonal zueinander sind. Die Ganghöhe p der Helix ist die Strecke, entlang der sich der Direktor um 2π ändert.

$$p = 2\pi \left(\frac{dz}{d\varphi} \right) \quad (3.2)$$

Die helikale Überstruktur bedingt einige interessante optische Effekte, wie z. B. die selektive Reflexion der zirkularpolarisierten Komponente des einfallenden Lichts, die den gleichen

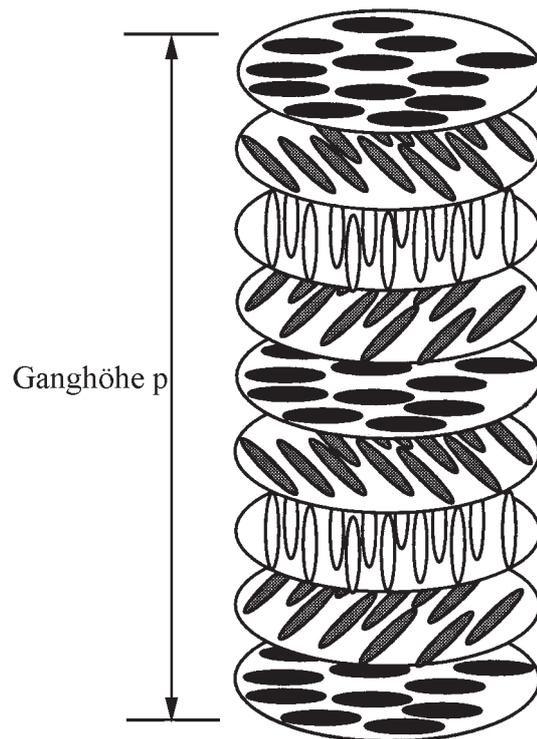


Abb. 3.2: Darstellung einer cholesterischen Phase [68].

Drehsinn wie die Helix aufweist und im Medium dieselbe Wellenlänge wie die Ganghöhe der Helix hat [69].

3.1.3 Die smektische Phase

In den smektischen Phasen liegt neben der Orientierungsfernordnung noch eine eindimensionale Positionsfernordnung vor. Die Moleküle sind in Schichten der Dicke d angeordnet. Die Änderung der Dichte ρ senkrecht zu diesen Schichten lässt sich beschreiben durch:

$$\rho = \rho_0 + \rho_1 \cos\left(\frac{2\pi z}{d}\right) \quad (3.3)$$

Die Richtung von z ist parallel zur Schichtnormalen \mathbf{q} . Hierbei wird ρ_1 auch als smektischer Ordnungsparameter bezeichnet und ist ein Maß für die Güte der Ausbildung der Schichten. In der smektischen A Phase (SmA) sind die Moleküle innerhalb der Schicht statistisch verteilt und der Direktor \mathbf{n} ist parallel zur Schichtnormalen \mathbf{q} . Im Gegensatz dazu sind die Moleküllängsachsen in den Schichten der smektischen C Phase geneigt, so dass der Direktor und die Schichtnormale nicht mehr parallel zueinander sind. Es existieren noch weitere, höhergeordnete smektische Phasen.

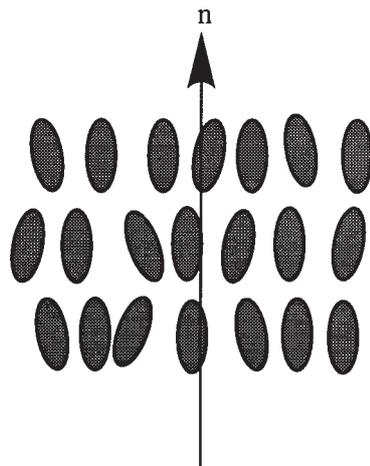


Abb. 3.3: Darstellung einer smektischen A Phase [68].

3.1.4 Verankerung von Flüssigkristallen an Oberflächen

Von entscheidender Bedeutung für das Direktorfeld, das sich in einer flüssigkristallinen Probe ausbildet, ist die Orientierung der ersten Schichten von Flüssigkristallmolekülen, welche im direkten Kontakt zum Substrat stehen. Hier gibt es prinzipiell zwei Grenzfälle.

(1) Wenn der Direktor senkrecht zum Substrat ausgerichtet ist, spricht man von einer homöotropen Verankerung. Diese Ausrichtung kann durch eine Beschichtung des Substrates z. B. mit Lecithin erreicht werden.

(2) Bei der Verwendung von Substraten, welche mit einer geriebenen Polyimidschicht versehen sind, kommt zu einer Ausrichtung des Direktors parallel zur Schicht und zur Reibrichtung, dieses wird als planare Randanbindung mit festgelegter Vorzugsrichtung bezeichnet. Des Weiteren ist eine planare Randanbindung ohne Vorzugsrichtung möglich. In diesem Fall ist der Direktor immer noch parallel zur Substratebene, jedoch ist er in der Ebene statistisch angeordnet.

Daneben sind auch Randanbindungen unter einem festen aber beliebigen Winkel möglich. Man spricht von einer starken Verankerung, wenn der Direktor nur einen festen Winkel zum Substrat einnehmen kann. Im Gegensatz dazu kann der Winkel zwischen Direktor und Substrat bei einer weichen Randanbindung einen endlichen Bereich annehmen.

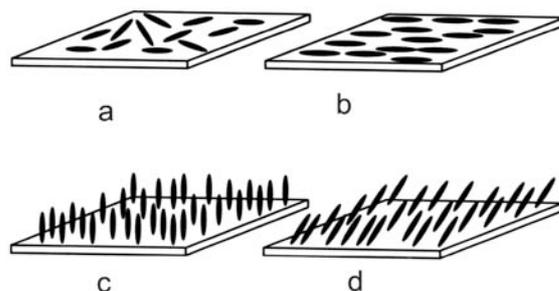


Abb. 3.4: Darstellung der Verankerungsmöglichkeiten des Flüssigkristalls am Substrat.

a) planar ohne Vorzugsrichtung, b) planar mit Vorzugsrichtung, c) homöotrop, d) starke Verankerung unter einem beliebigen Winkel [70].

3.1.5 Elastische Verformungen in Flüssigkristallen

Im Vergleich zu Festkörpern sind die elastischen Rückstellkräfte in Flüssigkristallen um mehrere Größenordnungen geringer. Daher lassen sich Flüssigkristalle leicht durch äußere Einflüsse wie elektrische Felder oder Verankerungseffekte am Substrat verformen. Wenn die Längenskala der Verformung bedeutend größer ist als die Moleküldimensionen, dann ist eine Interpretation mit Hilfe der Kontinuumstheorie möglich. Durch die Verformung des Direktorfeldes findet eine Erhöhung der auf das Volumen bezogenen Freien Energie F des Systems statt. Der Zuwachs der Freien Energie im Vergleich zu einem völlig einheitlich ausgerichteten Direktorfeld wird mit F_{el} bezeichnet. Die möglichen Deformationen lassen sich auf drei Grundtypen oder Kombinationen dieser Typen zurückführen. Die Spreizung (K_{11}) tritt bei einem nematischen Flüssigkristall in einer Keilzelle mit planarer Randanbindung auf. Die Verdrillung (K_{22}) liegt dann vor, wenn die Substrate (parallele Verankerung) einer mit einem nematischen Flüssigkristall gefüllten Zelle gegeneinander gedreht werden. Die dritte grundlegende Möglichkeit ist die Verbiegung (K_{33}) des Direktorfeldes; diese tritt in einer Keilzelle bei homöotroper Randanbindung auf. Die Gesamtänderung der Freien Energie F_{el} setzt sich additiv aus den Anteilen dieser drei Deformationen zusammen. Unter normalen Umständen werden die gemischten Terme der drei Verformungsarten vernachlässigt:

$$F_{el} = \frac{1}{2} K_{11} (\operatorname{div} \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2} K_{22} (\mathbf{n} \cdot \operatorname{rot} \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2} K_{33} (\mathbf{n} \cdot \operatorname{rot} \mathbf{n})^2 \quad (3.4)$$

In dieser Beziehung gibt der erste Term den Anteil der Spreizung wieder, der zweite die Verdrillung und der dritte die Verbiegung des Direktorfeldes [71].

Unter der Annahme, dass alle drei Kraftkonstanten gleich sind ($K_{11} = K_{22} = K_{33} = K_I$), vereinfacht sich die Beziehung zu:

$$F_{el} = \frac{1}{2} K_I [(\operatorname{div} \mathbf{n})^2 + (\operatorname{rot} \mathbf{n})^2] \quad (3.5)$$

Dieses wird in der Literatur als Einkonstantennäherung bezeichnet [71].

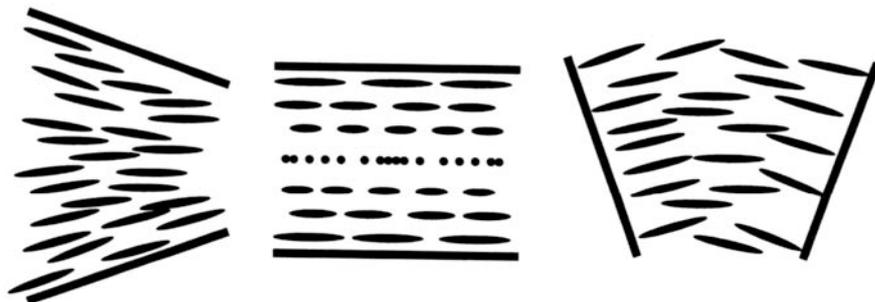


Abb. 3.5: Darstellung der prinzipiellen Deformationen eines Direktorfeldes.
Links: Spreizung. Mitte: Verdrillung. Rechts: Verbiegung [70].

3.1.6 Bekannte Untersuchungen an Flüssigkristallen mit Rastersondenverfahren

Zu Beginn dieser Arbeit waren nur wenige Untersuchungen an Flüssigkristallen mit Rastersondenverfahren veröffentlicht:

Das Oberflächenadsorbat von smektischen Flüssigkristallen an Graphit ist mit der Rastertunnelmikroskopie untersucht worden [72]. Hierbei wurde eine Schichtstruktur der Adsorbierten Moleküle an Graphit gefunden. Mit dieser Technik sind eine Reihe von verschiedenen Substanzen untersucht worden. Mit dem Rasterkraftmikroskop ist die Oberfläche von glasartig erstarrenden Flüssigkristallen abgebildet worden [73-75]. Es wurden nematische, cholesterische und smektische Flüssigkristalle untersucht. Mit einem optischen Nahfeldmikroskop konnte der Direktor durch die Nahfeldsonde in der flüssigkristallinen Phase manipuliert und das Resultat optisch abgebildet werden [76]. Ebenfalls mit dem Nahfeldmikroskop ist die Verankerung von nematischen Flüssigkristallen an einer Polyimidschicht untersucht worden [77]. Die Periodizität der cholesterischen Helixstruktur ist an einem glasartig erstarrenden Flüssigkristall mit der Nahfeldmikroskopie abgebildet worden [78]. Die Orientierung des Direktors in kleinen Flüssigkristalltropfen in einer Polymermatrix ist mit dem optischen Nahfeldmikroskop untersucht worden [79].

3.2 Defekte in nematischen Flüssigkristallen

Wenn ein nematischer Flüssigkristall zwischen zwei unbehandelten Glasplatten präpariert wird, so lässt sich zwischen zwei gekreuzten Polarisatoren die so genannte „Schlierentextur“ beobachten. Sie zeichnet sich durch eine Reihe von Punkt- und Liniendefekten aus, welche die Schlieren verursachen. Sie lassen sich durch eine topologische Ladung oder Defektstärke m charakterisieren. Diese gibt an, wie sich der Direktor entlang einer geschlossenen Trajektorie um den Defekt herum ändert. Das um einen solchen Defekt liegende Direktorfeld ist charakterisiert durch den Azimutwinkel φ , welcher von dem Direktor und der x-Achse aufgespannt wird. Ist β der Winkel zwischen dem Ortsvektor \mathbf{r} und der x-Achse, so gilt für die Stärke m der in Abbildung 3.6 dargestellten Defekte:

$$m = \frac{1}{2\pi} \oint \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \beta} \right) d\beta \quad (3.6)$$

Wird der Defekt auf einer geschlossenen Kreisbahn umrundet, so hat sich $\beta(\mathbf{r})$ um den Betrag 2π geändert. Nach einer solchen Umrundung weist \mathbf{n} wieder dieselbe Orientierung wie am Beginn auf und aufgrund der Nichtunterscheidbarkeit von \mathbf{n} und $-\mathbf{n}$, kann der Parameter m nur Werte von ganzzahligen Vielfachen von $1/2$ annehmen.

Ganzzahlige Defekte ($|m| = 1$) erscheinen im Polarisationsmikroskop als „Malteserkreuz“ mit jeweils vier hellen und dunklen Bereichen. Defekte der Stärke $+1$ ändern ihre Textur im Polarisationsmikroskop bei Rotation der Probe nicht. Im Gegensatz hierzu rotiert das Bild eines -1 Defektes mit derselben Frequenz, jedoch mit einem anderen Drehsinn als die Rotation der Probe. Bei halbzahligen Defekten werden jeweils nur zwei helle und dunkle „Arme“ beobachtet. Die negativen und positiven Defekte lassen sich auch hier durch die Rotation der Probe zwischen gekreuzten Polarisatoren bestimmen. Bei $m = +1/2$ ist der Drehsinn der Rotation der Probe mit dem des Bildes identisch, bei $m = -1/2$ ist der Drehsinn entgegengesetzt. Die Defekte in Direktorfeldern sind seit langem bekannt. Aber erst seit der Entwicklung der Rasterkraftmikroskopie ist die Modulation der Oberfläche, die mit dem Auftreten von Defekten einhergeht, Gegenstand von Untersuchungen.

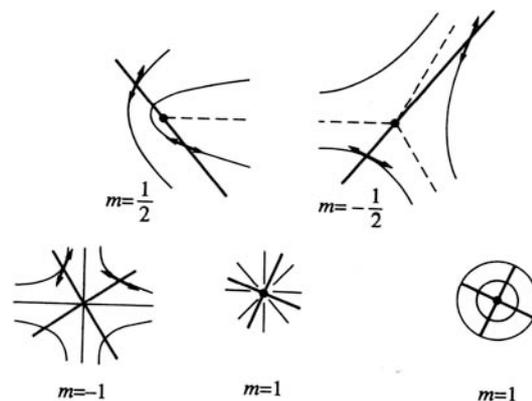


Abb. 3.6: Darstellung des Direktorfeldes von Defekten in der nematischen Phase [71].

3.2.1 Ergebnisse aus den optischen Signalen

Die Untersuchungen wurden an dem mesogenen Seitenkettenpolymer ASY 10 (Substanz synthetisiert von Prof. PICKEN, TU Delft) durchgeführt (Abb. 3.7). Das Rückgrat dieses Polymers besteht aus einer Polyetherkette. Es zeigt folgende Phasensequenz:



Um die Punktdefekte mit der Nahfeldmikroskopie untersuchen zu können, ist es notwendig, dass die Proben eine freie Oberfläche aufweisen. Hierzu wird eine Lösung von ASY 10 in Chloroform (5 Gew.%) auf ein mit MAP (vgl. Kap. 6.4) behandeltes Glassubstrat aufgeschleudert. So behandelte Glassubstrate führen zu einer planaren Randanbindung des Flüssigkristalls, ohne jedoch eine Vorzugsrichtung vorzugeben. Zusätzlich werden hierdurch Entnetzungsprozesse des Filmes zurückgedrängt. Dieses gelingt bei dünnen Schichten leider nur unvollkommen, so dass mit großen Filmdicken ($> 2 \mu\text{m}$) gearbeitet werden muss.

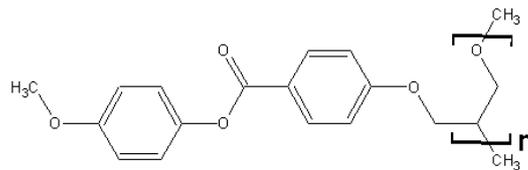


Abb. 3.7: Strukturformel von ASY 10

Nach dem Aufschleudern ist der Flüssigkristall ungeordnet. Daher wird er in die isotrope Phase erhitzt und mit einer Rate von $10 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{min}$ auf $80 \text{ } ^\circ\text{C}$ abgekühlt. Die Probe wird dann so lange (10 min bis 100 min) bei $80 \text{ } ^\circ\text{C}$ getempert, bis die Defektdichte so weit gesunken ist, dass einzelne Defekte im Polarisationsmikroskop beobachtet werden können. Um diesen Zustand glasartig einzufrieren, werden die Proben auf einem kalten Metallblock abgeschreckt. Anschließend werden die Proben im Nahfeldmikroskop mit Hilfe der Polarisationsmodulation untersucht. Diese Technik ist bereits erfolgreich bei der Untersuchung von anderen doppelbrechenden Proben angewendet worden [78, 80, 81].

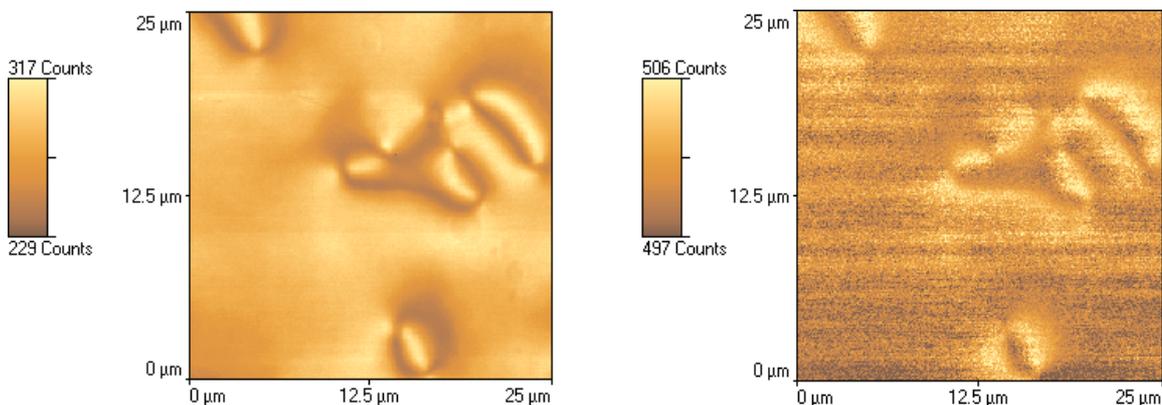


Abb. 3.8: Aufnahmen einer Probe von ASY 10 im optischen Nahfeldmikroskop mit Polarisationsmodulation. Links: Amplitudensignal. Rechts: Phasensignal.

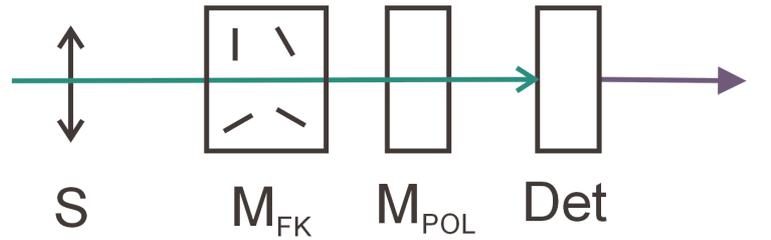


Abb. 3.9: Schematischer Aufbau der Polarisationsmodulation. S : Stokes-Vektor des eingestrahlenen Lichts, M_{FK} : Müllermatrix durch die der Flüssigkristall beschrieben wird, M_{POL} : Müllermatrix des Analysators, Det : Detektor, I : Gemessene Intensität.

In Abbildung 3.8 ist die nahfeldmikroskopische Aufnahme einer Probe von ASY 10 mit Polarisationsmodulation zu sehen. Sowohl im Bild der Amplitude als auch in der Phasenverschiebung sind eine Reihe von Defekten sichtbar. Alle diese Defekte zeichnen sich durch zwei dunkle und zwei helle Bereiche aus. Aus der Analogie zu den Beobachtungen von nematischen Phasen zwischen gekreuzten Polarisatoren im klassischen Polarisationsmikroskop lässt sich vermuten, dass es sich um halbzahlige Defekte handelt. Um dies zu verifizieren, wurden die zu erwartenden Bilder in der Polarisationsmodulation mit Hilfe des Müller-Stokes Formalismus für polarisiertes Licht berechnet und mit den Experimenten verglichen [82].

Das Licht, welches die Nahfeldsonde verlässt, ist linear polarisiert, die Schwingungsebene dreht sich jedoch kontinuierlich. Der Polarisationszustand wird durch den normierten Stokes-Vektor S beschrieben [78]:

$$S = \begin{pmatrix} 1 \\ \cos(2\alpha) \\ \sin(2\alpha) \\ 0 \end{pmatrix} \quad (3.7)$$

Hierbei ist α der Azimutwinkel der Schwingungsebene des Lichts. Die Polarisation des Lichtes wird durch die Doppelbrechung des Flüssigkristalls moduliert. Jedes genügend kleine Teilelement, in dem der Direktor als konstant angesehen werden kann, verhält sich als ein idealer Verzögerer mit variabler Orientierung und variabler Verzögerung. Die optische Achse des Verzögerers wird durch den Azimutwinkel φ des Direktors definiert. Die effektive Verzögerung δ hängt von der Doppelbrechung (gegeben durch den ordentlichen Brechungsindex n_o und den außerordentlichen Brechungsindex n_e), der Wellenlänge λ des eingestrahlenen Lichts und dem Polarwinkel ϑ des Direktors ab [70].

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} \left(\frac{n_e n_o}{\sqrt{n_o^2 \cos^2(\vartheta) + n_e^2 \sin^2(\vartheta)}} - n_o \right) d \quad (3.8)$$

Die Müller-Matrix eines idealen Verzögerers mit variabler Orientierung und Verzögerung ist gegeben durch [82]:

$$M_{\text{FK}} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cos^2(2\varphi) + \sin^2(2\varphi)\cos(\delta) & \cos(2\varphi)\sin(2\varphi)(1 - \cos(\delta)) & -\sin(2\varphi)\sin(\delta) \\ 0 & \cos(2\varphi)\sin(2\varphi)(1 - \cos(\delta)) & \sin^2(2\varphi) + \cos^2(2\varphi)\cos(\delta) & \cos(2\varphi)\sin(\delta) \\ 0 & \sin(2\varphi)\sin(\delta) & -\cos(2\varphi)\sin(\delta) & \cos(\delta) \end{pmatrix}$$

Der vor dem Photomultiplier befindliche Polarisator wird durch die folgende Müller-Matrix M_{Pol} beschrieben:

$$M_{\text{Pol}} = \begin{pmatrix} 1/2 & 1/2 & 0 & 0 \\ 1/2 & 1/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.10)$$

Das Licht, beschrieben durch den Stokes-Vektor S_{Det} , welches den Detektor erreicht, ergibt sich durch Multiplikation der die optischen Elemente beschreibenden Matrizen und des eingestrahnten Stokes-Vektors S .

$$S_{\text{Det}} = M_{\text{Pol}} M_{\text{FK}} S = \begin{pmatrix} 1/2 + (1/2 \cos^2(2\varphi) + 1/2 \sin^2(2\varphi)\cos(\delta))\cos(2\alpha) + 1/2 \cos(2\varphi)\sin(2\varphi)(1 - \cos(\delta))\sin(2\alpha) \\ 1/2 + (1/2 \cos^2(2\varphi) + 1/2 \sin^2(2\varphi)\cos(\delta))\cos(2\alpha) + 1/2 \cos(2\varphi)\sin(2\varphi)(1 - \cos(\delta))\sin(2\alpha) \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

Da vom Detektor nur die Intensität I gemessen wird, ist die erste Komponente des Stokes-Vektors S_{Det} entscheidend.

$$I = 1/2 + (1/2 \cos^2(2\varphi) + 1/2 \sin^2(2\varphi)\cos(\delta))\cos(2\alpha) + 1/2 \cos(2\varphi)\sin(2\varphi)(1 - \cos(\delta))\sin(2\alpha)$$

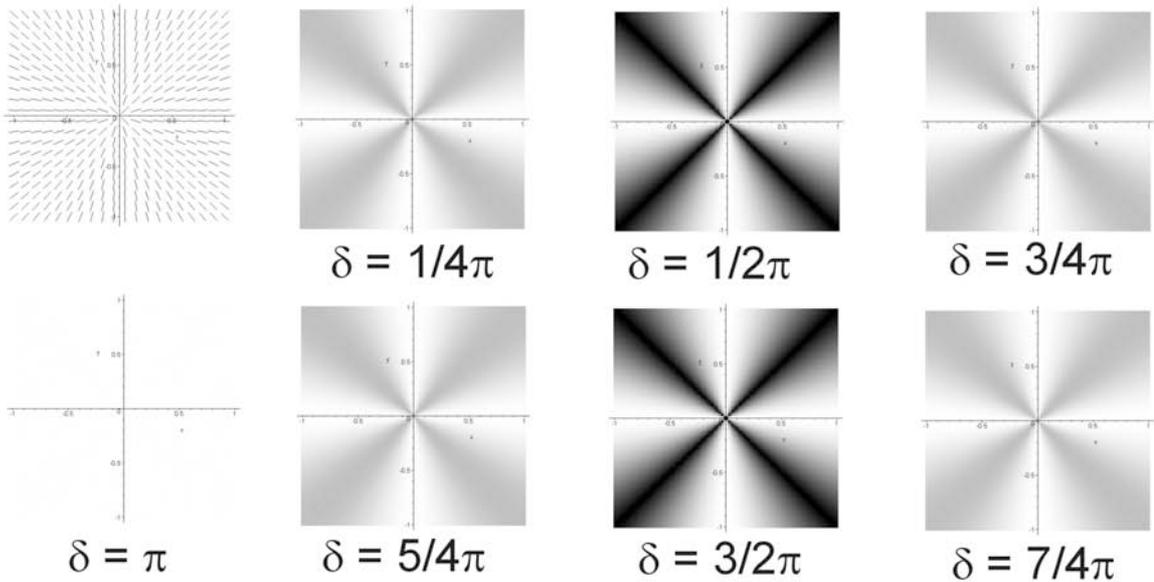
Die Detektion erfolgt mit einem Zweikanal Lock-In-Verstärker, daher wird die Intensitätsmodulation in Form einer harmonischen Welle mit der Amplitude ΔI und der Phasenverschiebung ψ in Abhängigkeit von der Rotation 2α der Schwingungsebene des eingestrahnten Lichtes beschrieben:

$$I = 1/2 (1 + \Delta I \sin(2\alpha + \psi)) \quad (3.13)$$

Für die beiden vom Lock-In-Verstärker gemessenen Größen Amplitude und Phasenverschiebung gilt:

$$\Delta I = \sqrt{\cos^2(2\varphi) + \sin^2(2\varphi)\cos^2(\delta)}, \quad \psi = \arctan\left(\frac{\cos^2(2\varphi) + \sin^2(2\varphi)\cos(\delta)}{\cos(2\varphi)\sin(2\varphi)(1 - \cos(\delta))}\right) \quad (3.14)$$

Amplitude



Phase

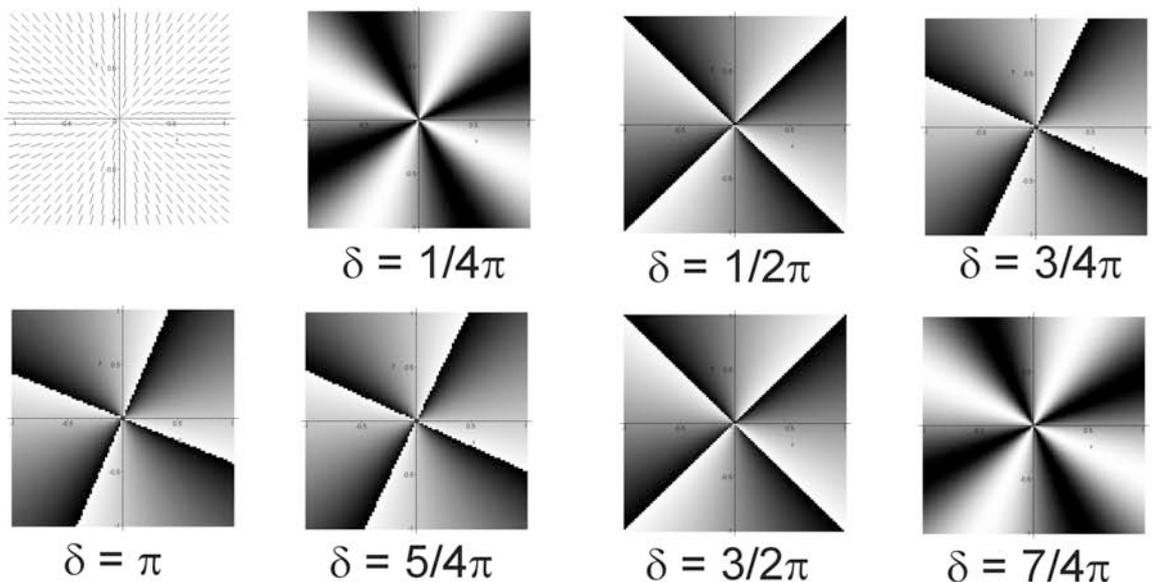


Abb. 3.10: Berechnete Bilder der Phasenverschiebung und der Amplitude bei einem $+1$ Defekt in der Polarisationsmodulation in Abhängigkeit von der Verzögerung δ . Ein heller Grauwert korreliert mit einem hohen Signal.

Mit diesen Beziehungen ist es nun möglich, die Bilder der Phasenverschiebung und Amplitude zu berechnen. Ausgangspunkt ist das einem Defekt zugrundeliegende Direktorfeld. Der Direktor ist parallel zum Glassubstrat, somit ist der Polarwinkel stets gleich $\pi/2$. Die Berechnung der Bilder erfolgt mit den Programmierfunktionen des Mathematikpaketes *MAPLE 8*. Das Direktorfeld des Defektes wird in eine Matrix aus 100×100 Punkten diskretisiert, für jedes Matrixelement lässt sich die entsprechende Amplitude und Phasenverschiebung nach Gleichung 3.14 berechnen.

Für einen Punktdefekt der Stärke $m = 1$ ergeben sich die in Abbildung 3.10 gezeigten Aufnahmen. Hierbei wird die effektive Verzögerung von $1/4 \pi$ bis $7/4 \pi$ variiert. Für eine effektive Verzögerung von 0 bzw. 2π ergibt sich immer ein Kontrast von Null. In den Simulationen erscheint der Defekt, sowohl im Bild der Phasenverschiebung als auch im Bild der Amplitude, gekennzeichnet durch vier dunkle und vier helle Bereiche, die sich im Zentrum des Defektes treffen. Dies entspricht den Bildern, die im klassischen Polarisationsmikroskop beobachtet werden. Ein maximales Signal in der Amplitude liegt bei allen Defekten immer dann vor, wenn der Azimutwinkel des Direktors parallel oder senkrecht zum Analysator vor dem Photomultiplier ist. Der Kontrast im Bild der Amplitude hängt von der Verzögerung δ ab und zeigt eine Periodizität von π . Für $\delta = (2n+1)/2\pi$ ergibt sich der maximale Kontrast und für $\delta = n\pi$ ein Kontrast von Null, d. h. der Defekt ist nicht sichtbar.

Im Bild der Phasenverschiebung wird eine Kontrastperiodizität von 2π beobachtet. Ein Kontrast von Null ergibt sich bei $\delta = n 2\pi$. Ab einer Verzögerung von $1/2\pi$ treten Unstetigkeiten auf. Diese sind dadurch bedingt, dass die Phasenverschiebung nur Werte von $-\pi$ bis π annehmen kann und so an der Stelle π eine Unstetigkeit auftritt. Es fällt auf, dass die dunklen und hellen Bereiche im Bild der Phasenverschiebung mit zunehmender Verzögerung ihre räumliche Position verändern und um den Defekt herum rotieren. Es ist anzumerken, dass bei den Experimenten nie die absolute Phasenverschiebung gemessen wird, sondern immer eine relative zu einem willkürlichen Bezugspunkt. Daher kann die Lage der hellen und dunklen Bereiche um den Defekt herum bei den Messungen beliebig sein. Die Unstetigkeiten in den Bildern der Phasenverschiebung werden auch im Experiment beobachtet. Dieses und die nicht bekannte absolute Phasenverschiebung führen dazu, dass die Bilder der Phasenverschiebung schwieriger zu interpretieren sind. Aus diesem Grund werden im Folgenden hauptsächlich die Aufnahmen des Amplitudensignales diskutiert, um die Defekte zuzuordnen.

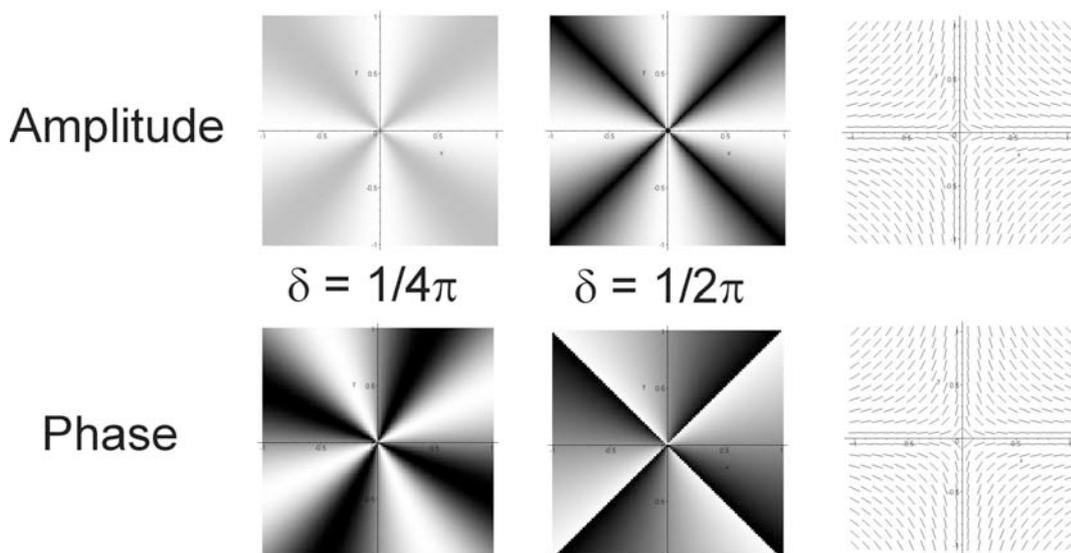


Abb. 3.11: Berechnete Bilder der Phasenverschiebung und der Amplitude bei einem -1 Defekt in der Polarisationsmodulation in Abhängigkeit von der Verzögerung δ . Ein heller Grauwert korreliert mit einem hohen Signal. Rechts: zugrundeliegendes Direktorfeld.

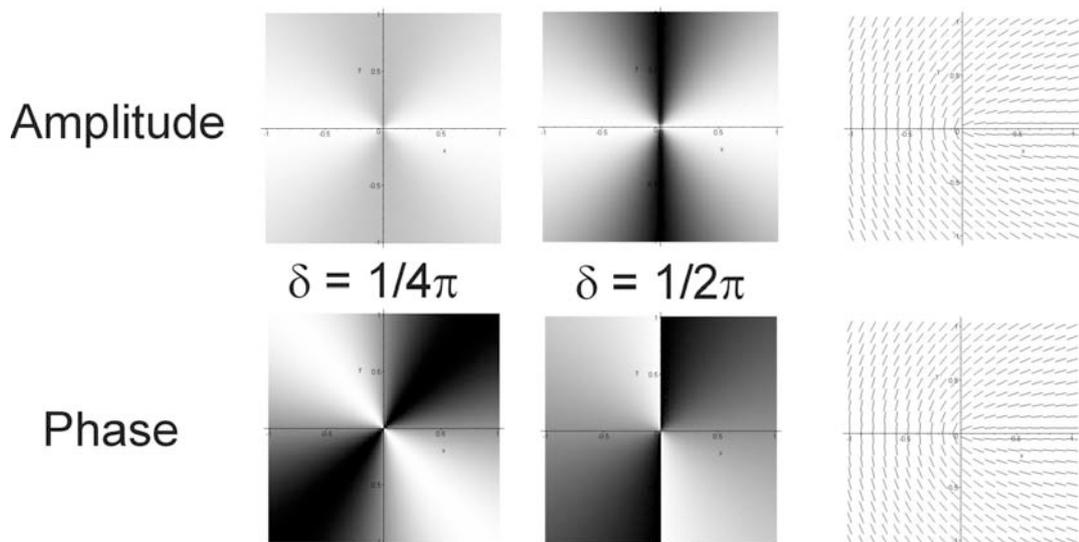


Abb. 3.12: Berechnete Bilder der Phasenverschiebung und der Amplitude bei einem $+1/2$ Defekt in der Polarisationsmodulation in Abhängigkeit von der Verzögerung δ . Ein heller Grauwert korreliert mit einem hohen Signal. Rechts: zugrundeliegendes Direktorfeld.

Alle untersuchten Proben haben eine Schichtdicke von ca. $1 \mu\text{m}$. Daher ergibt sich bei einer Doppelbrechung von $\Delta n = 0,15$ eine maximal mögliche Verzögerung nach Gleichung 3.8 von ca. $0,45 \pi$. Aus diesem Grund werden bei den folgenden Defekten nur die Bilder für eine Verzögerung von $\pi/4$ und $\pi/2$ gezeigt. Der prinzipielle Verlauf für größere Verzögerungen ist ähnlich den gezeigten Bildern in Abbildung 3.10 für einen Defekt von $m = 1$.

Wie aus den berechneten Bildern (Abb. 3.10-3.13) deutlich wird, lassen sich die Punktdefekte sowohl in der Amplitude als auch in der Phasenverschiebung detektieren. Die Anzahl der hellen und dunklen Bereiche ist im Signal der Amplitude und der Phasenverschiebung gleich dem Vierfachen der Stärke des Defektes. Für $|m| = 1$ sind vier helle und dunkle Arme zu sehen, für $|m| = 1/2$ sind entsprechend nur zwei helle und dunkle Bereiche zu

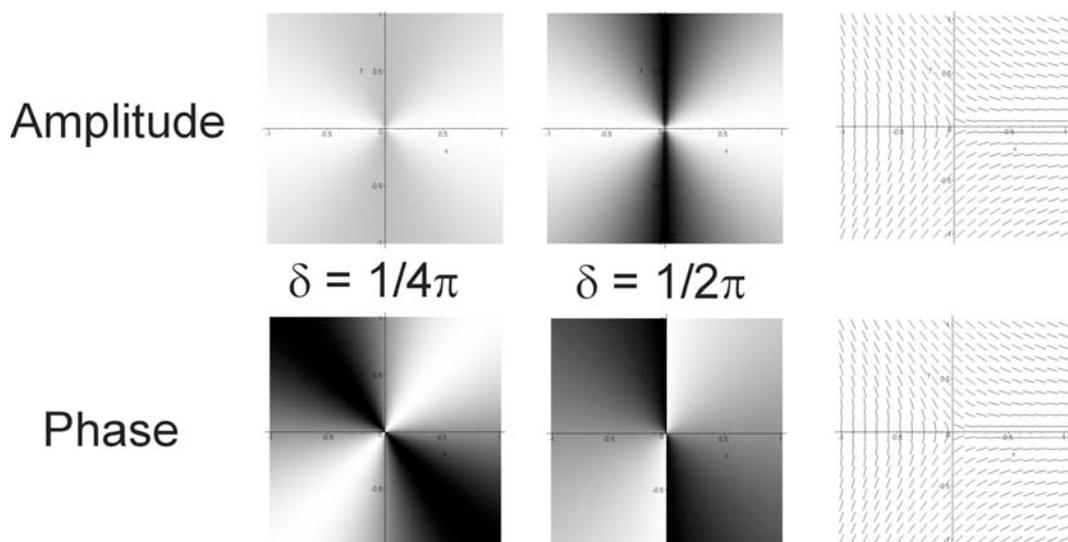


Abb. 3.13: Berechnete Bilder der Phasenverschiebung und der Amplitude bei einem $-1/2$ Defekt in der Polarisationsmodulation in Abhängigkeit von der Verzögerung δ . Ein heller Grauwert korreliert mit einem hohen Signal. Rechts: zugrundeliegendes Direktorfeld.

beobachten. Defekte, deren Stärke vom gleichen Betrag ist, jedoch unterschiedliche Vorzeichen haben, lassen sich weder im Bild der Amplitude noch im Bild der Phasenverschiebung unterscheiden. Sie führen zu identischen Bildern.

Mit diesen Simulationsergebnissen lassen sich die Defekte im Bild der Nahfeldaufnahme (Abb 3.7) als $+1/2$ oder $-1/2$ Defekte zuordnen. Es ist bekannt, dass diese Defekte fast immer paarweise auftreten. Das jeweilige Vorzeichen lässt sich mit der hier verwendeten Methode nicht ermitteln.

Neben diesen halbzahligen Defekten (Abb. 3.8) werden auch Defekte mit einer ganzzahligen Stärke beobachtet. Ein Beispiel hierfür ist in Abbildung 3.16 wiedergegeben. Es ist zu vermuten, dass es sich hierbei um ein Defektpaar aus $+1$ und -1 Defekten handelt. Das nematische Polymer ASY 10 zeigt fast nur halbzahlige Defekte; Defekte der Stärke $|m| = 1$ werden selten beobachtet.

3.2.2 Modulation der freien Oberfläche durch Defekte

Ein großer Vorteil der Nahfeldmikroskopie ist, dass simultan zu den optischen Eigenschaften die Proben topographie bestimmt wird. Hierdurch ist eine direkte Zuordnung von Defekten und deren Oberflächenstruktur möglich.

Die Oberflächenmodulation eines Flüssigkristalls wird von den elastischen Kräften in der Volumenphase, von der Oberflächenspannung und der Schwerkraft beeinflusst. Die Gleichgewichtsstruktur entspricht dem Minimum der Gesamtenergie. Diese setzt sich aus den drei oben genannten Anteilen zusammen. Ein Maß dafür, inwieweit die Schwerkraft einen Einfluss auf die Oberflächenform hat, ist die so genannte Kapillarlänge l_k , welche die Schwerkraft in Relation zur Oberflächenspannung γ setzt [83].

$$l_k = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}} \approx \sqrt{\frac{42,9 \text{ mNm}^{-1}}{1000 \text{ kgm}^{-3} \cdot 9,81 \text{ Nkg}^{-1}}} \quad 2 \text{ mm} \quad (3.15)$$

Da die Oberflächenspannung von ASY 10 nicht bekannt ist, wird für diese Abschätzung der Wert der Oberflächenspannung von Poly(oxoethylen)diol verwendet [84]. Die Dichte ρ wird mit 1000 kg m^{-3} abgeschätzt. Da die Schichtdicke und damit auch die zu erwartende Oberflächenmodulation weit geringer ist als die Kapillarlänge des Systems, kann der Einfluss der Schwerkraft auf die Form der Oberfläche vernachlässigt werden.

Die Modulation der Oberfläche wird durch die Funktion $\zeta(x,y)$ beschrieben, welche die lokale Höhenänderung der Probenoberfläche zur durchschnittlichen Schichtdicke d beschreibt. Die Gesamtenergieänderung F_{tot} durch die Oberflächenmodulation ist:

$$F_{\text{tot}} = \iint (F_s(\zeta) + F_{\text{el}}(\zeta)) dx dy \quad (3.16)$$

Hierbei ist F_{el} die elastische Energie im Volumen und F_s die Energie der Oberfläche. Wird eine starke Randverankerung des Direktors an der freien Oberfläche unter dem Winkel θ_s angenommen und ist dieser Winkel von Null verschieden, liegt also keine parallele Randanbindung vor, so kann die Oberflächenmodulation eine Verringerung der elastischen Ener-

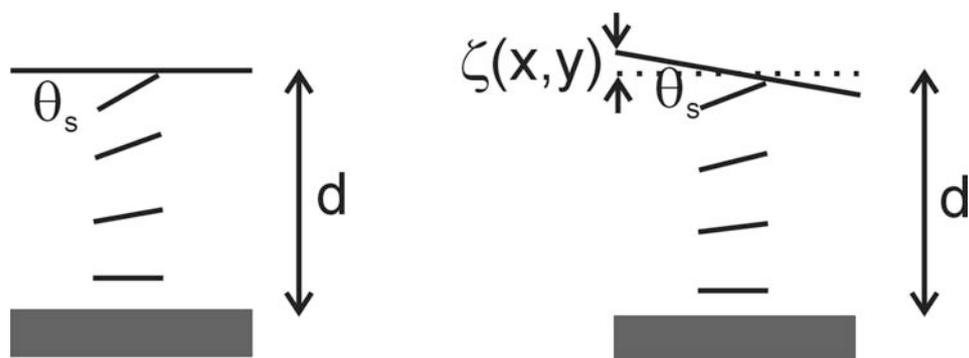


Abb. 3.14: Verminderung der elastischen Energie eines Flüssigkristalls durch die Deformation der Oberfläche.

gie im Volumen bewirken. Der Polarwinkel ϑ des Direktors muss sich bei einer planaren Verankerung am Glassubstrat und einer Verankerung unter θ_s an der waagerechten freien Oberfläche um den Winkel θ_s entlang der Schichtnormalen z ändern. Neigt sich die freie Oberfläche um einen Winkel α , so muss sich der Direktor nur um den Betrag $(\theta_s - \alpha)$ ändern, was einer Verminderung der elastischen Energie entspricht. Andererseits wird hierdurch die Oberfläche vergrößert, so dass die Oberflächenenergie zunimmt. Unter der Verwendung der Einkonstantennäherung für die elastische Energie und der Berücksichtigung der Vergrößerung der Oberfläche ergibt sich für die gesamte Freie Energie folgender Ausdruck [74]:

$$F_{\text{tot}} = \iint \left(\gamma \sqrt{1 + (\nabla \zeta)^2} + \int_0^{d+\zeta} \frac{1}{2} K \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial z} \right)^2 dz \right) dx dy \quad (3.17)$$

Der erste Teil des Ausdrucks, der die Oberflächenenergie beschreibt, kann nur positive Werte annehmen. Hieraus wird noch einmal deutlich, dass die Modulation der Oberfläche bei alleiniger Betrachtung der Oberflächenspannung nur zu energetisch ungünstigen Zuständen führt. Dieser Energiezuwachs wird jedoch kompensiert durch die Verminderung der elastischen Energie im Volumen, die durch den zweiten Term beschrieben wird.

Um eine maximale Verringerung der elastischen Energie zu erzielen, muss der Azimutwinkel des Direktors parallel zum Gradienten der Oberflächenmodulation sein [85]. Der Direktor kann nur dann ein maximales Drehmoment auf die Oberfläche ausüben. Dies ist die Grundlage aller folgenden Überlegungen zur Oberflächenmodulation bei Defekten.

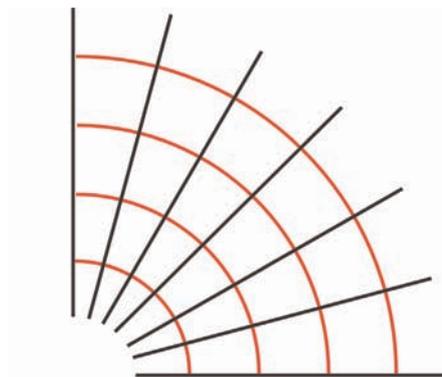


Abb. 3.15: Prinzipieller Zusammenhang zwischen dem Direktor (schwarz) und den Höhenlinien der Oberflächenmodulation unter der Annahme, dass der Direktor parallel zum Gradienten der Oberfläche ist.

3.2.2.1 Oberflächenmodulation von ganzzahligen Defekten

In Abbildung 3.16 ist ein Defektpaar, bestehend aus zwei ganzzahligen Defekten der Stärke $m = +1$ und $m = -1$, zu sehen. Zusätzlich zu den optischen Bildern sind die Topographie der Probe und die lokale Adhäsion zu sehen, da die Aufnahme mit einem Cantilever mit Apertur im Pulsed-Force-Modus aufgenommen worden ist. Aus den optischen Bildern, vor allem aus

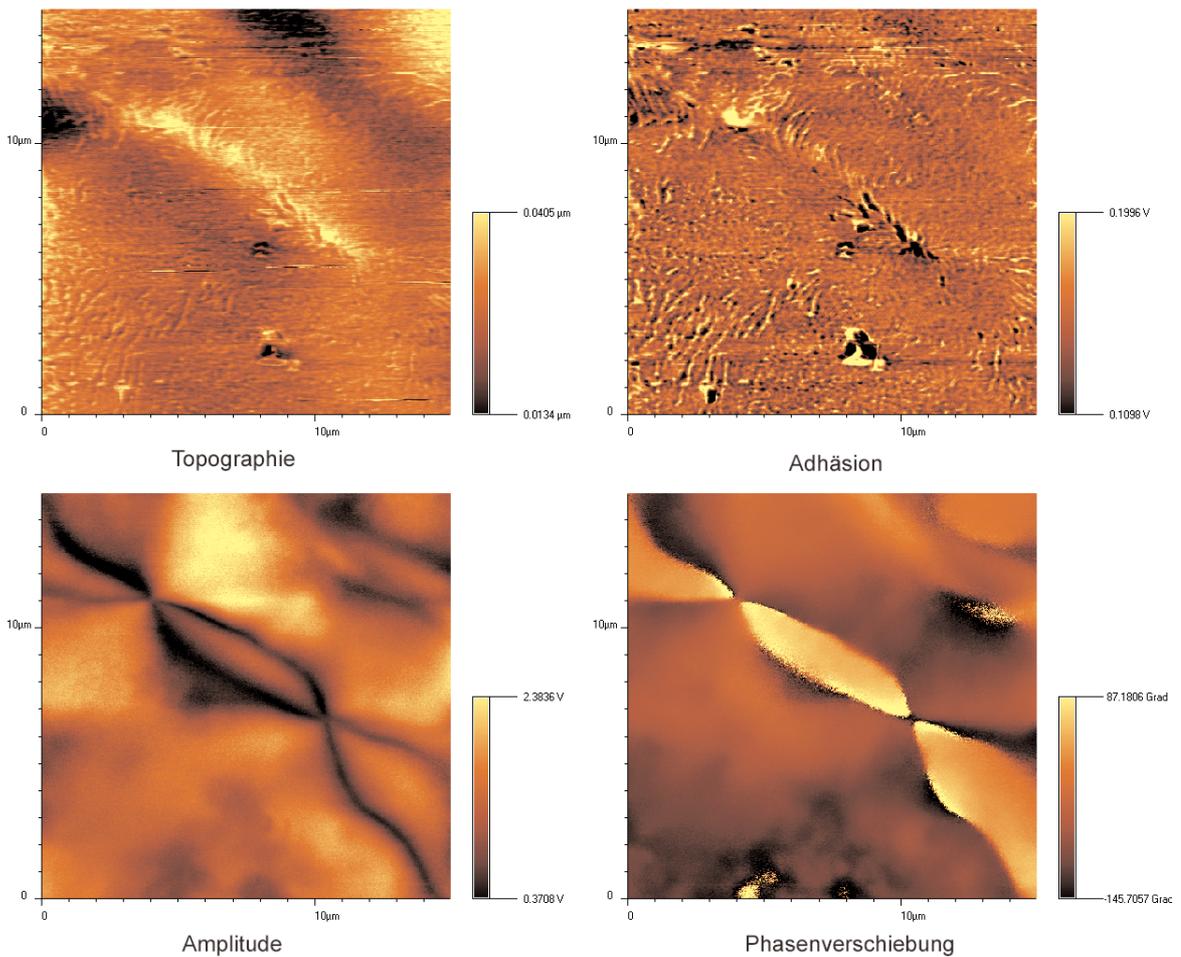


Abb. 3.16: Bilder eines Defektpaars (+1 und -1). Aufgenommen mit einem Apertur-Cantilever im Pulsed-Force Modus und Polarisationsmodulation, Kantenlänge 15 μm .

dem Signal der Amplitude, ist zu sehen, dass es sich um zwei ganzzahlige Defekte handelt. Das Vorzeichen des Defektes lässt sich aus den optischen Bildern nicht zuordnen.

In der Topographie und in der lokalen Adhäsion werden kleine Risse und Grate sichtbar. Diese sind bedingt durch die sehr schnelle Abkühlrate der Probe. Entsprechende Beobachtungen sind bei ähnlichen Untersuchungen auch schon früher gemacht worden [75]. Die Risse und Grate geben wahrscheinlich den Verlauf des Direktorfeldes wieder. Diese Risse sind vermutlich dadurch bedingt, dass es während des raschen Abkühlens zu lokalen Schwankungen in der Oberflächenspannung kommt. Dies beeinflusst direkt die Bruchfestigkeit, d. h. der Abkühlungsprozess ist so schnell, dass nicht alle Moleküle diesem folgen können, so dass Moleküle „auseinandergezogen“ werden und Risse entstehen [75].

Im Falle des unteren Defektes laufen die Risse sternförmig auf den Defekt zu; es handelt sich somit um einen +1 Defekt. Neben dieser lokalen „feinen“ Oberflächenmodulation erscheint der +1 Defekt als eine Erhebung in der Proben topographie. Unter der Annahme, dass der Direktor parallel zum Gradienten der Oberfläche ist, ergeben sich bei einem sternförmigen Direktorfeld die Linien der konstanten Höhe als konzentrische Kreise um den Mittelpunkt des Defektes, so dass dieser als Berg oder als Senke in der Topographie erscheinen kann.

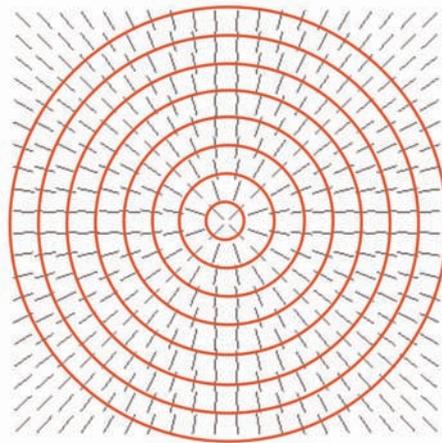


Abb. 3.17: Oberflächenmodulation eines sternförmigen $+1$ Defektes. Orientierung des Direktors (schwarz). Anordnung der Höhenlinien der Oberfläche (rot).

Anders sieht die Situation im Falle eines Defektes der Stärke $m = -1$ aus. Dieser Defekt ist im linken oberen Bereich von Abbildung 3.16 zu sehen. Hierbei liegt ein hyperbolisches Direktorfeld zu Grunde. Der Verlauf des Direktorfeldes ist wieder an der Ausrichtung der Risse zu erkennen. Nur entlang von zwei orthogonalen Achsen läuft der Direktor direkt auf den Mittelpunkt des Defektes zu. Hierbei ist der Direktor jeweils einmal zum Mittelpunkt hin oder davon weggeneigt, so dass sich entweder ein Anstieg zum Mittelpunkt oder ein Abstieg ergibt. Dadurch hat die Topographie des -1 Defektes die Form eines Sattelpunktes. Dieses ist in Ansätzen auch in Abbildung 3.15 zu erkennen. Für Details der Berechnung der Energieerniedrigung durch die Oberflächenmodulation wird auf die Literatur [74] verwiesen.

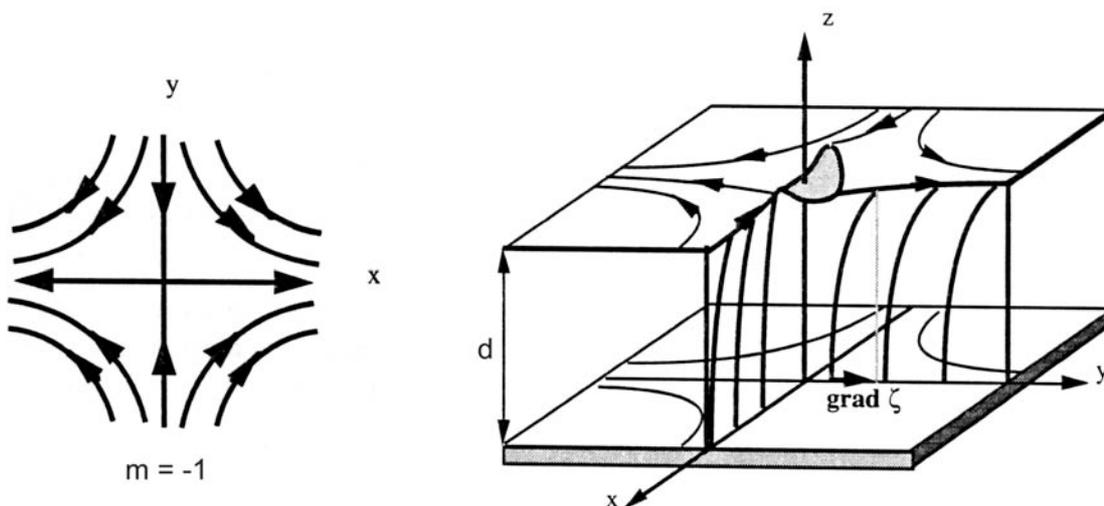


Abb. 3.18: Links: Direktorfeld für einen hyperbolischen -1 Defekt. Rechts: Daraus resultierende Oberflächenmodulation nach [74].

3.2.2.2 Oberflächenmodulation von halbzahligen Defekten

Da halbzahlige Defekte von niedrigerer Symmetrie sind als ganzzahlige Defekte, ist die Korrelation zwischen Topographie und dem zugrunde liegenden Direktorfeld schwieriger. Für ein Defektpaar bestehend aus einem $+1/2$ und einem $-1/2$ Defekt ergibt sich zwischen diesen beiden Defekten ein fast homogenes Direktorfeld. Der Direktor kann z. B. parallel zur Verbindungslinie zwischen den beiden Defekten sein. In diesem Fall kann zwischen den beiden Defekten eine Steigung in der Proben topographie bestehen. Dieses entspricht der Strecke von Punkt B nach Punkt C in Abbildung 3.19. Alternativ können die beiden Defekte auch anders kombiniert sein als in Abbildung 3.19 dargestellt. In diesem Falle entspricht die Verbindungslinie in der Topographie einem Grat. Der Direktor wäre senkrecht zu der Verbindungslinie der Defekte.

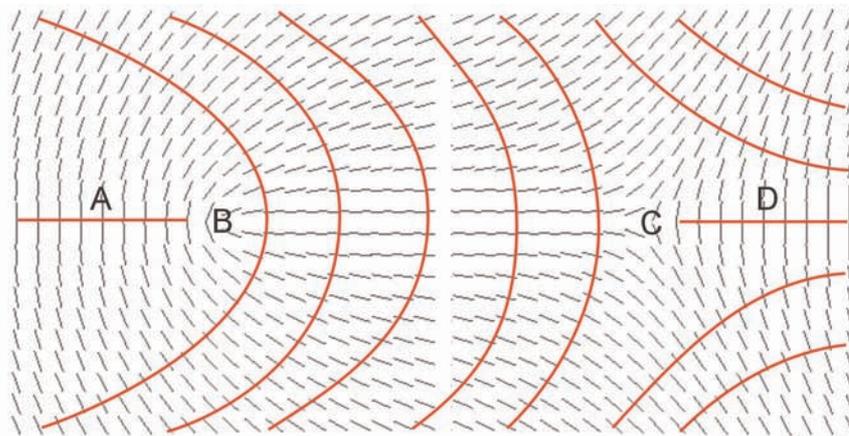


Abb. 3.19: Zu erwartende Topographie gekennzeichnet durch die Niveaulinien (rot) bei einem halbzahligen Defektpaar mit einem Minimum an Unstetigkeiten im Direktorfeld (schwarz).

Bei den Niveaulinien an den Punkten A und D (Abb. 3.19) muss eine Unstetigkeit im Direktorfeld vorliegen. Die Änderung des Azimutwinkels ist hier stetig, jedoch ändert sich der Polarwinkel unstetig. Entweder zeigt der Direktor, wenn er sich der Unstetigkeit annähert, nach unten, so dass ein Tal vorliegt oder er zeigt nach oben, so dass sich ein Grat ausbildet. Dieses ist schematisch in Abbildung 3.20 wiedergegeben. In den übrigen Bereichen des Direktorfeldes liegen keine Diskontinuitäten vor. Aus diesen einfachen Überlegungen lässt sich nicht ersehen, welcher von den beiden Defekten ($+1/2$ oder $-1/2$) als Erhebung oder



Abb. 3.20: Schematische Darstellung von Diskontinuitäten im Direktorfeld (Schnitt parallel zu Schichtnormalen), welche zu Erhebungen/Graten (links) bzw. Vertiefungen/Gräben (rechts) führen.

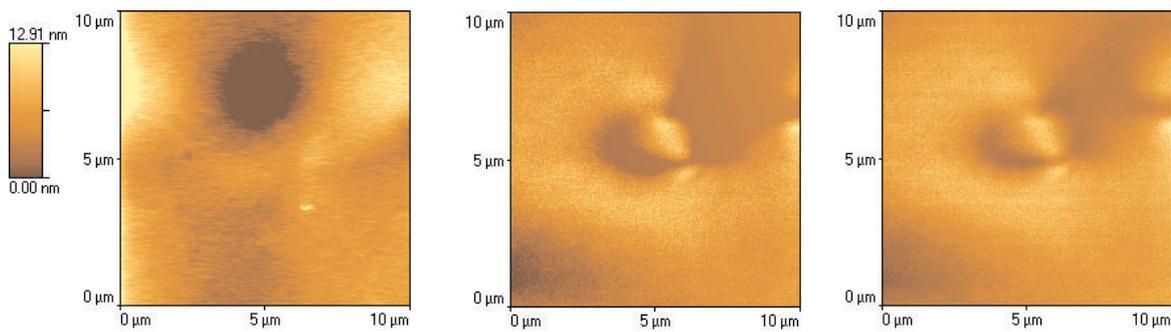


Abb. 3.21: Aufnahme eines halbzahligen Defektpaars.

Links: Topographie. Mitte: Amplitudensignal. Rechts: Phasenverschiebung.

Vertiefung vorliegt. Dass es zwischen den Defekten zu einem Anstieg in der Proben topographie kommt, wird auch bei den experimentell bestimmten Oberflächenprofilen beobachtet. Ein Beispiel hierfür ist in Abbildung 3.21 gegeben. Es ist dort eine Vertiefung zu sehen, die in der Nähe der Defekte liegt. Die Anordnung dieser Vertiefung entspricht nicht exakt dem linearen Verlauf der in Abbildung 3.19 angenommen wurde. Jedoch wird der vorausgesagte Anstieg in der Proben topographie zwischen den beiden Defekten auch in der Realität gefunden.

In dieser Aufnahme (3.21) ist ansatzweise schon zu erkennen, dass sich der untere Defekt als ein Punkt in der Topographie auszeichnet, an dem drei Erhebungen zusammenlaufen. Auf weiteren Aufnahmen (Abb. 3.23) ist noch deutlicher zu sehen, dass es Defekte gibt, die in der Topographie als drei zusammentreffende Grate erscheinen. Dies lässt sich unter der Annahme verstehen, dass dort ein $-1/2$ Defekt vorliegt. Nach den Überlegungen in Kapitel 3.2.2 ist der Gradientenwert ($\zeta(x,y)$) der Oberfläche stets parallel oder antiparallel zum Direktor, die Niveaulinien $\zeta(x,y) = \text{const.}$ sind also senkrecht zum Direktor. In einem Defekt mit der Stärke $m = -1/2$ laufen dann drei Höhenlinien zusammen (Abb 3.22). Die rasterkraftmikroskopischen Aufnahmen weisen darauf hin, dass von diesen drei Höhenlinien alle einer

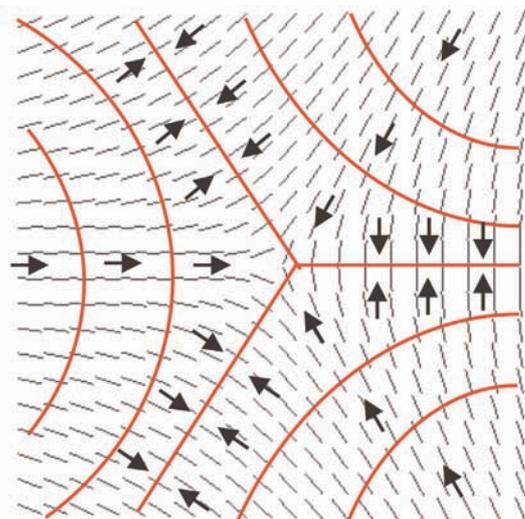


Abb. 3.22: Zu erwartende Topographie, gekennzeichnet durch die Höhenlinien (rot) bei einem halbzahligen hyperbolischen Defekt, unter der Annahme, dass drei Unstetigkeiten im Direktorfeld (schwarz) vorliegen.

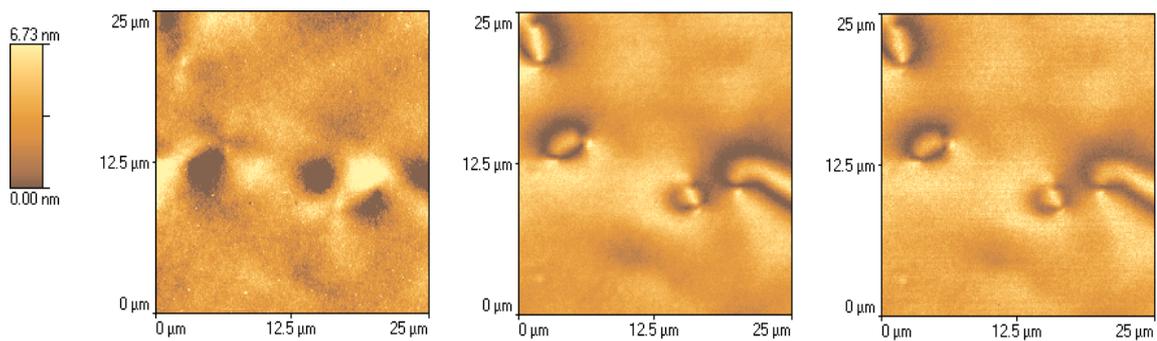


Abb. 3.23: Aufnahme mehrerer halbzahlgiger Defekte.
Links: Topographie. Mitte: Amplitudensignal. Rechts: Phasenverschiebung.

Erhebung oder alle einer Vertiefung der Oberfläche entsprechen. Jede dieser drei Höhenlinien korreliert mit einer Diskontinuität im Direktorfeld. Dass ein $+1/2$ Defekt die Oberfläche in Form von drei zusammentreffenden Höhenlinien moduliert, ist unwahrscheinlich. Somit lassen sich die Defekte, welche in der Topographie das Zusammentreffen von drei Erhebungen zeigen, vermutlich als $-1/2$ Defekte zuordnen. Unter der Voraussetzung, dass Defekte als Defektpaar mit entgegengesetzten Vorzeichen auftauchen, lassen sich die $+1/2$ Defekte den Vertiefungen in der Topographie zuordnen.

Da die Abkühlrate bei diesen Proben geringer ist als im Fall der vorgestellten ganzzahligen Defekte, wird keine Rissbildung beobachtet.

Von KLÉMAN et al. wurde für mesogene Hauptkettenpolymere ein ähnliches Modell für $-1/2$ Defekte aufgrund von polarisationsmikroskopischen Beobachtungen vorgeschlagen. Dieses ist in Abbildung 3.24 wiedergegeben. Hierbei zeigt der $-1/2$ Defekt ebenfalls eine dreizählige Symmetrie. In diesem Modell wird angenommen, dass die Spreizung des Direktorfeldes die Energie mehr erhöht als die Biegung ($K_{11} \gg K_{33}$). Die elastische Energie wird bei einem $-1/2$ Defekt dadurch minimiert, dass sich die Deformation des Direktorfeldes in drei Sektoren konzentriert und dass dazwischen ein fast einheitliches Direktorfeld vorliegt. In diesen

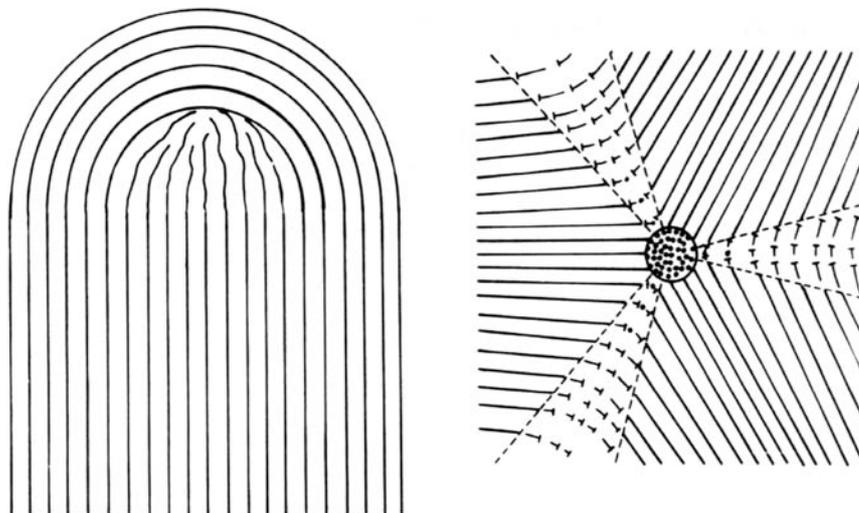


Abb. 3.24: Modell für halbzahlige Defekte nach KLÉMAN. Links: $1/2$ Defekt. Rechts: $-1/2$ Defekt [86].

drei Sektoren liegt eine starke Verbiegung des Direktorfeldes vor. Hierdurch wird die energetisch ungünstige Spreizung vermieden. Im Zentrum des Defektes zeigen die Kettenenden und der Direktor aus der Ebene heraus. Ebenso neigt sich der Direktor in den drei Sektoren der höchsten Deformation aus der Ebene heraus. Daher sollten diese Sektoren als Erhebungen in der Topographie sichtbar werden. Für einen $+1/2$ Defekt liegt von Natur aus fast nur eine Deformation des Direktorfeldes im Sinne einer Verbiegung vor. Daher kommt es zu keiner Ausrichtung des Direktors bzw. der Polymerketten senkrecht zur Probenoberfläche. Die Topographie wird nicht in so charakteristischer Weise moduliert wie bei einem $-1/2$ Defekt. Es kommt jedoch zu einer erhöhten Konzentration der Polymerkettenenden im Zentrum des Defektes [87].

Durch Untersuchungen an einem niedermolekularen glasartig erstarrenden nematischen Flüssigkristall könnte evaluiert werden, in wieweit die Tatsache, dass ASY 10 ein mesogenes Seitenkettenpolymer ist, einen Einfluss auf die Oberflächenmodulation hat.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Abkühlrate einen entscheidenden Einfluss auf die Probenmorphologie hat. Eine schnelle Abkühlrate führt zu Rissen, welche die Direktorverteilung widerspiegeln. Bei den halbzahligen Defekten werden verschiedene Arten der Modulation der Oberfläche beobachtet. Nach dem Stand der Literatur ist zum ersten Mal die Probenmorphologie direkt mit dem optischen Erscheinen von Defekten in nematischen Flüssigkristallen korreliert worden.

3.3 Focal-Conics in der cholesterischen Phase

In der cholesterischen Phase gibt es mehr Typen von Defekten als in der nematischen Phase, da neben dem Direktor \mathbf{n} noch die Richtung der Helixachse (senkrecht zum Direktor) ausgezeichnet ist. Da bei den folgenden Untersuchungen nur die Oberfläche des Flüssigkristalles betrachtet wird, werden nur zweidimensionale Oberflächendefekte näher erläutert. Es wird unterschieden zwischen τ und λ Defekten. Bei den λ Defekten ändert sich das Direktorfeld kontinuierlich, es liegt keine Singularität vor. Im Gegensatz dazu zeigen die τ Defekte eine Diskontinuität im Direktorfeld. Des Weiteren wird in Analogie zu den Defekten in nematischen Phasen zwischen „+“ und „-“ Defekten unterschieden. Bei einem „+“ Defekt liegt ein Direktorfeld mit teilweise radialem Charakter vor, bei einem „-“ Defekt ist ein mehr hyperbolisches Direktorfeld gegeben. Beide Defekttypen treten als Liniendefekte auf. Diese vier Defekttypen kommen fast immer nur in Kombination als Defektpaar vor. Hierbei sind alle Kombinationen möglich.

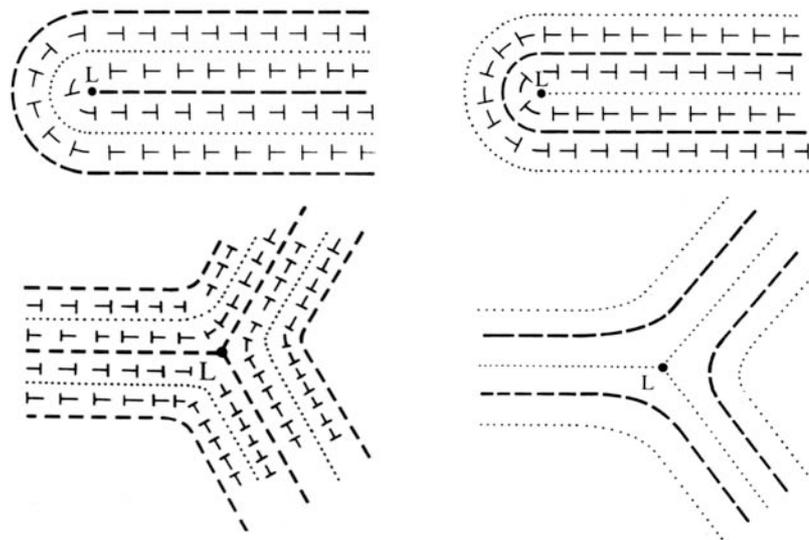


Abb. 3.25: Defekte in cholesterischen Phasen.

O. l.: τ^+ Defekt, o. r.: λ^+ Defekt, u. l.: τ^- Defekt, u. r.: λ^- Defekt nach [71].

3.3.1 Kraftmikroskopische Untersuchungen

Eine komplexe und interessante Struktur, die in der cholesterischen Phase ausgebildet wird, ist die Focal-Conics Textur. Diese zeichnet sich im Polarisationsmikroskop dadurch aus, dass kreisförmige Strukturen mit vier hellen und dunklen Bereichen, welche sich im Mittelpunkt treffen, beobachtet werden. Diese Bereiche verändern sich bei der Rotation der Probe nicht. Die Focal-Conics Textur wird oft auch bei Phasen beobachtet, die aus Schichten aufgebaut sind, da sich diese Schichten bei konstanter Schichtdicke ohne große Erhöhung der Freien Energie verbiegen lassen. Daher wird diese Textur z. B. auch in der smektischen A Phase beobachtet.

Zur Untersuchung der Focal-Conics wird ein glasartig erstarrendes mesogenes Seitenkettenpolymer (Wacker-Chemie, LC-Silicone 4745) verwendet. Es besteht aus einem zyklischen Siloxan als Rückgrat und Phenylbenzoat- und Cholesterylgruppen als mesogene Seitenkette [88]. Die Substanz zeigt folgendes Phasenverhalten:

g 57 °C **Ch** 171 °C **B.P.** 172 °C **Iso**

Hierbei bezeichnet **Ch** die cholesterische Phase und **B.P.** die Blue Phase. Da die Cholesterylgruppen eine thermische Zersetzung zeigen, sind die Umwandlungstemperaturen leider nicht konstant. Zur Präparation der Focal-Conics wird das Polymer bei 140 °C in der cholesterischen Phase mit einem Rakel auf ein mit Ethanol gereinigtes Deckgläschen aufgebracht. Die Schichtdicke ist durch den Rakel zu 15 µm gegeben. Durch die Scherkräfte beim Rakeln wird die Helixachse parallel zur Schichtnormalen ausgerichtet. Daher zeigen die Proben eine intensive Selektivreflexion im blauen Spektralbereich des Lichts. Nur in einer dünnen Schicht an der freien Probenoberfläche ist die Helixachse parallel zur Probenoberfläche. Diese ist dadurch bedingt, dass an der Grenzfläche Luft-Flüssigkristall eine überwiegend homöotrope Verankerung bevorzugt ist. Erst nach dem Tempern (5-30 Minuten) in der cholesterischen Phase bildet sich die Focal-Conics Textur aus. Hiernach werden die Proben auf einem kalten Metallblock auf Raumtemperatur abgekühlt.

Die Triebkraft für die Ausbildung der Focal-Conics ist die unterschiedliche Verankerung an den beiden Grenzflächen und die damit zwangsweise verbundene Deformation des Direktorfeldes. Am Glassubstrat liegt eine planare Randanbindung vor. Durch eine Beschichtung des Glassubstrates wird versucht, diese planare Verankerung zu verstärken und damit die Ausbildung der Focal-Conics zu forcieren. Als Beschichtung kommen in Frage: Geriebene dünne Schichten von Polyimid, Polyvinylalkohol und dem Silan MAP (vgl. Kap. 6.4). Im Vergleich zu den mit Ethanol gereinigten Deckgläschen zeigen sich jedoch keine Verbesserungen, so dass alle Untersuchungen mit diesen Substraten durchgeführt worden sind.

3.3.1.1 Untersuchung im Tapping-Modus

Die so präparierten Proben werden im Rasterkraftmikroskop im Tapping- (330 kHz) oder Pulsed-Force-Modus untersucht. Die Messungen im Tapping-Modus wurden im Arbeitskreis von Prof. ANSELMETTI an der Universität Bielefeld mit einem Veeco Multimode Gerät durchgeführt, da die Strukturen an der Auflösungsgrenze des WiTec Gerätes liegen. Die Probenoberfläche zeigt direkt nach dem Aufrakeln der Probe eine fingerprintartige Struktur, wobei die Helixachsen parallel zur Probenoberfläche und orthogonal zur Rakelrichtung sind. Die Helixachse ist jedoch nur in einer dünnen Schicht an der Probenoberfläche parallel zur Oberfläche, im Volumen ist diese immer noch orthogonal. Die Abstände zwischen zwei Erhebungen entsprechen ungefähr der halben Ganghöhe.

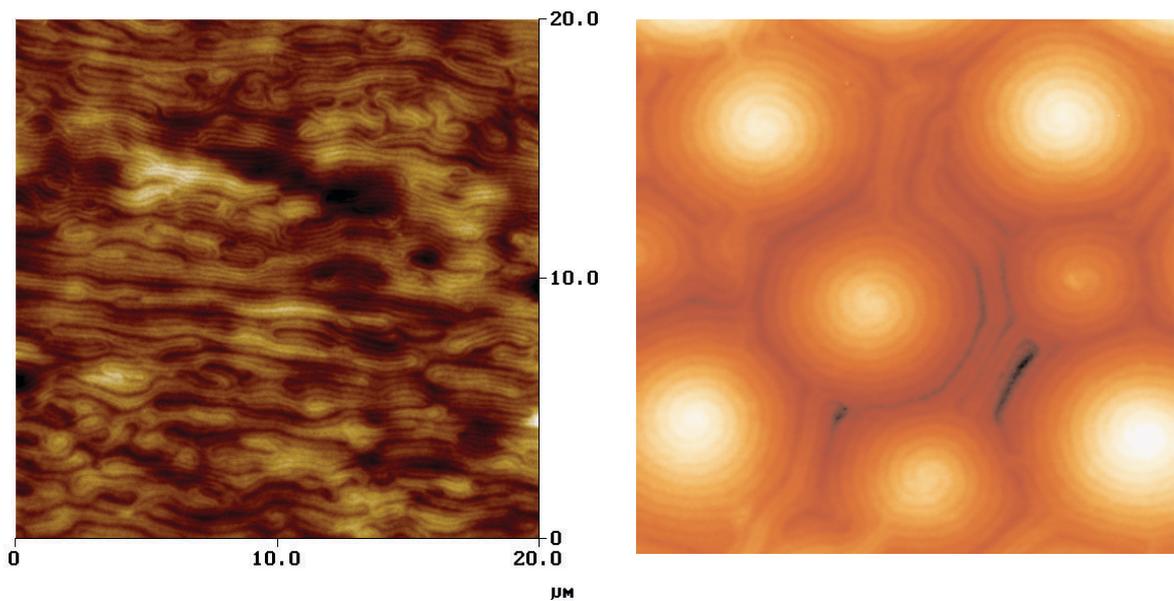


Abb. 3.26: Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen (Tapping-Mode) der Oberfläche des glasartig erstarrten cholesterischen Flüssigkristalles. Links: Direkt nach dem Aufbringen des Flüssigkristalles (Kantenlänge $20\mu\text{m}$). Rechts: nach einer Temperzeit von 15 Minuten (Kantenlänge $10\mu\text{m}$).

Aus früheren nahfeldmikroskopischen Untersuchungen mit einem eingebetteten Fluoreszenzfarbstoff in der cholesterischen Phase ist bekannt, dass eine Erhebung einer Direktorausrichtung parallel zur Schichtnormalen und ein Tal einer Ausrichtung des Direktors parallel zur Probenoberfläche entspricht [89, 73].

Die Focal-Conics erscheinen in der Topographie der Probe als kegelförmige Erhebungen. Von der Kegelmittle windet sich eine Doppelspirale herab. Die Doppelspiralen beginnen in zwei $\lambda+$ Defekten. Jede der Spiralen beginnt in einer Erhebung, während die Vertiefungen durchlaufend sind und sich in der Kegelspitze treffen. Der Höhenwinkel der Kegel ist ungefähr $0,7^\circ$ und annähernd konstant. Somit beträgt die relative Höhe der Kegel nur einige zehn Nanometer bei einem Durchmesser von circa zehn Mikrometer. Der Drehsinn der Doppelspiralen ist immer gleich und ist durch die chirale Struktur der cholesterischen Helix bzw. des verwendeten Polymeren bedingt. Bei dem entsprechenden spiegelbildlichen Enantiomer des Polymeren wäre der Drehsinn der Spiralen entgegengesetzt. Der Durchmesser der Focal-Conics korreliert mit der Temperzeit, eine längere Zeit bedingt größere Strukturen. Es

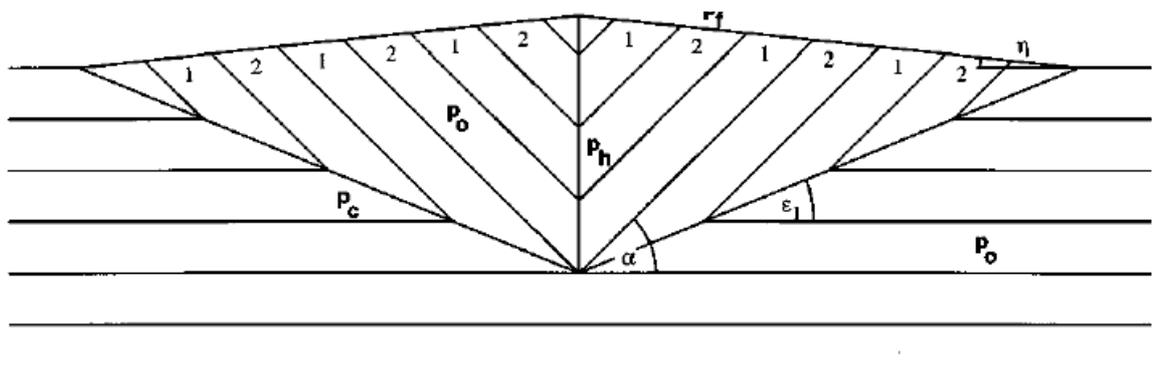


Abb. 3.27: Modell eines Focal-Conics nach [90].

scheint aber eine maximale Größe ($10\ \mu\text{m}$) zu geben, welche nicht überschritten wird. In der Aufnahme ohne Tempern (Abb. 3.26 links) sind kleine gewundene Bereiche zusehen. Es ist zu vermuten, dass sich aus diesen die Focal-Conics entwickeln. In den fokalen Bereichen ist der Abstand der Erhebungen mit $250\ \text{nm}$ größer als die halbe Ganghöhe ($p/2 = 200\ \text{nm}$) [89]. Im Gegensatz dazu ist der Abstand der Erhebungen (mit bis zu $130\ \text{nm}$) in den brückenartigen Strukturen, welche die Kegel teilweise miteinander verbinden, geringer als die halbe Ganghöhe.

In der Literatur wird folgendes Modell für die cholesterischen Focal-Conics diskutiert. Die Helixachse ist in der Probe parallel zur Schichtnormalen, nur im Bereich der fokalen Strukturen ist die Helixachse stark verkippt. Sie ist zur Mittelachse des Kegels geneigt und annähernd parallel zur Oberfläche des Kegels. Ein zweiter Kegel setzt sich in das Volumen der Probe fort und endet in einem Defektpaar aus zwei λ^+ Defekten. Die Mittelachse dieses Doppelkegels besteht aus zwei Defektlinien, die jeweils an den beiden Kegelspitzen in zwei λ^+ Defekten enden. Da die Helixachse an den Kegelflanken nicht vollkommen parallel zur Probenoberfläche liegt (Abb. 3.27 rechts), ist hier der Abstand zwischen zwei Erhebungen größer als die halbe Ganghöhe. Für weitere Details dieses Modells ist auf die Literatur [90] verwiesen.

Neben diesen kegelförmigen Erhebungen mit den Doppelspiralen werden auch Doppelspiralen beobachtet, die in einer Vertiefung enden (Abb. 3.28). Der Abstand der beiden Doppelspiralen ist in diesen Vertiefungen im Vergleich zu den kegelförmigen Erhöhungen bedeutend aufgeweitet. In der Mitte laufen die Doppelspiralen in zwei λ^+ Defekten aus. Bei Zusammentreffen von zwei Kegeln und der inversen Spirale entsteht am Rand ein λ^- Defekt. Diese inversen Spiralen treten nur zwischen mehreren der normalen nach oben gewundenen Spiralen auf. Die Änderung des Drehsinns ergibt sich zwangsläufig, da sonst

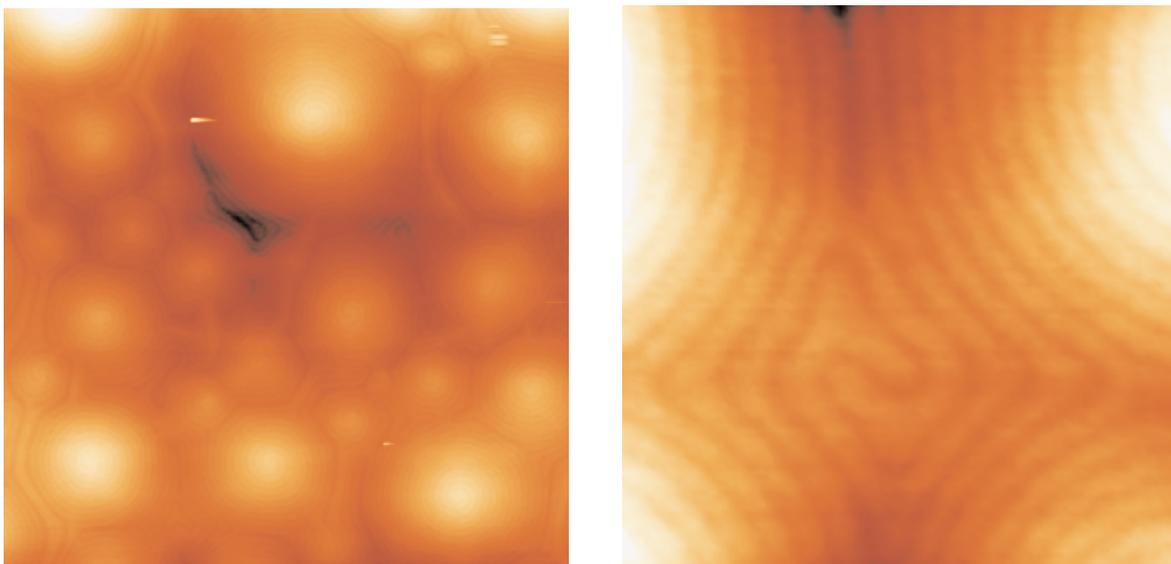


Abb. 3.28: Rasterkraftmikroskopische Aufnahme von Focal-Conics mit inversen Spiralen.

Links: Übersichtsaufnahmen mit vielen Focal-Conics und einigen inversen Spiralen (Kantenlänge $20\ \mu\text{m}$).

Rechts: Vergrößerung einer inversen Spirale (Kantenlänge $4,3\ \mu\text{m}$).

eine Ausnutzung des Raumes zwischen den Kegeln nicht möglich wäre. Dass es zu einer Vertiefung kommt, kann durch die Geometrie der umgebenden Kegel bedingt sein, die aufsteigende Kegelflanke setzt sich hier in einem Abstieg in die Vertiefung fort. Dass diese inversen Spiralen von den umliegenden Kegeln dominiert werden, wird auch an der äußeren Form deutlich, die Begrenzungslinien sind immer nach innen gebogen. Aus Plausibilitätsgründen muss sich der Drehsinn der inversen Spiralen im Gegensatz zu den Focal-Conics ändern, da diese eine Vertiefung bilden. Wäre dies nicht der Fall, läge ein Symmetriebruch in der Probe vor. Hierfür gibt es jedoch keinen Grund.

Aus Untersuchungen mit dem konfokalen Mikroskop ist zu vermuten, dass sich diese inversen Spiralen nicht in das tieferliegende Volumen der Probe fortsetzen. Diese inversen Spiralen sind in den früheren Arbeiten nicht beschrieben worden [90].

3.3.1.2 Untersuchungen im Pulsed-Force-Modus

Bei der Untersuchung der Doppelspiralen im Pulsed-Force-Modus des Rasterkraftmikroskops werden diese Strukturen auch im Bild der lokalen Adhäsion sichtbar. Hierbei korreliert eine Erhebung mit einer hohen Adhäsion und umgekehrt. Es ist daher auszuschließen, dass es sich um einen Artefakt handelt, das durch die größere lokale Kontaktfläche zwischen Spitze und Probe in den Vertiefungen herrührt. In diesem Falle wäre die höhere Adhäsion in den Vertiefungen zu erwarten.

Unter der Annahme, dass die Kapillarkräfte über der Probe konstant sind und keine elektrostatischen Kräfte vorliegen, kann die Variation der Adhäsionskräfte bedingt sein durch eine Änderung der van-der-Waals-Kräfte zwischen Probe und Spitze. Das van-der-Waals-Potenzial zwischen Spitze und Probe hängt von der Polarisierbarkeit der Spitze und der Probe ab

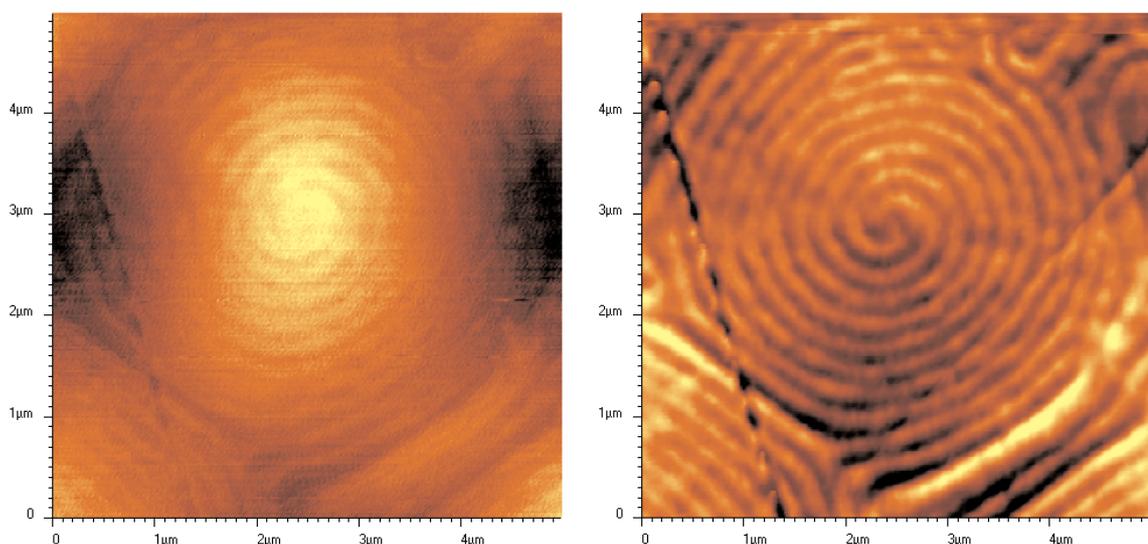


Abb. 3.29: Rasterkraftmikroskopische Aufnahme von Focal-Conics im Pulsed-Force-Modus, links: Topographie (Kantenlänge $5\mu\text{m}$), rechts: dazugehöriges Adhäsionssignal

[91, 92]. Eine hohe Polarisierbarkeit bedingt eine große Adhäsionskraft. Es wird weiter davon ausgegangen, dass die temporär induzierten Dipolmomente, die parallel zur Verbindungsachse Spitze–Probe liegen, den überwiegenden Teil der Dispersionswechselwirkung ausmachen. Somit wird der Hauptteil der attraktiven Wechselwirkung von den Anteilen der Polarisierbarkeit verursacht, welche parallel zur Verbindungsachse Spitze–Probe liegen. Die Polarisierbarkeit der Spitze wird als isotrop angenommen, die der Probe ist anisotrop. Es können im Falle der cholesterischen Phase zwei unterschiedliche Fälle vorliegen:

a) Im Bereich der Erhebung zeigt der Direktor auf die abtastende Spitze zu, es kann also überwiegend die Polarisierbarkeit parallel zur Moleküllängsachse einen Beitrag zu der hier wirkenden Adhäsionskraft leisten.

b) In den Vertiefungen ist der Direktor senkrecht zur Verbindungsachse Spitze–Probe ausgerichtet, so dass der Anteil der Polarisierbarkeit, welcher senkrecht zur Moleküllängsachse liegt, wirkt.

Da die Polarisierbarkeit parallel zur Moleküllängsachse größer ist als die senkrecht zur Achse, ist zu erwarten, dass die Adhäsionskraft im Bereich der Erhebung größer ist. Dieses wird auch im Experiment beobachtet.

Hierdurch wird verständlich, dass an einem chemisch homogenen Material eine lokal verschiedene Adhäsion gemessen werden kann. Dieses ist nach dem Stand der Literatur bisher nur für chemisch heterogen zusammengesetzte Systeme beobachtet worden und nicht wie in diesem Fall an einem chemisch einheitlichen System.

Da das Bild der lokalen Adhäsion deutlich kontrastreicher ist als das Bild der Topographie, eignet es sich besser, um den Verlauf der Linien einheitlicher Direktororientierung zu studieren. Aus dem Bild der Adhäsion lassen sich aber nur laterale Größendimensionen bestimmen.

3.3.2 Untersuchungen im konfokalen Mikroskop

Zur Untersuchung der Focal-Conics mit der konfokalen Fluoreszenzpolarisationsmikroskopie (vgl. 2.4) werden die Proben mit einer geringen Menge ($< 0,1$ Gew.%) des Fluoreszenzfarbstoffs *N,N'*-Bis(2,5,-di-tert-butyl-phenyl)-3,4,9,10-perylen-carbodiimid versetzt. Die weitere Probenpräparation erfolgt, wie in Kapitel 3.3.1 beschrieben. Die Probe wird von der Rückseite des Deckgläschens mit linear polarisiertem Licht der Wellenlänge 488 nm im konfokalen Mikroskop beleuchtet. Das Fluoreszenzlicht wird in Reflexion detektiert. Vor dem Detektor befinden sich ein Kantenfilter (OG 530 Schott) und ein Polarisator, welcher parallel zur Polarisationsrichtung des Anregungslichts ist. Es werden Aufnahmen in verschiedenen Tiefen der Probe und mit unterschiedlicher Polarisation des Anregungslichtes (waagrecht und senkrecht) gemacht.

Bei den Aufnahmen, die direkt in der Nähe des Glassubstrates gemacht werden, ergibt sich ein kontrastschwaches Bild ohne Strukturdetails. Dieses deutet auf eine planare Verankerung und einheitliche Orientierung am Glassubstrat hin. Erst die optischen Schnitte, die tiefer in der Probe erfolgen, zeigen mehrere kreisförmige Strukturen. Diese beginnen ungefähr bei einem Abstand von $8 \mu\text{m}$ zum Glassubstrat. Der Durchmesser nimmt zur freien Oberfläche der Probe hin zu. Da die Ganghöhe der cholesterischen Helix kleiner ist als das Auflösungsvermögen der konfokalen Mikroskopie, werden die Helixstrukturen nicht direkt sichtbar. Eine maximale Intensität ergibt sich bei dieser Untersuchungsmethode, wenn der Direktor bzw. das Übergangsmoment des Fluoreszenzfarbstoffes parallel zur Polarisation des Anregungslichtes ist (vgl. 2.4). Bei einer orthogonalen Orientierung der beiden zu einander resultiert ein minimales Signal.

Die Focal-Conics erscheinen als dunkle runde Strukturen, da hier die Helixachse fast parallel zur Probenoberfläche liegt und daher die mittlere Orientierung des Direktors bzw. des

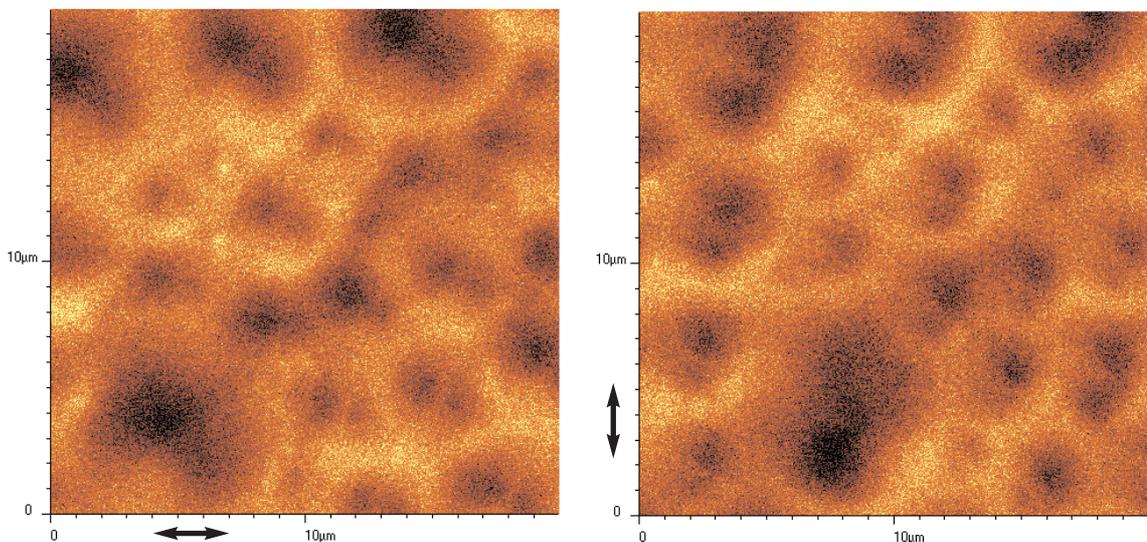


Abb. 3.30: Aufnahmen mit dem konfokalen Fluoreszenzpolarisationsmikroskop der Focal-Conics, $10 \mu\text{m}$ tief in der Probe. Links: waagerechte Polarisation des Anregungslichtes. Rechts: Senkrechte Polarisation, Kantenlänge jeweils $20 \mu\text{m}$.

Fluoreszenzfarbstoffes weniger parallel zur Polarisation des Anregungslichtes ist als in den umgebenden Bereichen, wo die Helixachse parallel zur Schichtnormalen ist.

Liegt die Helixachse in einem Focal-Conic parallel zur Oberfläche und zur Polarisation des Anregungslichtes, so ist der Direktor nie parallel zur Polarisation des Anregungslichtes. Ist die Helixachse jedoch orthogonal zur Polarisationsrichtung des Anregungslichts, so ist der Direktor auch teilweise parallel zur Polarisationsrichtung des Anregungslichts ausgerichtet. Da die Helixachsen in einem Focal-Conic sternförmig zum Mittelpunkt laufen, sollten Focal-Conics im Fluoreszenzsignal als eine runde Struktur mit jeweils zwei hellen und dunklen Bereichen erscheinen, welche sich in der Mitte treffen. Der helle Bereich sollte orthogonal zur Polarisation des Anregungslichtes verlaufen. Dieses wird in Ansätzen in den Aufnahmen beobachtet. Die runden Strukturen sind von einem hellen Streifen durchzogen, welcher nicht exakt orthogonal zur Polarisation ist. Dieses ist dadurch bedingt, dass das Licht im Fokus nicht mehr vollständig linear polarisiert ist, da es eine endliche Strecke durch die doppelbrechende Probe zurückgelegt hat. Hierdurch ist auch der Fokus nicht mehr beugungsbegrenzt, was zu einer Verschlechterung der Auflösung führt.

Durch die konfokalen Untersuchungen ist das in Abbildung 3.27 dargestellte Modell von R. MEISTER bestätigt worden. Ein alternativ diskutiertes Modell, bei dem die Achsen der cholesterischen Helix von der Kegelmittle wegeneigt sind (Abb. 3.31), lässt sich aufgrund der mit dem konfokalen Mikroskop gefundenen Verhältnissen von Durchmesser zu Tiefe der Focal-Conics ausschließen.

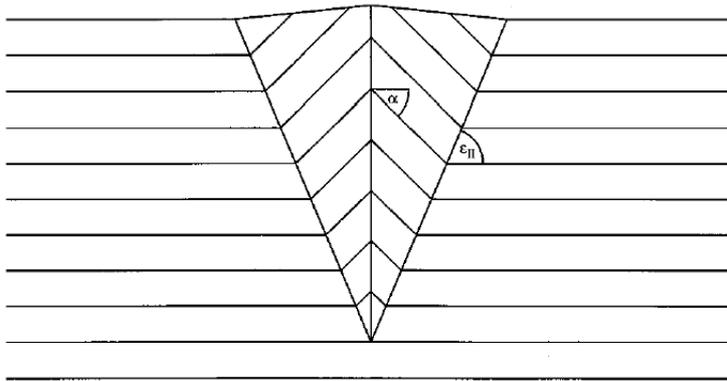


Abb. 3.31: Alternatives Modell für einen Focal-Conics nach [90]. Hierbei sind die Achsen der cholesterischen Helix von der Mitte des Kegels wegeneigt.

3.4 Die flüssigkristalline B7-Phase von gebogenen Molekülen

3.4.1 Grundlagen von flüssigkristallinen B-Phasen

Ferroelektrisches und antiferroelektrisches Verhalten sind schon seit geraumer Zeit in chiralen flüssigkristallinen Phasen (z. B. der smektischen C* Phase), die aus chiralen Molekülen bestehen, bekannt [93]. Durch NITORI et al. wurde jedoch zum ersten Mal gezeigt, dass auch gebogene (bananenförmige) Moleküle, die achiral sind, flüssigkristalline Phasen ausbilden können, die ein ferroelektrisches Schaltverhalten zeigen [94]. Diese gebogenen Moleküle bilden eine Reihe von neuen und interessanten Phasen aus. Daher sind sie seit Jahren Gegenstand der internationalen Forschung. Die hier verwendete Nomenklatur für Mesophasen aus gebogenen Molekülen richtet sich nach den Empfehlungen des Workshops „Chirality by Achiral Molecules“ von 1997 in Berlin. Es ist anzumerken, dass diese gebogenen Moleküle nicht erst seit 1996 bekannt sind. Schon die Anfang des 20. Jahrhunderts von VORLÄNDER synthetisierten Flüssigkristalle zeigten teilweise eine gebogen Molekülgestalt, jedoch wurde erst in jüngerer Zeit gezeigt, dass diese eine B6-Phase ausbilden [95].

Eine Übersicht der flüssigkristallinen Phasen, die von diesen Molekülen ausgebildet werden, ist in Abbildung 3.32 wiedergegeben. Einige der zuerst als flüssigkristallin klassifizierten Phasen wie z. B. die B4-Phase sind nach heutigem Kenntnisstand als kristallin anzusehen. Eine der am besten untersuchten und verstandenen Phasen, die von gebogenen Molekülen ausgebildet wird, ist die B2-Phase. Daher wird diese im Folgenden näher beschrieben.

Sie ist gekennzeichnet durch eine Schichtstruktur, wobei der Direktor wie in der smektischen C Phase in der Schicht geneigt ist. Durch den Bogen in den Molekülen ordnen sich die Moleküle so an, dass das Dipolmoment in eine Richtung zeigt. Diese Anordnung wird durch

phase	Electrooptical switching	X-ray		remarks
		non-oriented	oriented	
B ₁	-			2D structure, tilt of the molecules; mosaic texture; order parameter: 0.82..0.85
B ₂	+ switching from antiferroelectric → ferroelectric			tilt of the molecules, chiral smectic layers; antiferroelectric structure; fan-shaped or schlieren texture; order parameter: ~ 0.8
B ₃	+ switching from antiferroelectric → ferroelectric			tilt of the molecules, chiral smectic layers; antiferroelectric structure; fan-shaped or schlieren texture; order parameter: ~ 0.82
B ₆	-			tilt of the molecules, intercalated structure; fan-shaped or schlieren texture; order parameter: ~ 0.8
B ₇	+		up to now no orientation with common methods	probably 2D structure; screw-like growth of nuclei and texture features indicate a helical superstructure

Abb. 3.32: Übersicht über die B Phasen nach [96, 69].

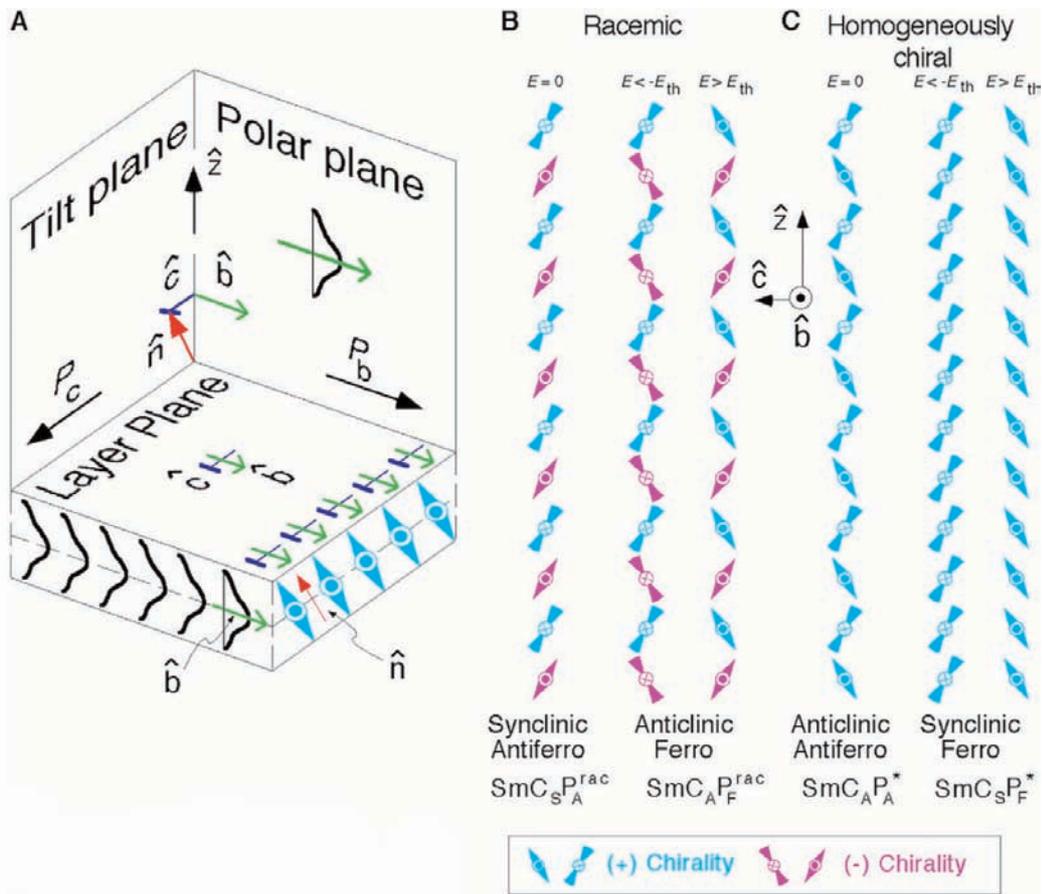


Abb. 3.33: A: Geometrie der Vektoren \hat{c} Verkippung, \hat{n} Direktor und \hat{b} Richtung der Dipolmomente.

B: Razemischer Fall des Schaltens, C: Homochiraler Fall des Schaltens.

Die Farben symbolisieren die beiden enantiomeren Zustände, nach [97].

drei Vektoren charakterisiert: 1. den Direktor \hat{n} , 2. die Neigungsrichtung \hat{c} der Moleküle in den Schichten und 3. die Richtung \hat{b} der Dipolmomente der gebogenen Moleküle. In einer Schichtstruktur, in welcher der Direktor \hat{n} gegenüber der Schichtnormalen geneigt ist, gibt es für die drei oben genannten Vektoren zwei spiegelbildliche Anordnungen im Raum, so dass sich eine chirale Struktur ausbilden kann. Für die Gesamtanordnung ist zum einen die Abfolge der Neigung von zwei aufeinander folgenden Schichten entscheidend, zum anderen die Orientierung der Dipolmomente in zwei benachbarten Schichten. Die Neigung der Moleküle in aufeinander folgenden Schichten kann alternierend sein; es wird dann von einer antiklinen Anordnung (SmC_A) gesprochen. Im synklinen Fall (SmC_S) zeigt die Neigung immer in eine Richtung. Deutet der Vektor des Dipolmomentes immer zur selben Seite aus der Ebene, liegt eine ferroelektrische Anordnung (P_F) vor; alterniert hingegen die Orientierung des Dipolmomentes, liegt eine antiferroelektrische Anordnung (P_A) vor. Alle vier möglichen Kombinationen ($SmC_S P_F$, $SmC_S P_A$, $SmC_A P_F$, $SmC_A P_A$) dieser beiden Parameter treten in der B2 Phase auf. Für das Schaltverhalten dieser Phase gibt es zwei verschiedene Möglichkeiten, den razemischen Fall und den homochiralen Fall. Beide werden auch beobachtet. Im razemischen Fall liegt ohne elektrisches Feld eine synklinale, antiferroelektrische

Anordnung vor. Beim Anlegen eines Feldes orientiert sich diese in eine antikline und ferroelektrische Anordnung um. Da die Chiralität von aufeinander folgenden Schichten alterniert, wird dieser Fall als *razemisch* bezeichnet [97].

Im *homochiralen* Fall ist die Händigkeit in allen Schichten gleich. Es liegt im Grundzustand eine antikline und antiferroelektrische Anordnung vor. Unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes kommt es zu einer synklinen und ferroelektrischen Anordnung. Auch bei nicht chiralen Molekülen treten in der B2-Phase *homochirale Domänen* auf. Domänen mit einer rechtshändigen Struktur sind ebenso häufig wie Domänen mit einer linkshändigen Struktur. Die B2-Phase zeigt auch ausgeprägte nichtlineare optische Effekte, wie z. B. Frequenzverdopplung [98].

Die B7-Phase ist die bisher am wenigsten verstandene Phase. Es ist bisher nicht gelungen, Proben einheitlich zu orientieren und an diesen Röntgenbeugungsexperimente vorzunehmen. Beugungsexperimente an unorientierten Proben zeigen, dass es Reflexe gibt, die der Moleküllänge oder einem ganzzahligen Vielfachen davon zuzuordnen sind, was auf eine Schichtstruktur hindeutet. Jedoch gibt es auch Reflexe, die keinem Vielfachen der Molekülbreite entsprechen [99, 100, 101]. Die B7-Phase zeigt ungewöhnliche Texturen. Beim schnellen Abkühlen aus der isotropen Phase bilden sich spiralförmig wachsende Filamente (*helical ribbons* [100, 101]) aus. Das Besondere ist, dass diese Filamente bei weiterem Abkühlen einfach zusammenstoßen. Es kommt zu keinem Zusammenwachsen und Ausheilen von Defekten. Beim sehr langsamen Abkühlen bilden sich ovale, teilweise ineinander greifende Kreissegmente aus (*developable domains*) [100, 101]. Diese Textur ist von kolumnaren Phasen bekannt.

Es werden in der Literatur mehrere Modelle für die B7-Phase diskutiert. Das ursprüngliche Modell geht von einer smektischen Schichtstruktur mit einer helikalen Überstruktur aus. [101].

Ein neueres Modell geht von geneigten Molekülen in einer synklinen und ferroelektrischen Anordnung in den Schichten aus. Hierbei wird angenommen, dass die Ausrichtung der Dipolmomente nicht homogen ist, sondern im Sinne einer Spreizung verformt ist. Mit wel-

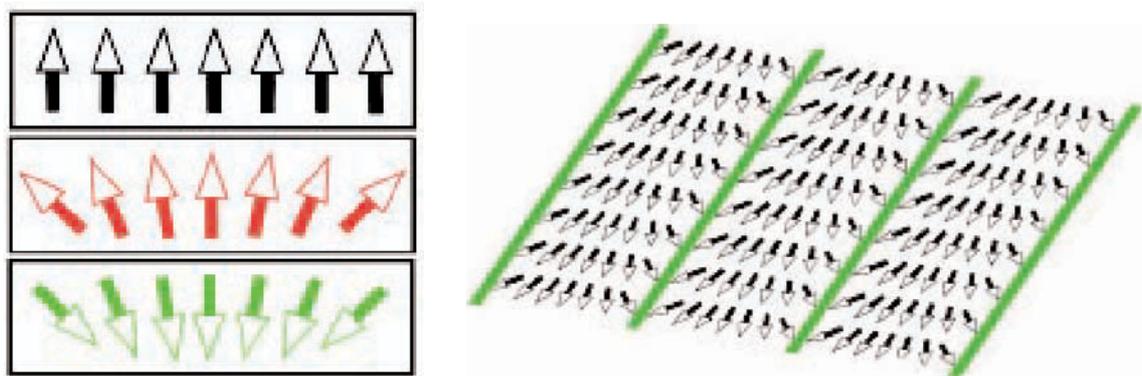


Abb. 3.34: Links: Prinzipielle Anordnung der Vektoren der Dipolmomente. Schwarz: Ohne Spreizung, rot: Konvexe Spreizung, grün: Konkave Spreizung. Rechts: Mehrere dieser Spreizungsbögen, die in den grünen Disklinationslinien zusammenstoßen [102].

chem Drehsinn diese Spreizung erfolgt, ob konvex oder konkav, lässt sich nicht sagen. Zwischen diesen Spreizungsbögen liegen Disklinationslinien [102].

Des Weiteren wird in der Literatur diskutiert, ob gleichzeitig eine lamellare und kolumnare Anordnung vorliegen könnte. Diese These stützt sich vor allem auf die beobachteten Texturen, welche Ähnlichkeit mit kolumnaren Phasen haben [100,103].

3.4.2 Untersuchungen mit Rastersondenverfahren an der B7-Phase

Bei der hier untersuchten Substanz handelt es sich um ein Homologes aus der Substanzklasse, an der zum ersten Mal die B7-Phase beobachtet wurde [101]. Die Strukturformel der hier untersuchten Substanz ist in Abbildung 3.35 wiedergegeben. Diese ist nach Literaturangaben synthetisiert worden [101]. Die Verbindung zeigt folgende Phasensequenz:



Es ist zu berücksichtigen, dass diese Substanz aufgrund der Imin-Strukturelemente zur Zersetzung neigt. Beim Abkühlen aus der isotropen Phase zeigt die Verbindung, wie in der Literatur beschrieben, eine Vielfalt an Texturen (Abb. 3.35). Bei einer schnellen Abkühlrate bilden sich spiralförmige Filamente aus. Diese wachsen unter Rotation in die isotropen Bereiche hinein. Daneben gibt es auch lanzettenartige Filamente, die nicht gewunden sind. Beim langsamen Abkühlen oder beim Tempern knapp unterhalb des Klärpunktes bilden sich runde oder ovale, teilweise ineinander gewundene Domänen (Developable Domains [100]). Nur diese Textur wird im Folgenden mit Hilfe des Nahfeldmikroskops und des Rasterkraft-

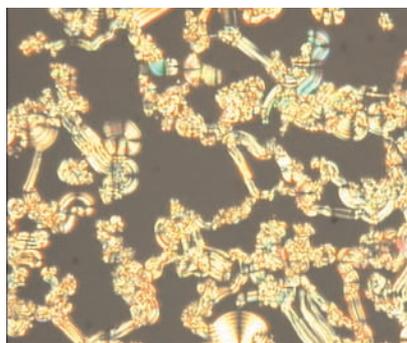
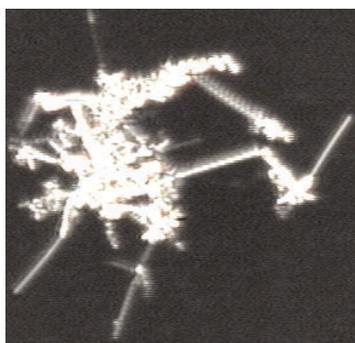
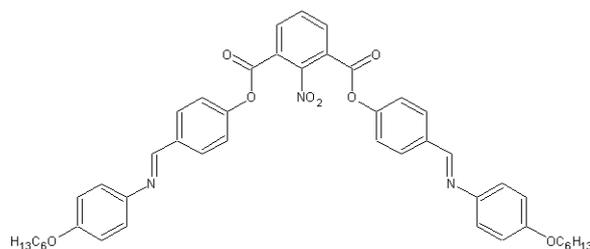


Abb. 3.35: Oben: Strukturformel der untersuchten Substanz.

Links unten: Polarisationsmikroskopische Aufnahme der B7-Phase beim schnellen Abkühlen (400fache Vergrößerung). Rechts unten: Polarisationsmikroskopische Aufnahme der B7-Phase beim langsamen Abkühlen (400fache Vergrößerung).

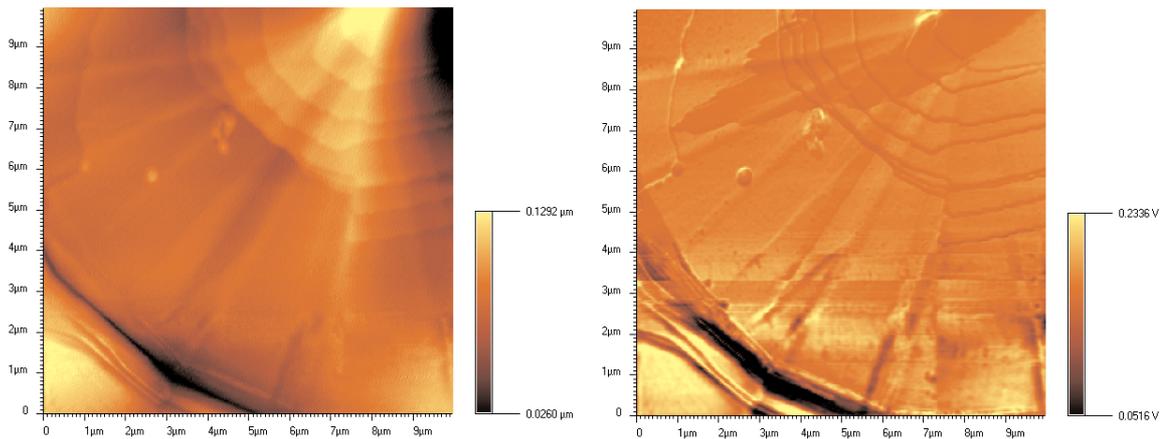


Abb. 3.36: Aufnahmen mit dem Rasterkraftmikroskop im Pulsed-Force-Modus an der B7-Phase. Links: Topographie. Rechts: Bild der Adhäsion, Kantenlänge jeweils $10\ \mu\text{m}$.

mikroskops untersucht. Bei den Untersuchungen im Nahfeldmikroskop (Modell Aurora) wird im Polarisationskontrast gearbeitet. Die Polarisations Ebene des eingestrahlten Lichtes ist gekreuzt zum Analysator vor dem Detektor.

Die Probenpräparation erfolgt in Glaszellen, da die Verbindung aufgrund der starken Entzerrungstendenzen keine stabilen dünnen Filme ausbildet. Nachdem sich durch langsames Abkühlen und Tempern die gewünschte Textur (Developable Domains) eingestellt hat, wird die Zelle in flüssigem Stickstoff gefroren und aufgebrochen. Hiernach wird die Probe noch einmal kurz in die Mesophase erhitzt und auf Raumtemperatur abgeschreckt. Alle Untersuchungen werden bei Raumtemperatur durchgeführt. Hier liegt die Substanz im kristallinen Zustand vor; es wird aber vermutet, dass dieser große Ähnlichkeit mit der flüssigkristallinen B7-Phase hat [104]. Ein Indiz hierfür ist, dass die Textur der Probe bei der Umwandlung in die kristalline Phase nahezu unverändert bleibt.

Da die B7-Phase keine fokal-konische Textur (Focal-Conics) ausbildet, wurde lange angezweifelt, ob überhaupt eine Schichtstruktur vorliegt. Mit dem Rasterkraftmikroskop im Pulsed-Force-Modus werden jedoch stufenförmige Erhebungen entdeckt. Diese sind in Abbildung 3.36 wiedergegeben. Die Stufen sind zwar besonders deutlich im Signal der Adhäsion

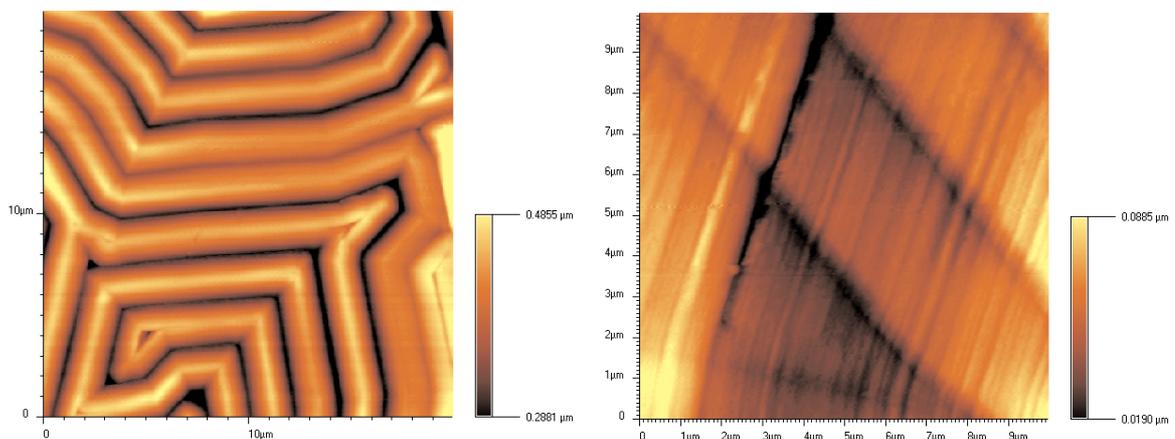


Abb. 3.37: Aufnahmen mit dem Rasterkraftmikroskop im Pulsed-Force-Modus an der B7-Phase. Links: Kantenlänge $20\ \mu\text{m}$. Rechts: Kantenlänge $10\ \mu\text{m}$.

zu sehen. Es ist jedoch unwahrscheinlich, dass es sich hierbei um einen Materialkontrast handelt. Die Stufen haben eine durchschnittliche Höhe von 7 nm. Diese entspricht ungefähr dem Doppelten des Abstandes der äußersten Punkte des Moleküls (3,5-3,7 nm). Die Moleküldimensionen sind mit dem Programm *ACD/3D* abgeschätzt. Dass nur Stufen von der doppelten Molekülbreite gefunden werden, kann ein Zufall sein oder in der Struktur der Phase begründet sein. Die Aufnahmen ähneln sehr stark rasterkraftmikroskopischen Aufnahmen an klassischen smektischen Phasen [74, 105], so dass mit großer Sicherheit davon ausgegangen werden kann, dass hier eine Schichtstruktur vorliegt. Ob sich diese Schichtstruktur im Volumen der Probe fortsetzt oder ob eine durch Rand- und Oberflächeneffekte eingetretene Umorientierung vorliegt, lässt sich nicht sagen.

Es werden auch noch andere Oberflächenstrukturen beobachtet. Ein Beispiel ist in Abbildung 3.37 rechts gezeigt. Diese Struktur weist eine Periodizität von 100 nm bis 300 nm mit einer Amplitude von ca. 5 nm auf. Hierbei variiert die Periodizität in dem oben genannten Bereich. Es wird aber auch eine größere Mikrometer-Struktur gefunden. Hier ist die

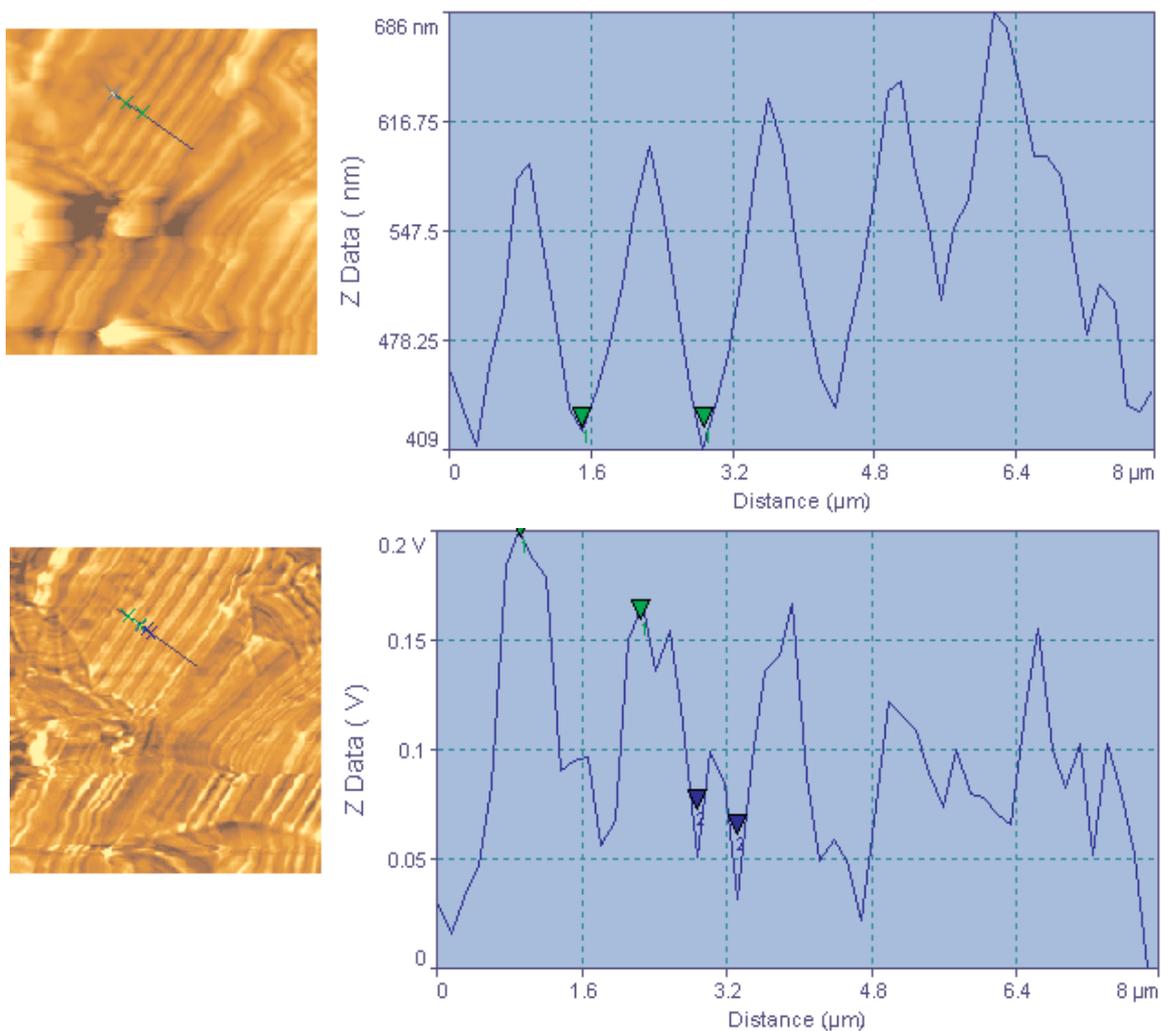


Abb. 3.38: Aufnahmen der B7-Phase mit dem optischen Nahfeldmikroskop. Oben: Topographie. Unten: Optisches Signal im Polarisationskontrast, Kantenlänge jeweils 25 μm. Rechts: Jeweils der entsprechende Schnitt durch die Aufnahme.

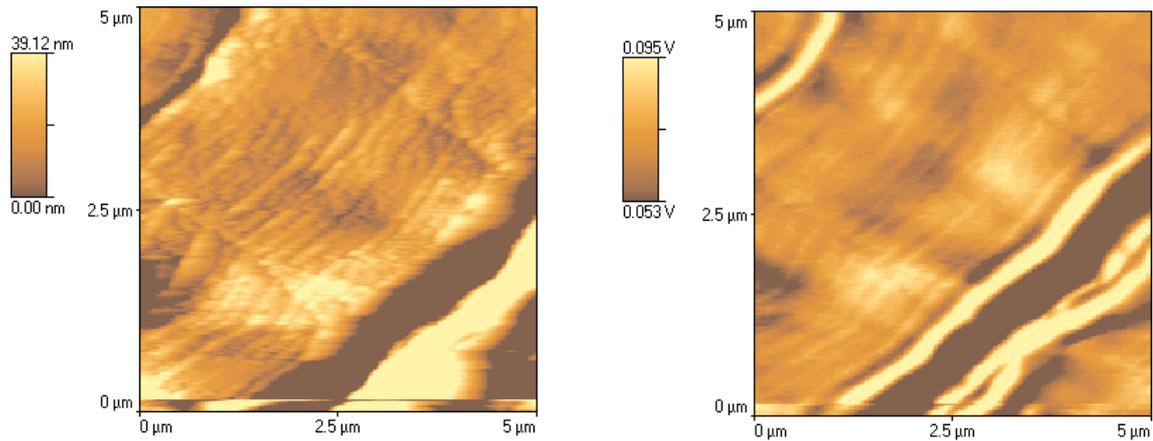


Abb. 3.39: Aufnahmen der B7-Phase mit dem optischen Nahfeldmikroskop.

Links: Topographie. Rechts: Optisches Signal im Polarisationskontrast, Kantenlänge jeweils 5 µm.

Periodizität ca. 2 µm mit einer Amplitude von 50 nm. Das Auftreten von Strukturen mit unterschiedlichen Gitterkonstanten ist schon bei früheren rasterkraftmikroskopischen Untersuchungen an der B7-Phase beobachtet worden [106, 107]. Die dort gefundenen Größenordnungen liegen im selben Bereich. Diese periodischen Strukturen wurden als Hinweis auf eine helikale Überstruktur gedeutet.

Die Untersuchungen im optischen Nahfeldmikroskop zeigen ähnliche periodische Strukturen wie die kraftmikroskopischen Bilder. Ein typisches Beispiel der Aufnahmen, die mit Hilfe des optischen Nahfeldmikroskops im Polarisationskontrast gemacht worden sind, zeigt Abbildung 3.38. Es sind dort die großen ovalen Bereiche zu beobachten, welche auch im Lichtmikroskop gesehen werden. In diesem Bereich liegt eine Modulation der Topographie mit einer Periodizität von 1,4 µm vor. Im Gegensatz zu den schon lange bekannten Oberflächenmodulationen in der cholesterischen Phase erfolgt hier die Modulation nicht weich und sinusförmig, sondern mit scharfen Ecken und dreiecksartig. Im optischen Signal werden diese Strukturen auch detektiert, jedoch sind hier die Periodizitäten mit ca. 240 nm kleiner als in der Topographie. Die Periodizität in der Topographie entspricht in diesem Fall ungefähr dem Dreifachen der optisch gemessenen Periodizität. Hierdurch lässt sich mit großer Sicherheit ausschließen, dass es sich im optischen Signal um ein Topographieartefakt handelt [108].

Dass zwischen gekreuzten Polarisatoren ein Vielfaches der auf alternativen Wegen gemessenen Periodizität beobachtet wird, ist auch von anderen Systemen bekannt [109]. Es könnte hierfür folgendes Verhalten von doppelbrechender Materie zwischen gekreuzten Polarisatoren verantwortlich sein. Für die Intensität I , welche vom Detektor nach dem Polarisator detektiert wird, gilt:

$$I = \frac{1}{2} I_0 \sin^2(2\varphi) \sin^2\left(\frac{1}{2}\delta\right) \quad (3.18)$$

Hierbei sind I_0 die linear polarisierte und von der Nahfeldsonde abgestrahlte Intensität, φ der

Azimutwinkel des Direktors und δ die effektive Verzögerung, gegeben durch Gleichung 3.8. Aus Gleichung 3.18 wird deutlich, dass es keinen monoton steigenden Zusammenhang zwischen der effektiven Verzögerung und der beobachteten Intensität gibt. Für eine Verzögerung von $\delta = n2\pi$ wird jeweils eine Intensität von Null erwartet. Zwischen einem Minimum und einem Maximum in der Topographie kann sich die effektive Verzögerung stetig und monoton ändern, jedoch wird dann im optischen Signal ein zusätzliches Minimum beobachtet, wenn δ den Wert $\pi/2$ überschreitet.

Im Nahfeldmikroskop werden auch Strukturen mit geringeren Periodizitäten (ca. 200 nm) beobachtet. Diese haben in der Topographie und im optischen Signal dieselbe Gitterkonstante. Der Kontrast im optischen Bild ist schwach. Diese kleineren Strukturen sind sowohl in Abbildung 3.38 als auch in 3.39 sichtbar.

Die Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen: Mit der Rasterkraftmikroskopie sind stufenförmige Terrassen gefunden worden, die auf eine Schichtstruktur hindeuten. Andererseits sind die beobachteten periodischen Strukturen ein Hinweis auf eine helikale Überstruktur. Diese periodischen Strukturen werden sowohl mit dem Rasterkraftmikroskop als auch mit dem optischen Nahfeldmikroskop gefunden. Da es Strukturen mit unterschiedlicher Periodizität gibt, eine im Mikrometer Bereich, die andere im Bereich von 200 nm, ist zu vermuten, dass verschiedene helikale Überstrukturen vorliegen. Dass es sich bei diesen periodischen Strukturen um die in [102] beschriebenen Spreizungsbögen handelt, ist unwahrscheinlich, da deren Periodizität (ca. 50 nm) geringer ist.

4. Morphologie von organischen Solarzellen

4.1 Einführung

Unter Photovoltaik wird die direkte Umwandlung von Licht in elektrischen Strom verstanden. Einer der zugrunde liegenden physikalischen Effekte wurde bereits 1839 von BECQUEREL beobachtet. Es ist bis heute jedoch noch nicht gelungen, kostengünstig und damit wettbewerbsfähig Strom aus Sonnenlicht zu produzieren, so dass sich die nicht subventionierte Anwendung auf Spezialgebiete wie z. B. in der Satellitentechnik beschränkt.

Die bisher in der Photovoltaik entwickelten Konzepte lassen sich nach zwei Gesichtspunkten ordnen: (1) physikalische Grundlagen oder (2) verwendete Materialklasse.

Bei der Einteilung nach dem physikalischen Wirkprinzip wird unterschieden zwischen Solarzellen, welche auf einer Heterojunction bzw. einem pn-Übergang (von BECQUEREL beobachtet) basieren [110], oder anderen Konzepten, wie zum Beispiel die farbstoffsensibilisierte nanokristalline Solarzelle (GRÄTZEL-Zelle) [111]. Wenn nach verwendetem Material unterschieden wird, so ist eine Einteilung in organische oder anorganischen Solarzellen möglich.

Die hier untersuchten Solarzellen gehören zu den organischen Heterojunction Zellen und haben ihr Marktpotenzial im Bereich kostengünstiger Massenware. Für diese Bauteile gibt es prinzipiell drei Realisierungsmöglichkeiten. Die einfachste ist die Einschichtzelle. Hierbei befindet sich der organische Halbleiter zwischen zwei Elektroden (z. B. ITO und Aluminium) mit unterschiedlichen Austrittsarbeiten. Dieses führt zu einer ausgeprägten Diodencharakteristik, so kann sogar der Betrieb als Photodiode möglich sein. Dies setzt voraus,

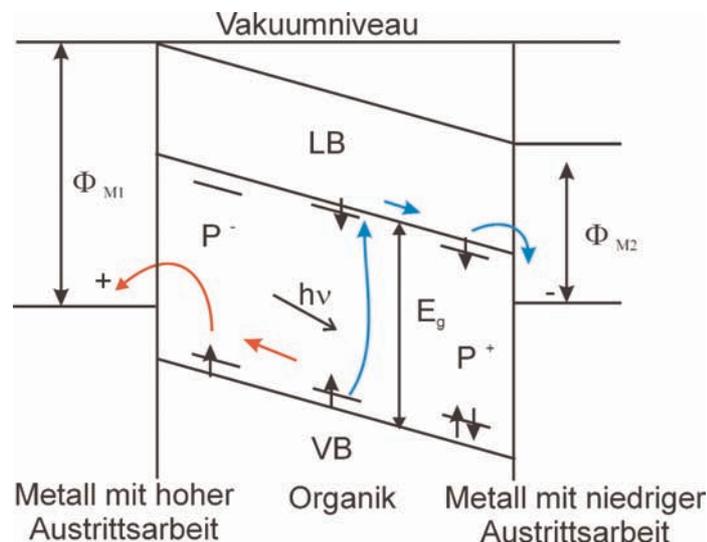


Abb. 4.1: Energieniveaus in einer Einschichtsolarzelle unter Kurzschlußbedingungen nach [112]. Rote Pfeile: Wanderung der Loch-Ladungsträger. Blaue Pfeile: Wanderung der Elektronen. Mögliche Grenzschichten zwischen Metall und Halbleiter werden nicht berücksichtigt.

dass die Generation von Ladungsträgern durch Licht möglich ist. Um ein solches Bauteil als Solarzelle nutzen zu können, muss die Differenz der Austrittsarbeiten der Elektrodenmaterialien größer sein als die Coulombanziehung (ungefähr 100 meV) der photogenerierten Exzitonen. Diese werden dann durch das externe Feld der Elektroden separiert. Ist dies nicht der Fall, so tritt keine Ladungsträgerseparation auf und das Exziton relaxiert über Photolumineszenz oder nichtstrahlende Zerfallswege. Die maximal mögliche Photospannung ist primär durch die Differenz der Austrittsarbeiten bestimmt. Bei der am häufigsten verwendeten Elektrodenkombination, ITO und Aluminium, ist die Differenz zu gering, um ein effizient arbeitendes photovoltaisches Element zu realisieren. Fast alle organischen Halbleitermaterialien zeigen nur für eine Ladungsträgerspezies, entweder Elektronen oder „Löcher“, eine hohe Ladungsträgermobilität. Daher ist in einer Einschichtzelle der maximale Stromfluss durch die Mobilität der Minoritätsladungsträger begrenzt.

Der nächst komplexere Aufbau ist die Zweischicht-Solarzelle (Abb. 4.2). Diese bestehen aus einem n-leitenden (Elektronen-Akzeptor) und einem p-leitenden (Elektron-Donator) Material zwischen zwei Elektroden. So können die mittels Licht erzeugten Exzitonen durch das intrinsische elektrische Feld an der Grenzfläche der beiden Materialien getrennt werden. Für die Effizienz ist es wichtig, dass die Elektronenübertragung schneller ist als alle Konkurrenzprozesse wie z. B. Photolumineszenz. Die maximal mögliche Spannung ist in erster Näherung bei einem solchen Aufbau unabhängig von der Austrittsarbeit der Elektroden, es können sogar identische Materialien für Anode und Kathode verwendet werden. Auch zeigt diese Konfiguration eine sehr ausgeprägte Diodencharakteristik. Jedoch ist die Ladungstrennung auf die Grenzschicht zwischen den organischen Halbleitern beschränkt. Bedingt durch die endliche Lichtabsorption der Materialien ist es technisch nicht zu realisieren, dass alles Licht in der Grenzschicht absorbiert wird. Eine wichtige Kenngröße in diesem Zusammenhang ist daher die Exzitonendiffusionslänge. Diese ist ein Maß dafür, wie weit sich ein Exziton während seiner Lebensdauer bewegen kann.

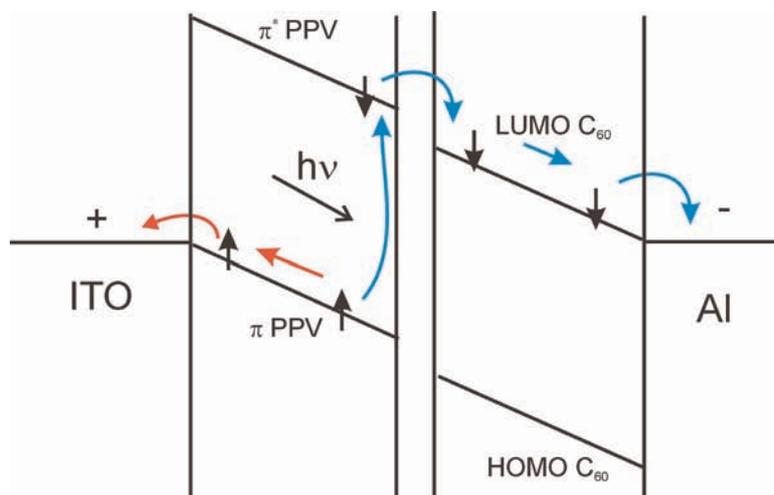


Abb. 4.2: Funktionsweise einer Zweischicht-Sandwich-Zelle auf Basis von MDMO-PPV und C_{60} , nach [112]. Rote Pfeile: Wanderung der Loch-Ladungsträger. Blaue Pfeile: Wanderung der Elektronen. Mögliche Grenzschichten zwischen Metall und Halbleiter werden nicht berücksichtigt.

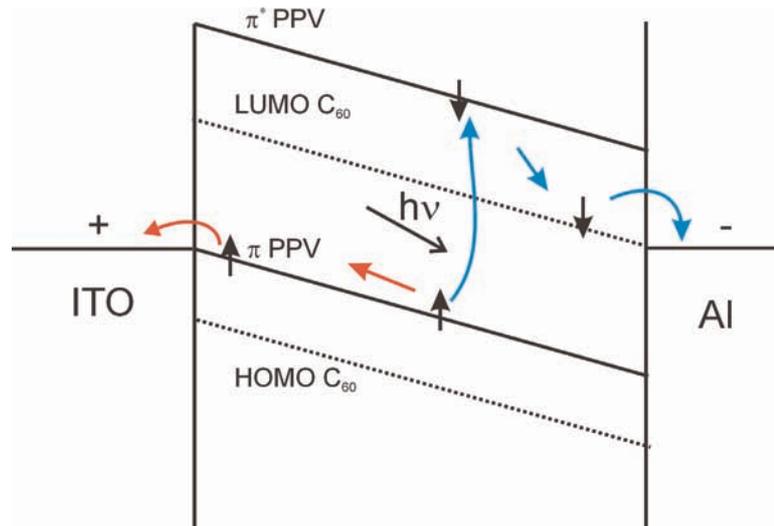


Abb. 4.3: Funktionsweise einer Bulk-Heterojunction Zelle auf Basis von MDMO-PPV und C_{60} , nach [112]. Rote Pfeile: Wanderung der Loch-Ladungsträger. Blaue Pfeile: Wanderung der Elektronen.. Mögliche Grenzschichten zwischen Metall und Halbleiter werden nicht berücksichtigt.

Solche Zweischicht-Solarzellen können ebenfalls auf Basis von anorganischen Halbleitern realisiert werden. Unter anderem werden Solarzellen auf der Basis von Cadmiumsulfid und Cadmiumtellurid seit kurzem in industriellem Umfang produziert [113].

Eine Steigerung der Effizienz um ungefähr eine Größenordnung im Vergleich zu Zweischicht-Zellen wird erreicht, wenn der Elektronendonator und der Akzeptor als interpenetrierendes Netzwerk, mit einer um ein Vielfaches größeren Kontaktfläche, zwischen die Elektroden gebracht wird. Dieses wird als Bulk-Heterojunction bezeichnet. Technisch wird dies meistens durch gemeinsames Aufschleudern der beiden Materialien aus einem geeigneten Lösungsmittel erreicht. Das so entstehende Netzwerk beeinflusst entscheidend die Leistungsfähigkeit der Solarzelle. Es wird zum einen ein möglichst innig ineinander verwobenes Netzwerk angestrebt, um die Kontaktfläche zu maximieren. Zum anderen müssen noch genügend große und verbundene Bereiche des jeweiligen organischen Halbleiters vorhanden sein, um einen effizienten Ladungsträgertransport zu gewährleisten. Somit ist die Morphologie von entscheidender Bedeutung für die Leistungsfähigkeit. Die Rastersondenmikroskopie eignet sich gut, um Aussagen über die Morphologie der Solarzellen treffen zu können, insbesondere die optische Nahfeldmikroskopie. Mit ihr ist neben der Aufklärung der mesoskopischen Struktur auch die Identifizierung der einzelnen Komponenten über das Fluoreszenzlicht möglich.

In der Praxis ist der Aufbau einer Solarzelle noch komplexer, da zusätzliche Schichten eingebaut werden, wie z. B. Lithiumfluorid, welches die Ladungsträgerinjektion zwischen Aluminium und organischem Halbleiter verbessert.

4.2 Voruntersuchungen

4.2.1 Dünne Filme aus MDMO-PPV

Eine in Solarzellen verwendete und hier untersuchte Substanz ist Poly[2-methoxy,5-(3',7'-dimethyl-octyloxy)-p-phenylen-vinyl], MDMO-PPV. Hierbei handelt es sich um ein Derivat des p-Polyphenylen-vinyl, bei dem die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln durch Einführen von Seitenketten drastisch erhöht worden ist. Somit ist das direkte Aufschleudern von dünnen Filmen möglich. Dieser überwiegend lochleitende organische Halbleiter ist aufgrund seiner guten und robusten Materialeigenschaften auch beim Bau von organischen Leuchtdioden weit verbreitet. Das rote Polymer hat sein Absorptionsmaximum bei 504 nm und zeigt eine starke Fluoreszenz mit einem Maximum bei 566 nm.

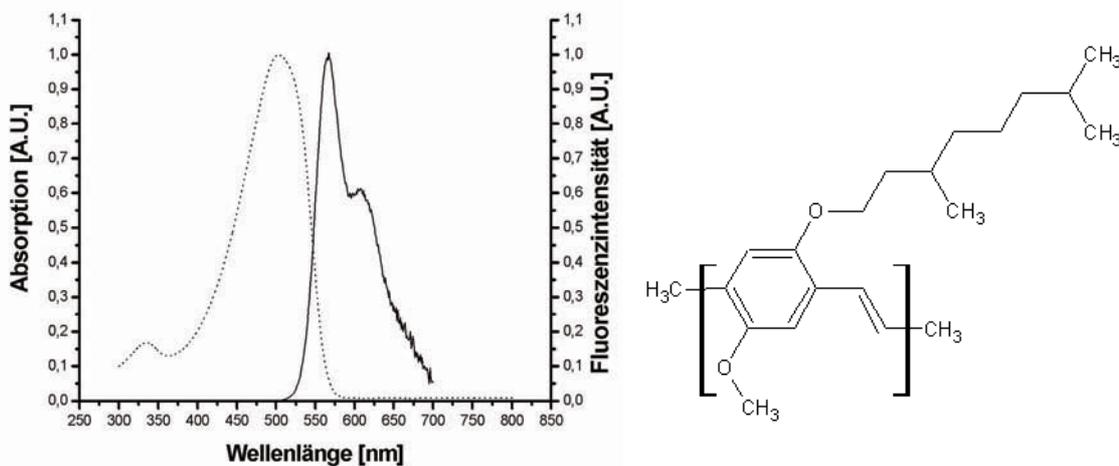


Abb. 4.4: Rechts: Absorptionsspektrum (gepunktet) und Fluoreszenzspektrum (gestrichelt) von MDMO-PPV. Links: Strukturformel von MDMO-PPV.

Für die Voruntersuchungen wird reines MDMO-PPV aus Toluol auf ein gereinigtes Deckgläschen aufgeschleudert (0,5 Gew.% und 1000 U/min). Makroskopisch erscheinen die Filme optisch homogen. Mit Hilfe des optischen Nahfeldmikroskopes werden die Filme auf mikroskopischer Ebene untersucht. Da bei den folgenden Untersuchungen der Mischungen mit Fluoreszenzkontrast gearbeitet wird, wird dieses auch hier als Kontrastverfahren genutzt. Die Anregung erfolgt mit einem Argon-Ionen Laser bei 488 nm. Um das Anregungslicht auszublenden, wird vor der Avalanche-Photodiode ein Langpassfilter (OG 515 Schott) eingesetzt. Die Untersuchungen erfolgen alle mit dem AURORA Nahfeldmikroskop unter Verwendung von gezogenen und beschichteten Glasfaserspitzen mit Scherkraft-basierter Abstandsregelung.

Aus den Topographiebildern ist ersichtlich, dass durch das Aufschleudern eine homogene und relativ glatte Oberfläche entstanden ist. Die Oberflächenrauigkeit beträgt 10,2 nm RMS. Dies stimmt mit den Ergebnissen aus eigenen rasterkraftmikroskopischen Untersuchungen überein. Im Bild des Fluoreszenzsignals zeigt sich ebenfalls ein homogenes Bild.

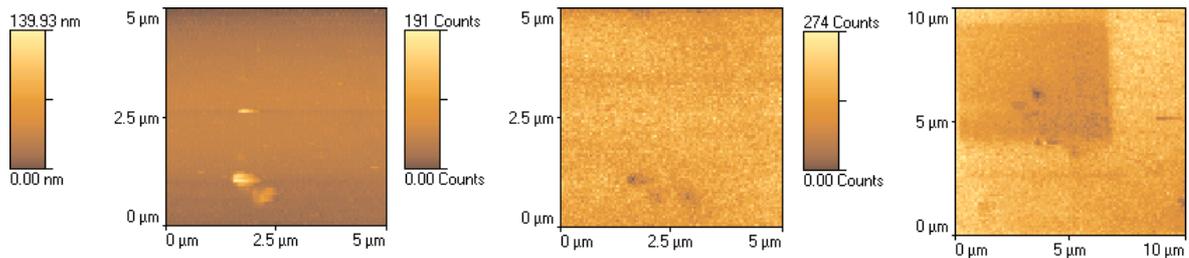


Abb. 4.5: Aufnahmen eines MDMO-PPV Filmes. Links: Topographie. Bei den Partikeln links unten handelt es sich um Staub. Mitte: Dazu gehöriges Fluoreszenzsignal. Rechts: Fluoreszenzsignal einer späteren Aufnahme mit ausgebleichtem Bereich (o. l.).

Hieraus ist zu schließen, dass der Film sowohl optisch als auch strukturell einheitlich ist. Vor allem kann ausgeschlossen werden, dass das MDMO-PPV örtlich mit Fremdstoffen verunreinigt ist, welche die Fluoreszenz auslösen (engl.: quenching). Weitere Untersuchungen mit polarisiertem Anregungslicht und einem Analysator im Detektionsstrahlengang zeigen, dass es keine Anisotropie des Fluoreszenzlichtes gibt. Es gibt keine lokal einheitlich ausgerichteten Domänen. Die Intensität des Fluoreszenzlichtes von MDMO-PPV im Nahfeldmikroskop liegt in derselben Größenordnung, wie die von klassischen Fluoreszenzfarbstoffen z. B. Rhodamin 6G oder Perylenderivaten. Im Gegensatz zu den gerade genannten Farbstoffen zeigt MDMO-PPV eine Tendenz zum Photoausbleichen. Dies ist in Abbildung 4.5 zu erkennen. Das dunklere Quadrat ist der Bereich einer davor liegenden Aufnahme mit kleinerem Scanbereich. Die Abnahme der Fluoreszenzintensität beträgt 19 %. Die Neigung zum Photoausbleichen und damit die Gefahr des Auftretens von Artefakten wird bei den Aufnahmen der Mischungen berücksichtigt.

4.2.2 Mischungen MDMO-PPV und PMMA

Ob die Identifizierung von MDMO-PPV in heterogenen mesoskopischen Strukturen mittels der Nahfeldmikroskopie prinzipiell möglich ist, soll an einem einfachen Modellsystem untersucht werden. Dazu wird ein Polymerblend aus Polymethylmethacrylat (PMMA) und

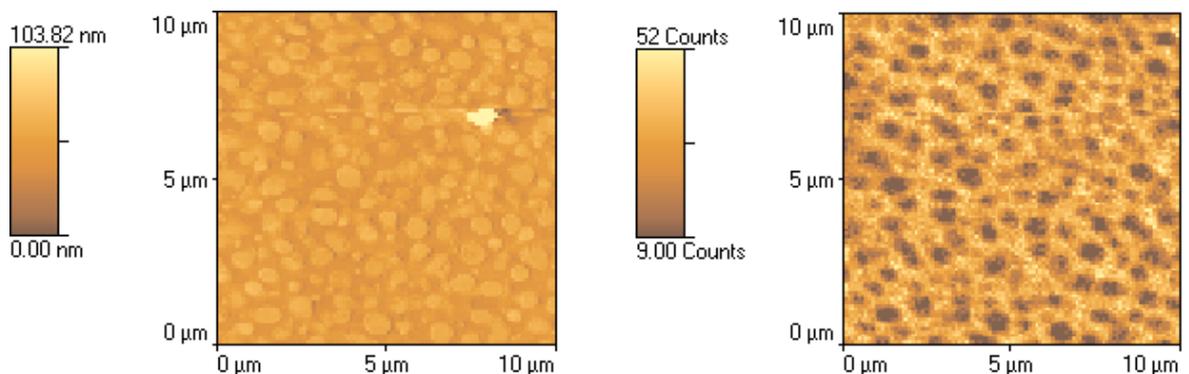


Abb. 4.6: Nahfeldmikroskopische Aufnahme eines heterogenen Films aus MDMO-PPV und PMMA. Links: Topographie. Rechts: Fluoreszenzsignal.

MDMO-PPV verwendet. Da die beiden Polymere nicht miteinander mischbar sind, tritt beim Aufschleudern eine Phasenseparation ein.

Untersucht wird eine Lösung mit 0,5 Gew.% PMMA (Aldrich, niedermolekular) und 0,5 Gew.% MDMO-PPV (Covion), aufgeschleudert aus Toluol auf ein Deckgläschen bei 1000 U/min. Makroskopisch ergibt sich ein einheitlicher roter Film. Diese Proben werden im Nahfeldmikroskop mit Fluoreszenzkontrast untersucht. Die Anregung erfolgt bei 488 nm und dieses Anregungslicht wird mit einem Langpassfilter (OG 515 Schott) vor dem Detektor ausgeblendet, so dass nur das Fluoreszenzlicht des MDMO-PPV detektiert wird.

Wie in Abbildung 4.6 zu erkennen ist, bildet sich ein heterogenes Netzwerk aus. Die Erhebungen haben einen Durchmesser zwischen 150 nm und 500 nm mit einem Höhenunterschied von ungefähr 5 nm. Die zusammenhängenden tieferliegenden Domänen zeigen im Fluoreszenzbild ein starkes Signal. Sie bestehen aus MDMO-PPV. Die Intensität des Fluoreszenzsignals liegt in derselben Größenordnung wie bei reinen MDMO-PPV Filmen. Somit ist anzunehmen, dass kein Elektronentransfer zwischen den beiden Polymeren und damit keine Auslöschung der Fluoreszenz stattfindet. Untersuchungen mit polarisiertem Anregungslicht zeigen, dass die Domänen des MDMO-PPV isotrop sind.

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass es mit Hilfe des Nahfeldmikroskopes möglich ist, MDMO-PPV eindeutig in einer heterogenen inerten Matrix zu identifizieren.

4.3 Solarzellen aus MDMO-PPV und PCBM

4.3.1 Präparation aus Toluol als Lösungsmittel

Das organische Solarzellen-System, welches auf einer Bulk-Heterojunction von MDMO-PPV und dem Fullerenderivat 6,6-Phenyl C₆₁-buttersäuremethylester (PCBM) basiert, zeigt eine Effizienz, die zurzeit im Bereich der größten Effizienzwerte aller organischen Dünnschicht solarzellen liegt [114,112]. Mit Hilfe von Rastersondenverfahren soll die Morphologie der aktiven organischen Schicht dieses Systems untersucht werden.

Zur Probenpräparation wird eine Lösung von MDMO-PPV (0,5 Gew.%) und PCBM

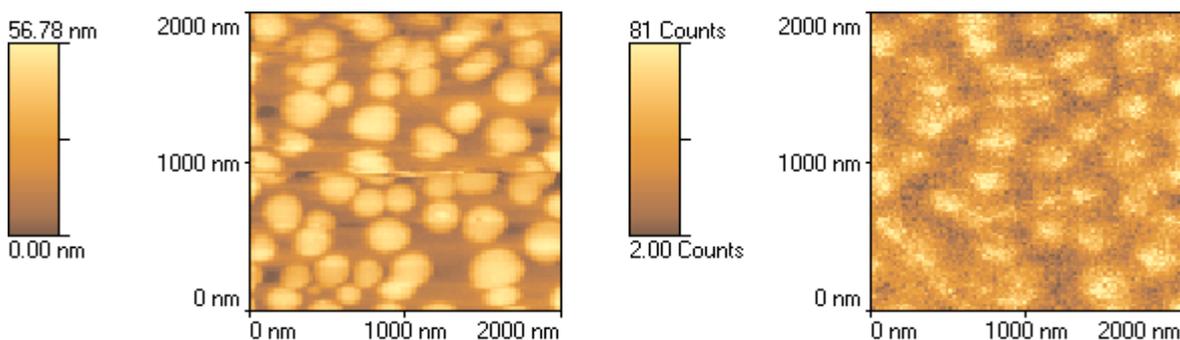


Abb. 4.7: Nahfeldmikroskopische Aufnahme eines heterogenen Films aus MDMO-PPV und PCBM.

Links: Topographie. Rechts: Fluoreszenzsignal.

(2 Gew.%) in Toluol auf ein sauberes Deckgläschen aufgeschleudert (1000 U/min). Die Schichtdicke der so entstandenen Filme beträgt ungefähr 80 nm. Bei Untersuchungen im Nahfeldmikroskop mit Fluoreszenzkontrast wird das heterogene Netzwerk dieses Solarzellensystems sichtbar. Es ist aus erhöhten runden Bereichen mit einem Durchmesser zwischen 150 nm und 500 nm aufgebaut. Diese Inseln sind 5 nm höher als die sie umgebende, ebene Fläche. Neben diesen topographischen Informationen erlaubt die Nahfeldmikroskopie auch die Korrelation zwischen Topographie und chemischer Zusammensetzung. Im Fluoreszenzsignal ist ebenfalls die Inselstruktur zu erkennen. Die Inseln erscheinen als Bereiche mit einer hohen Fluoreszenz. Da der Absorptionskoeffizient bei 488 nm von MDMO-PPV um zwei Größenordnungen größer ist als der von PCBM [115], ist zu vermuten, dass das Fluoreszenzsignal zu einem Gebiet mit einem hohen Anteil an MDMO-PPV gehört, und die Inseln somit zum überwiegenden Teil aus MDMO-PPV bestehen, während es sich bei den tieferliegenden Bereichen um PCBM handelt. Andererseits zeigen spektral aufgelöste Messung der Photolumineszenz im Fernfeld an diesem System von HOPPE, dass nur noch die schwache Lumineszenz des PCBM beobachtet wird [116]. Sollte das im Nahfeldmikroskop detektierte Lumineszenzsignal auch vom PCBM stammen, wäre der Aufbau der Struktur invers. Von HOPPE wird vermutet, dass die Inseln aus PCBM bestehen, welche in eine homogene Mischung aus PCBM und MDMO-PPV eingebettet sind. Diese These wird durch Aufnahmen mit der Transmissionselektronenmikroskopie unterstützt [117]. Endgültig lässt sich diese Frage jedoch nur durch eine spektralaufgelöste Detektion der mit dem Nahfeldmikroskops angeregten Photolumineszenz beantworten. Dieses ist mit der vorhandenen Ausstattung nicht möglich.

Unter der Annahme einer vollständigen Phasenseparation der beiden Komponenten, könnte aus den Unterschieden der Größe der Domänen im Topographiebild und im Fluoreszenzsignal die Exzitonendiffusionslänge bestimmen werden. Die Exzitonen, welche in der Nähe der Grenzfläche angeregt werden, diffundieren zu dieser und zerfallen dort strahlungslos durch Elektronentransfer. Der Unterschied zwischen der Größe der Inseln im Topographiebild und der Größe der Inseln im Fluoreszenzbild ist aber kleiner als das räumliche Auflösungsvermögen des Nahfeldmikroskopes. Es lässt sich nur feststellen, dass die Grenzschicht, in der die Fluoreszenzauslöschung stattfindet, kleiner als 100 nm ist.

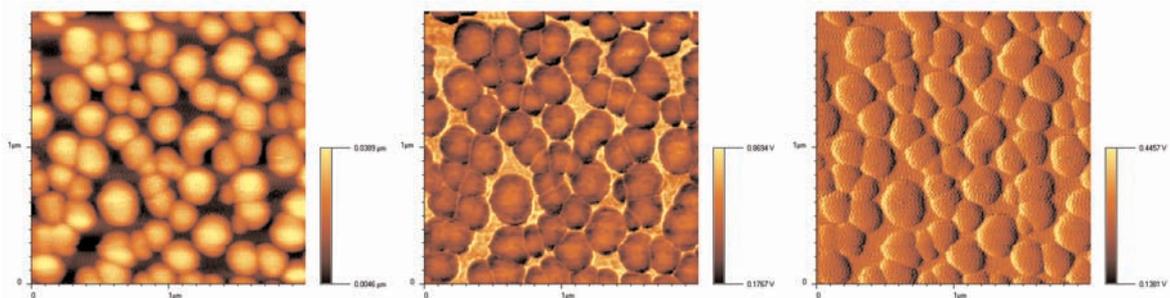


Abb. 4.8: Rasterkraftmikroskopische Aufnahme im Pulsed-Force-Modus einer Schicht MDMO-PPV und PCBM aus Toluol aufgeschleudert. Links: Topographie. Mitte: Adhäsionssignal. Rechts: Steifigkeit. Kantenlänge jeweils: 2 µm.

Im Gegensatz zu den Gemischen, welche PMMA und MDMO-PPV enthalten, ist bei den Mischungen mit PCBM die gesamte Fluoreszenzintensität bedeutend niedriger. Dieses bestätigt die Tatsache, dass Fullerene und seine Derivate sehr effiziente Elektronenakzeptoren sind, welche die Fluoreszenz auslöschen. Die Geschwindigkeit dieses Elektronenübergangs ist um ein vielfaches schneller als alle anderen strahlenden oder nicht strahlenden Prozesse [118].

Weitere Untersuchungen mit Hilfe des Rasterkraftmikroskops (Pulsed-Force Modus, Cantilever: Nanosensors 75 kHz) bestätigen die heterogene Inselstruktur (Abb. 4.8). Es werden neben der Topographie simultan die lokale Steifigkeit und Adhäsion aufgezeichnet. Im Bild der lokalen Steifigkeit ist nur ein schwacher Kontrast zwischen den einzelnen Bereichen zu erkennen. Dieses ist ein Topographieartefakt. Da sich der Cantilever von links nach rechts bewegt, ist am linken Rand der Inseln das IST-Signal des Reglers höher als der SOLL-Wert, somit ergibt sich hier ein stärkerer Andruck auf die Probe und damit ein höheres Steifigkeitssignal. Der starke Kontrast im Bild der Adhäsion ist jedoch eindeutig durch das Material bedingt. Hier ist wieder sehr gut die heterogene Struktur zu erkennen. Bereiche mit niedriger Adhäsion gehören zu den erhöhten Bereichen in der Topographie (Inseln). Unter Zuhilfenahme der Ergebnisse der Nahfeldmessungen lässt sich das Fluoreszenzsignal mit dem Adhäsionssignal korrelieren. Ein niedriges Adhäsionssignal korreliert mit einer Erhebung, diese ist mit einem hohen Fluoreszenzsignal im Nahfeldmikroskop verbunden. Analog hierzu ist ein hohes Adhäsionssignal mit einem Bereich geringer Fluoreszenz korreliert. Auf makroskopischer Ebene handelt es sich bei MDMO-PPV um ein klebriges Polymer und bei PCBM um ein kristallines Pulver. Sollte sich dieses in der lokalen Adhäsion widerspiegeln, wäre dieses ein weiteres Indiz dafür, dass die Inseln aus PCBM bestehen.

Durch die Kombination der Nahfeldmikroskopie und der Pulsed-Force-Technik des Kraftmikroskops ist es nun möglich, bei weiteren Messungen die hohe Ortsauflösung des AFM zu nutzen und trotzdem die Informationen aus dem Fluoreszenzsignal weiter zu verwenden.

4.3.2 Präparation aus Chlorbenzol als Lösungsmittel

Die höchste Effizienz zeigt das System MDMO-PPV und PCBM, wenn es aus einer Lösung in Chlorbenzol aufgeschleudert wird [119]. Die aus Chlorbenzol aufgeschleuderten Proben werden unter identischen Bedingungen präpariert (0,5 Gew.% MDMO-PPV, 2 Gew.% PCBM, 1000 U/Min) und im Pulsed-Force Modus mit dem Rasterkraftmikroskop untersucht. Hierbei stellt sich heraus, dass ebenfalls ein heterogenes Netzwerk vorliegt. Jedoch sind die Inseln hier geringfügig kleiner, zeigen weniger scharfe Abgrenzungen und weisen eine engere Größenverteilung auf. Der durchschnittliche Durchmesser beträgt 190 nm und die Höhendifferenz 4 nm. Der Hauptunterschied zu den aus Toluol hergestellten Proben ist jedoch, dass es keine großflächigen ebenen Bereiche um die Inseln herum gibt. Vielmehr scheinen diese von anderen, in tieferen Schichten liegenden Inseln, umgeben zu sein.

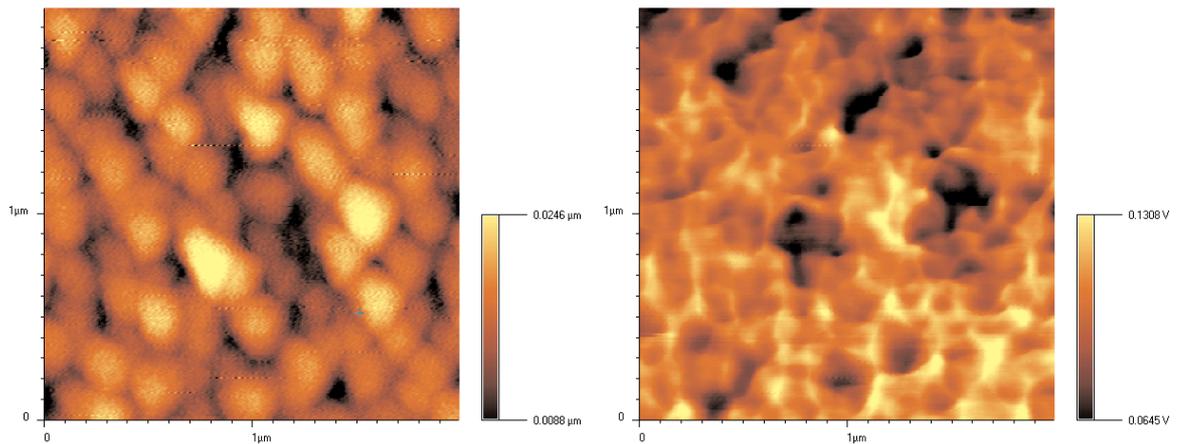


Abb. 4.9: Aufnahme mit dem Rasterkraftmikroskop einer Mischung von MDMO-PPV und PCBM aufgeschleudert aus Chlorbenzol. Links: Topographie. Rechts: Adhäsionssignal. Kantenlänge jeweils: 2 μm .

Obwohl es sich bei der Kraftmikroskopie um eine oberflächenabtastende Technik handelt, lässt sich der dreidimensionale Aufbau der Probe erahnen. Dies gilt vor allem für das Bild des Adhäsionssignals. Es ist nicht auszuschließen, dass sogar ein bikontinuierliches Netzwerk vorliegt und keine isolierten Bereiche von MDMO-PPV und PCBM.

Auch bei den Proben, die aus Chlorbenzol aufgeschleudert wurden, korreliert wieder eine Erhebung in der Topographie mit einem kleinen Adhäsionssignal. Die weniger klare Abgrenzung der Bereiche im Adhäsionssignal deutet auf eine dickere Grenzschicht hin. Im Nahfeldmikroskop mit Fluoreszenzkontrast ist es nicht möglich, diese Struktur abzubilden. Dieses spricht für den engeren dreidimensionalen Aufbau, so dass es durch Fluoreszenzlicht aus tiefer liegenden Schichten zu einem räumlich homogen verteilten Fluoreszenzsignal kommt.

Die höhere Effizienz beim Aufschleudern aus Chlorbenzol lässt sich mit der veränderten Morphologie erklären. Durch die feinere Struktur und damit größere Grenzfläche zwischen Elektronenakzeptor und -donator, ist eine vermehrte Trennung der photogenerierten Exzitationen möglich.

Da bekannt ist, dass die Morphologie von dünnen Schichten in starkem Ausmaß vom Substrat abhängt, werden zur Kontrolle die vorhergehenden Experimente auf ITO und Baytron P wiederholt. Das Polymer Baytron P wird auch beim Bau von Solarzellen benutzt. Es zeigen sich bei beiden Substraten keine signifikanten Abweichungen zu den Messergebnissen, welche auf Glas erhalten werden.

4.4 Solarzellen aus MDMO-PPV und PCBDMO

4.4.1 Präparation aus Toluol als Lösungsmittel

Um die Durchmischung des Elektronenakzeptors und -donators noch weiter zu steigern, wurde im Arbeitskreis von Prof. J. C. HUMMELEN ein weiteres C_{60} Derivat, 6,6-Phenyl C_{61} -buttersäure(3',7'-dimethyl-octyl)ester (PCBDMO), synthetisiert. Die Seitenkette ist identisch mit der des MDMO-PPV, hierdurch wird eine bessere Löslichkeit der Komponenten ineinander angestrebt.

Um die Ergebnisse direkt mit dem System PCBM und MDMO-PPV vergleichen zu können, werden die Proben unter identischen Bedingungen präpariert (0,5 Gew.% MDMO-PPV, 2 Gew.% PCBDMO, aufgeschleudert bei 1000 U/min auf ein Glassubstrat).

Bei den aus Toluol hergestellten Proben ergibt sich eine sehr ebene Oberfläche. Die einzelnen Erhebungen gehen fast im Rauschen des Gerätes unter. Die Probe besteht wieder aus einzelnen Inseln, die nur eine Höhe von 1-2 nm haben mit einer lateralen Ausdehnung von 40 nm bis 120 nm. Optisch läßt sich die Struktur mit dem Nahfeldmikroskop nicht abbilden. Dieses läßt sich bei den vorliegenden Dimensionen auch nicht erwarten, da sie im Grenzbereich der Auflösung des Nahfeldmikroskops liegen.

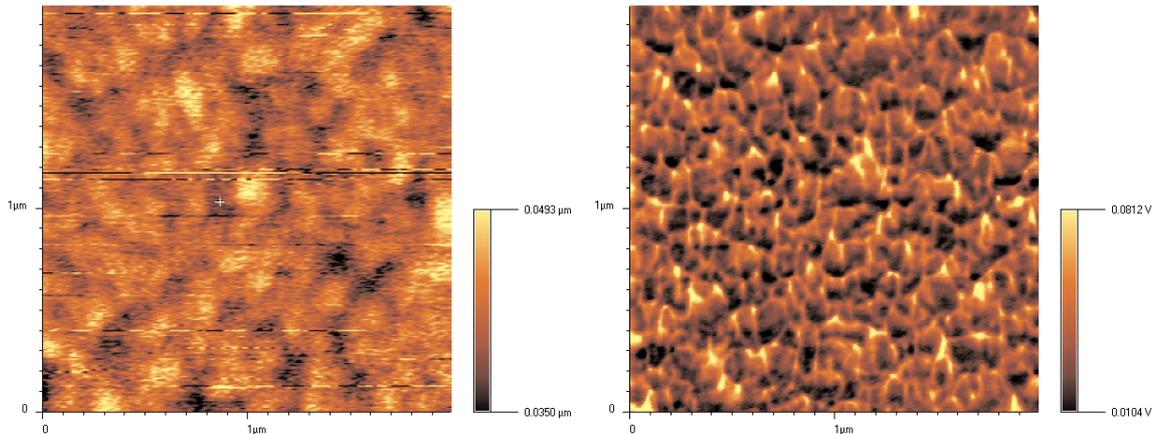


Abb. 4.10: Aufnahme im Pulsed-Force-Modus einer Mischung von MDMO-PPV und PCBDMO aufgeschleudert aus Toluol. Links: Topographie. Rechts: Adhäsionssignal. Kantenlänge jeweils: 2 μm.

4.4.2 Präparation aus Chlorbenzol als Lösungsmittel

Eine andere Morphologie ergibt sich bei der Präparation aus Chlorbenzol unter analogen Bedingungen (0,5 Gew.% MDMO-PPV, 2 Gew.% PCBDMO, 1000 U/min). Hier sind in der Topographie Inseln mit einem Durchmesser von bis zu 170 nm und einer Höhe von 7 nm zu erkennen. Die Bereiche zwischen den Inseln erscheinen im Topographiebild eben. Aus dem Adhäsionssignal ist ersichtlich, dass dieser Bereich jedoch chemisch nicht einheitlich aufgebaut ist, sondern aus zwei Phasen (Fullerenderivat und Polymer) besteht. Die Domänengröße beträgt hier ca. 15 nm. Es gibt somit zwei verschiedene Größenklassen von Insel-Domänen, zum einen die großen mit einem Durchmesser von 70 nm bis 170 nm und zum anderen die kleineren mit einem Durchmesser um 15 nm. Bei beiden Systemen (Toluol bzw. Chlorbenzol als Lösungsmittel) lässt sich mit dem Nahfeldmikroskop optisch keine Struktur erkennen, was zum einen auf die kleinere Strukturgröße zurückzuführen ist, zum anderen auf die Dotierung des MDMO-PPV mit PCBDMO und der damit verbundenen Auslöschung der Fluoreszenz.

Eine Korrelation der Morphologie mit der Effizienz der Solarzellen zeigt, dass die Effizienz der Zellen mit PCBDMO unter denen liegt, welche PCBM als Elektronenakzeptor enthalten [120], obwohl im Falle des PCBDMO die resultierenden Domänen im Netzwerk bedeutend kleiner sind, und so die Kontaktfläche erheblich vergrößert ist. Dieses lässt sich damit erklären, dass ein kleiner segregiertes Netzwerk zwar eine größere Kontaktfläche ergibt und damit eine effizientere Ladungsträgerseparation, jedoch ist durch ein zerstückeltes und verwinkeltes Netzwerk der anschließende Ladungsträgertransport erschwert.

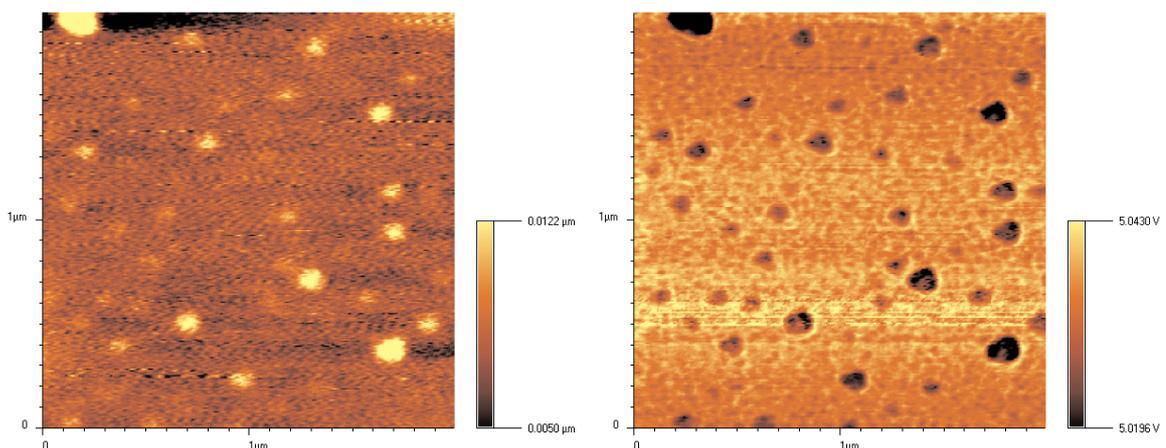


Abb. 4.11: Rasterkraftmikroskopische Aufnahme einer Mischung von MDMO-PPV und PCBDMO aufgeschleudert aus Chlorbenzol. Links: Topographie. Rechts: Adhäsionssignal. Kantenlänge jeweils: 2 µm.

4.5 Bestimmung der Exzitonendiffusionslänge in MDMO-PPV

Aus den vorhergehenden Nahfeldexperimenten ist die Exzitonendiffusionslänge nicht zu bestimmen. Um diese dennoch zu ermitteln, werden ebene Zweischicht-Strukturen aus MDMO-PPV und C_{60} hergestellt, bei denen beide Schichtdicken unabhängig von einander variiert werden. In diesen Systemen gibt es nur noch eine charakteristische Strukturgröße, die Schichtdicke. In Abhängigkeit von dieser wird die Fluoreszenz gemessen, um die Exzitonendiffusionslänge zu bestimmen.

Die Schichten des PPV-Derivates werden durch Aufschleudern aus Toluol hergestellt. Diese werden im Hochvakuum (10^{-5} mbar) zur Hälfte mit C_{60} thermisch bedampft. Infrarotspektren von aufgedampften Schichten von PCBM zeigen, dass sich diese beim Aufdampfen zersetzt haben. Daher wird es durch C_{60} ersetzt. Das reine Fulleren lässt sich bequem thermisch verdampfen und hat ähnliche elektronische Eigenschaften wie PCBM. Anschließend wird im konfokalen Mikroskop jeweils die Fluoreszenzintensität der MDMO-PPV Schicht mit und ohne Deckschicht aus C_{60} bestimmt. Die Probe wird direkt von hinten durch das Glassubstrat beleuchtet, so dass das Anregungslicht nicht erst die Schicht aus C_{60} passieren muss. Das konfokale Mikroskop hat den Vorteil, dass Bereiche mit und ohne Deckschicht aus Fulleren einfach erkannt werden können. Die Anregung der Fluoreszenz erfolgt mit Laserlicht der Wellenlänge 488 nm und die Detektion nach einem Langpass-Filter (OG 530 Schott) mit einer Avalanche-Photodiode. Die Dicke der präparierten Schichten wird durch Kratzen der Schicht und anschließendes Ausmessen des Kratzers im Rasterkraftmikroskop bestimmt.

Um die Dicke der durch Aufschleudern entstandenen Schichten an MDMO-PPV vorherzusagen zu können, wird ein Zusammenhang zwischen der Schichtdicke und den relevanten Parametern, Konzentration der Lösung und Drehzahl beim Aufschleudern, gesucht. Hierzu wird jeweils einer der Parameter festgehalten und der andere variiert. Die Schichtdicke ist proportional zur Konzentration und zur reziproken Wurzel der Drehzahl. Dieser Zusam-

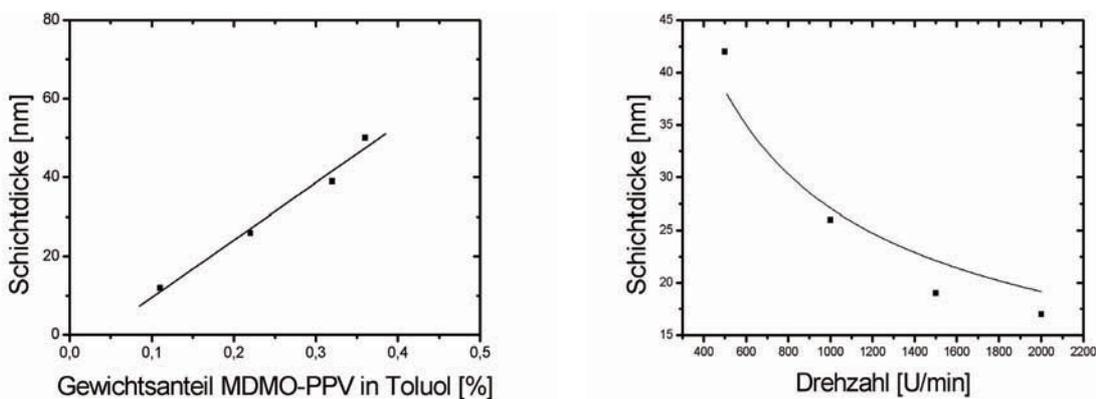


Abb. 4.12: Schichtdickenabhängigkeit von aufgeschleuderten MDMO-PPV Schichten.

Links: Konzentrationsabhängigkeit der resultierenden Schichtdicke bei einer Drehzahl von 1000 U/min.

Rechts: Einfluss der Drehzahl auf die Schichtdicke bei einer Konzentration von 0,26 Gew. %.

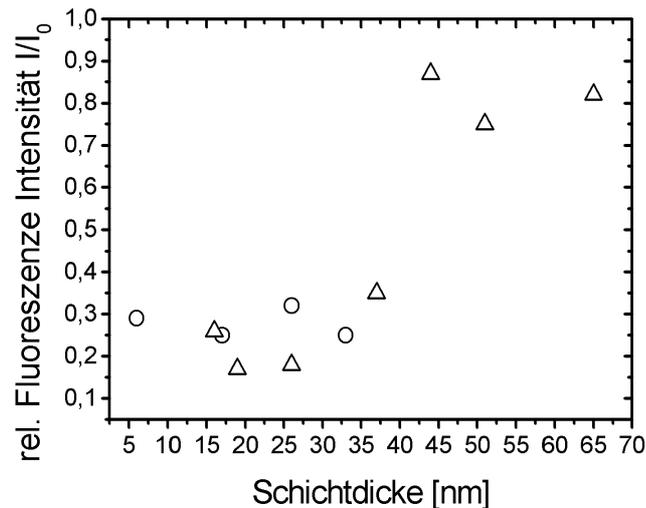


Abb. 4.13: Relative Fluoreszenzintensität einer Zweischichtzelle aus MDMO-PPV und C_{60} . Die Kreise geben die relative Fluoreszenzintensität bei Variation der Schichtdicke von C_{60} bei einer konstanten Dicke von MDMO-PPV (ca. 30 nm) an. Die Dreiecke bei der Variation der Schichtdicke von MDMO-PPV (Schichtdicke C_{60} ungefähr 10 nm).

menhang ist auch für Polystyrol bekannt [121]. Innerhalb einer Präparationsserie werden diese Beziehungen gut befolgt, jedoch kommt es bei zeitlich später aufgeschleuderten Schichten zu Abweichungen von bis zu 50 % von den in Abbildung 4.12 dargestellten Beziehungen. Der genaue Grund hierfür ist unbekannt. Es ist jedoch möglich, dass Umgebungstemperatur und Luftfeuchtigkeit eine Rolle spielen. Daher wird bewusst auf die Angabe einer mathematischen Beziehung zwischen den Größen Schichtdicke, Konzentration und Drehzahl verzichtet.

In Abbildung 4.13 ist das Verhältnis der Fluoreszenzintensität einer Schicht MDMO-PPV mit und ohne C_{60} Bedeckung aufgetragen. Durch diese Auftragung wird die Beeinflussung der Fluoreszenzintensität durch die unterschiedlichen Schichtdicken kompensiert. Wenn die Schichtdicke an MDMO-PPV konstant gehalten wird, aber die von C_{60} variiert wird, so zeigt sich, dass die Fluoreszenz bis zu einer Schichtdicke des Fullerenes von 5 nm fast vollständig ausgelöscht wird. Die gemessene Intensität ist unabhängig von der Dicke der C_{60} Schicht. Anders ist die Situation, wenn die Schichtdicke des MDMO-PPV verändert wird. Bis zu einer Dicke von 40 nm ist die Fluoreszenz nahezu vollständig ausgelöscht. Bei noch

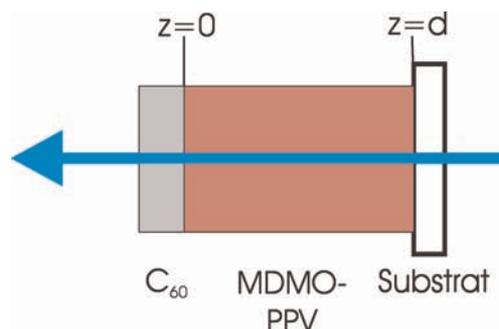


Abb. 4.14: Schichtabfolge bei den Fluoreszenzmessungen an MDMO-PPV und C_{60} Schichten. Der blaue Pfeil stellt das Anregungslicht dar.

dickeren Schichten steigt sie dann an und bei einer Schichtdicke von 52 nm ist fast wieder das Niveau einer unbedeckten MDMO-PPV Schicht erreicht. Hier sind nicht mehr alle Exzitonen in der Lage, zur Grenzschicht zu diffundieren und dort strahlungslos zu zerfallen. Die zeitliche Änderung der Anzahl der Exzitonen in der MDMO-PPV Schicht lässt sich durch folgende Differenzialgleichung beschreiben [122]:

$$\frac{dn(z)}{dt} = g(z) - kn(z) - D \frac{d^2n(z)}{dz^2} \quad (4.1)$$

Hierbei wird durch $g(z)$ die Generation von Exzitonen durch das eingestrahlte Anregungslicht beschrieben. Der mittlere Term beschreibt den Zerfall der Exzitonen. Hier ist k die Zerfallskonstante für einen monomodalen exponentiellen Zerfall. Der letzte Term gibt die Änderung durch Diffusion an, wobei D die Diffusionskonstante ist. Mikroskopisch erfolgt die Diffusion durch einen „Hopping“-Prozess zwischen den einzelnen PPV-Ketten. Für die Lösung werden folgende Annahmen getroffen:

1. Die Richtung von z liegt parallel zur Schichtnormalen. Der Nullpunkt ist an der Grenzfläche zwischen MDMO-PPV und C_{60} .
2. Die Größen D und k sind unabhängig von der Exzitonenkonzentration.
3. Es wird vernachlässigt, dass es an der Grenzfläche zwischen MDMO-PPV und C_{60} einen zusätzlichen Widerstand für die Exzitonen gibt.
4. Die Lichtintensität in der Zelle sei überall gleich, so dass die Anzahl der generierten Exzitonen an jedem Ort konstant ist.

Die Experimente werden mit einer konstanten Intensität des Anregungslichts durchgeführt. Daher liegen stationäre Verhältnisse vor und es ergibt sich folgende gewöhnliche Differenzialgleichung:

$$0 = g - kn(z) - D \frac{d^2n(z)}{dz^2} \quad (4.2)$$

Als Randbedingung wird angenommen, dass an der Grenzschicht die Anzahl der Exzitonen gleich null ist, da hier sofort der Elektronenübertrag zum C_{60} erfolgt. Des Weiteren soll die räumliche Änderung der Exzitonen am anderen Ende der Schicht ($z=d$) gleich Null sein. Es ergibt sich folgende Lösung:

$$n(z) = -\frac{g \left(e^{-\left(\frac{\sqrt{k}(2d-z)}{\sqrt{D}}\right)} + e^{-\left(\frac{\sqrt{k}z}{\sqrt{D}}\right)} - e^{-\left(\frac{2\sqrt{k}d}{\sqrt{D}}\right)} - 1 \right)}{k \left(e^{-\left(\frac{2\sqrt{k}d}{\sqrt{D}}\right)} + 1 \right)} \quad (4.3)$$

Im Falle einer einzelnen Monoschicht aus MDMO-PPV liegt kein Konzentrationsgradient vor und die Anzahl der Exzitonen ist überall gleich dem Verhältnis aus Bildungs- und Zerfallskonstanten (Gl. 4.4). Dieses ist auch der Grenzwert, den die Exzitonenkonzentration im

Falle einer Zweischichtzelle für $z = d$ (für die Grenzfläche welche der C_{60} Schicht gegenüberliegt) zustrebt.

$$n(z) = \frac{g}{k} \quad (4.4)$$

Die Anzahl aller Exzitonen in der Schicht ist proportional zur gemessenen Fluoreszenzintensität. Um die relative Fluoreszenzintensität I/I_0 zu erhalten, wird über die gesamte Schichtdicke d integriert und mit der Intensität der solitären MDMO-PPV Schicht normiert.

$$\frac{I}{I_0} = \frac{\sqrt{k} d \left(1 + e^{\left(2 \frac{\sqrt{k} d}{\sqrt{D}} \right)} \right) + \sqrt{D} \left(1 - e^{\left(2 \frac{\sqrt{k} d}{\sqrt{D}} \right)} \right)}{\sqrt{k} d \left(1 + e^{\left(2 \frac{\sqrt{k} d}{\sqrt{D}} \right)} \right)} \quad (4.5)$$

Diese Funktion wird unter Variation der Diffusionskonstanten D und der Zerfallskonstanten k an die Meßwerte angepasst. Dies ergibt die Werte $D = 6,39 \cdot 10^{12} \text{ nm}^2 \text{ s}^{-1}$ und $k = 1,94 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$.

Die Exzitonendiffusionslänge L_D ist die Wurzel aus dem Verhältnis der Diffusionskonstante und Zerfallskonstante.

$$L_D = \sqrt{\frac{D}{k}} \quad (4.6)$$

Somit beträgt $L_D = 18,1 \text{ nm}$. Die aus der Anpassung der Kurve erhaltenen Größen liegen in derselben Größenordnung, wie sie schon für andere PPV-Derivate bestimmt worden ist [122].

Mit der nun bekannten Exzitonendiffusionslänge lässt sich, unter Verwendung von Gleichung 4.3 das Konzentrationsprofil der Exzitonen im MDMO-PPV an der Grenzfläche berechnen. Die Konzentration der Exzitonen hat bereits 50 nm von der C_{60} Schicht entfernt

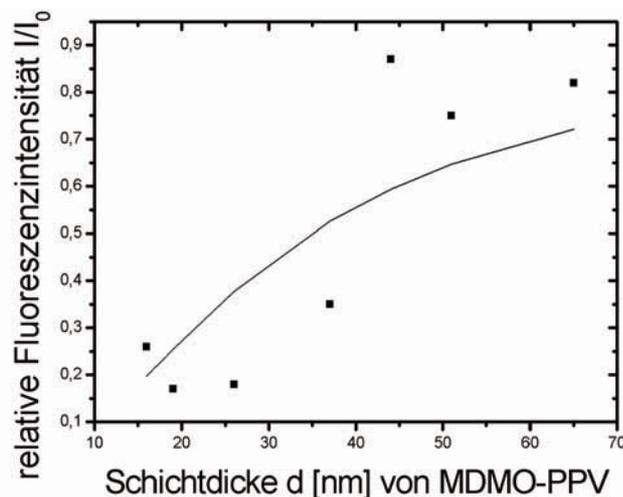


Abb. 4.15: Anpassung von Gleichung 4.5 an die Messwerte unter Variation von D und k .

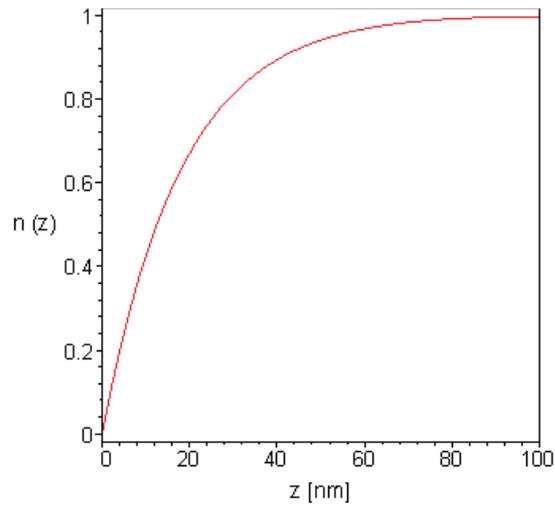


Abb. 4.16: Normierter Verlauf der Exzitonenkonzentration $n(z)$ in einer 100 nm dicken MDMO-Schicht. Bei $z=0$ befindet sich die Grenzfläche zur C_{60} Schicht.

90 % des Wertes ohne Auslöschung der Fluoreszenz erreicht. Hiermit wird noch einmal bestätigt, dass es mit der zurzeit möglichen optischen Auflösung der benutzten Nahfeldmikroskope nicht möglich ist, diese Grenzschicht abzubilden und zu analysieren.

4.6 Steuerung der Morphologie

4.6.1 Voruntersuchungen an Polymerblends

Wie aus den vorhergehenden Untersuchungen hervorgegangen ist, kommt der Morphologie eine entscheidende Rolle bei der Leistungsfähigkeit von organischen Bulk-Heterojunction Solarzellen zu. Aus diesem Grunde wäre es von Vorteil, einen direkten Zugang zur Steuerung der Phasenseparation des Blends zu haben, im Gegensatz zu der zurzeit angewandten, indirekten Beeinflussung der Morphologie über die Wahl des Lösungsmittels.

Eine Möglichkeit besteht darin, die Oberflächeneigenschaften des Substrates gezielt zu modifizieren und damit einen Einfluss auf die Phasentrennung und die Struktur zu erzwingen. Dieses ist seit längerem für Polymerblends bekannt [123].

Hierzu wird ein Stempel aus Polydimethylsiloxan (PDMS, Sylgard 184) mit einer Lösung von Octadecanthiol (0,5 Gew.%) in 2-Propanol imprägniert. Nach dem Trocknen ist es möglich, hiermit eine Goldoberfläche zu bedrucken. Die Thiolmoleküle gehen eine kovalente Bindung mit den Atomen der Goldoberfläche ein und bilden eine selbstorganisierte Monoschicht (engl.: self-assembled monolayer, SAM). Dadurch wird die Oberfläche an dieser Stelle hydrophob. Überschüssige Thiolmoleküle werden mit 2-Propanol abgespült. Das Muster des Stempels ist nun als hydrophile und hydrophobe Struktur auf der Goldoberfläche abgebildet und kann als Orientierung für aufgebraute Substanzen dienen. Dieser Vorgang ist in der Literatur als „Micro-Contact Printing“ bekannt (μ -CP) [124]. Die benötigten PDMS-Stempel werden durch Quervernetzen von PDMS-Oligomeren auf einer Silizium Negativform hergestellt.

Bei den gestempelten Strukturen handelt es sich um Gitter mit einer Gitterkonstanten zwischen 2 μm und 8 μm . Neben den Gitterkonstanten wird auch das Verhältnis von hydrophilen und hydrophoben Bereichen (Vertiefungen/Erhebungen im Stempel) systematisch variiert. Die benötigten Goldoberflächen werden folgendermaßen selbst hergestellt: Ein Siliziumwafer (Wacker) wird mit einer dünnen Chromschicht (2 nm) als Haftvermittler und anschließend mit einer ungefähr 100 nm dicken Goldschicht im Hochvakuum (10^{-5} mbar) bedampft. Hierdurch wird eine sehr ebene Goldoberfläche (Oberflächenrauigkeit RMS < 1,2 nm) erhalten. Goldoberflächen haben die Vorteile, dass sich die selbstorganisierenden Monoschichten definiert ausbilden und dass Gold als dünne Schicht transparent für sichtbares Licht ist.

Zur Optimierung des Prozesses werden zuerst zwei verschiedene Polymerblends untersucht, zum einen Polystyrol (PS, tech.) und Polymethylmethacrylat (PMMA, Aldrich, niedermolekular) zum anderen Polystyrol (PS, monodispers, $M_w = 101\,000$ g/mol) und Poly(2-vinylpyridin) (PVP, monodispers $M_w = 115\,000$ g/mol). Die Mischungen werden aus verschiedenen organischen Lösungsmitteln (Toluol, Chloroform, Tetrahydrofuran) auf die Gold-

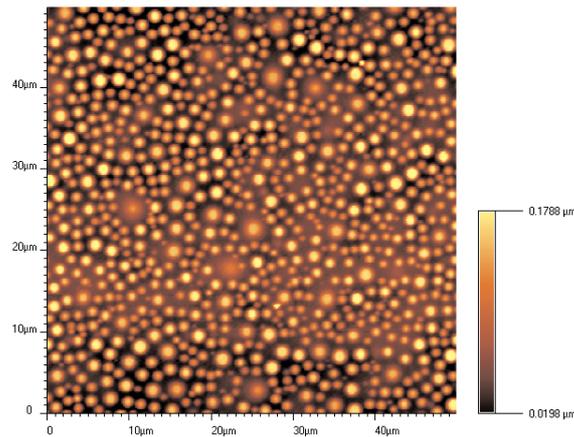


Abb. 4.17: Topographie einer Mischung von PMMA (0,25 Gew.%) und PS (0,25 Gew.%), aufgeschleudert aus Toluol auf eine strukturierte Goldoberfläche, Kantenlänge: 50 μm .

substrate aufgeschleudert. Es wird sowohl das Verhältnis der Polymere untereinander als auch das zum Lösungsmittel variiert.

Bei den Polymerblends aus PMMA und PS bildet sich eine Struktur mit unterschiedlich großen, runden Erhebungen aus. Diese zeigen einen stark variierenden Durchmesser von 150 nm bis zu 3 μm . Der Grund für diese Größenverteilung kann in der Polydispersität der Polymere liegen. Die Höhe der Erhebung beträgt im Durchschnitt 20 nm. In den meisten Fällen sind diese Erhebungen vollkommen statistisch verteilt und unbeeinflusst von dem auf die Goldschicht gedruckten Gitter (Abb. 4.17). In einigen Fällen ist die Gitterstruktur jedoch in kleinen Bereichen des Polymerblends wiedergegeben. Dies ist in Abbildung 4.18 zu sehen. Dort ist teilweise eine regelmäßige Struktur zu sehen, die von Vertiefungen und Erhöhungen überlagert ist. Der Abstand der parallelen Streifen beträgt 1 μm und entspricht damit der Gitterkonstante der aufgestempelten Struktur. Die Erhebungen in dieser Struktur weichen teilweise deutlich von der Kreisform ab.

Bei den aus PS und PVP bestehenden Polymerblends, die auf das strukturierte Gold aufgebracht werden, zeigt sich ein zweidimensionales, ineinandergreifendes Netzwerk. Der

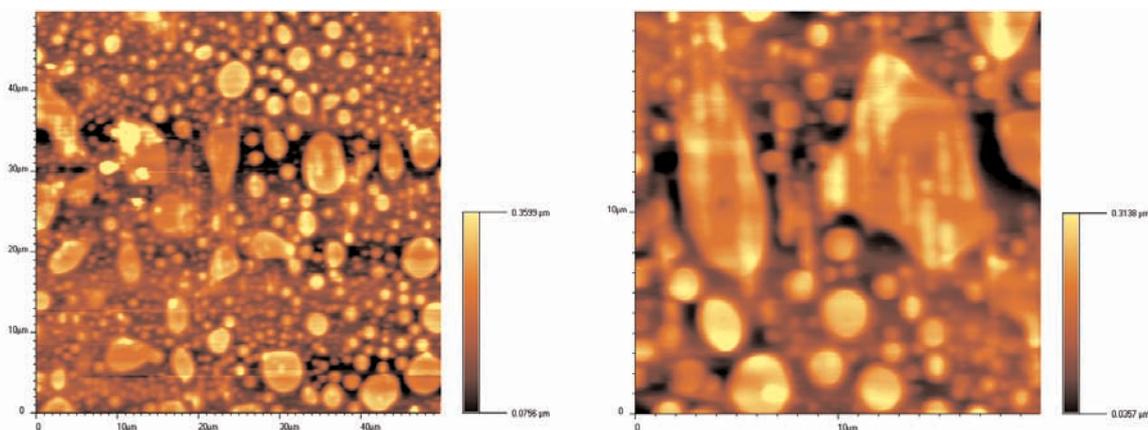


Abb. 4.18: Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen (Topographie) einer Mischung von PMMA (0,25 Gew.%) und PS (0,25 Gew.%), aufgeschleudert aus Toluol auf eine strukturierte Goldoberfläche.

Links: Topographie 50 μm Kantenlänge . Rechts: Topographie 20 μm Kantenlänge.

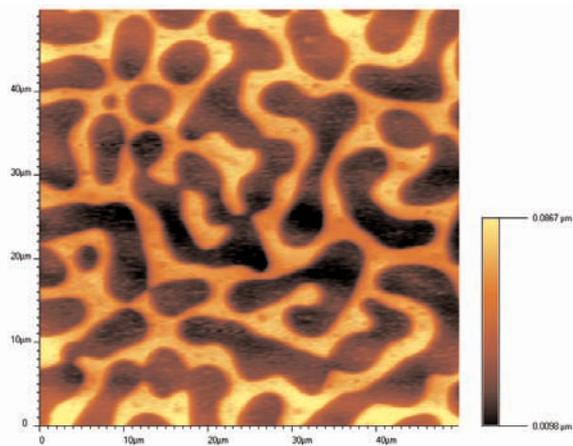


Abb. 4.19: Rasterkraftmikroskopische Aufnahme (Topographie) einer Mischung von PVP (0,75 Gew.%) und PS (0,75 Gew.%) aufgeschleudert aus THF auf eine strukturierte Goldoberfläche, Kantenlänge: 50 µm.

Höhenunterschied zwischen den beiden Bereichen beträgt 40 nm. Die charakteristische Breite der Erhebung ist 2,2 µm, die der Vertiefungen 3,8 µm. Dieses Verhältnis entspricht fast einem der aufgestempelten Gitter. Trotzdem zeigt sich dieses Gitter nie in den PS/PVP Filmen. Dieses fast bikontinuierliche Netzwerk bildet sich nicht auf einer reinen Goldoberfläche aus. Vielmehr kommt es dort zu einer Ausbildung zweier horizontal übereinander liegender Schichten. Die hydrophilere Komponente PVP bildet die untere Schicht aus, die direkt im Kontakt zur ebenfalls hydrophilen Goldoberfläche steht. Darauf befindet sich die Schicht aus PS. Im Gegensatz dazu erfolgt die Phasentrennung auf hydrophoben Oberflächen auf einer vertikalen Ebene (Abb. 4.19). Daher ist es prinzipiell möglich, durch eine hydrophobe und hydrophile Struktur die Phasentrennung zu lenken. Dies ist jedoch experimentell noch nicht bestätigt worden. Es ist denkbar, dass die hydrophilen Bereiche durch Kontamination durch die Laboratmosphäre zunehmend hydrophober werden. Alternative Reinigungsmethoden (Reinigung mit CO₂-Schnee, Snow-Jet) könnten hier zu den gewünschten Resultaten führen.

4.6.2 Mischungen aus MDMO-PPV und PCBM auf strukturierten Goldflächen

Mit Oberflächen, die durch Thiolmoleküle strukturiert wurden, wird versucht, die Morphologie des Systems PCBM und MDMO-PPV zu beeinflussen. Hierzu wird eine Lösung der beiden Komponenten in Toluol auf das strukturierte Goldsubstrat aufgeschleudert. Es zeigt sich, dass es bei den mit Thiolen bedruckten Goldoberflächen zu einer Änderung der Morphologie kommt. Die entstehenden Inseln haben einen deutlich größeren Durchmesser als auf den unstrukturierten Glassubstraten. Dieser liegt im Durchschnitt bei 500 nm, erreicht in Einzelfällen auch eine Größe von über 1 µm. Ebenso gibt es große flache Bereiche um diese Inseln herum. Auf der nicht mit Thiolen behandelten Goldoberfläche bildet sich eine feingliedrige Struktur aus. Die Erhebungen sind kleiner und zahlreicher. Diese Struktur entspricht der, welche auf unbehandelten Glassubstraten erhalten wird. In Abbildung 4.20

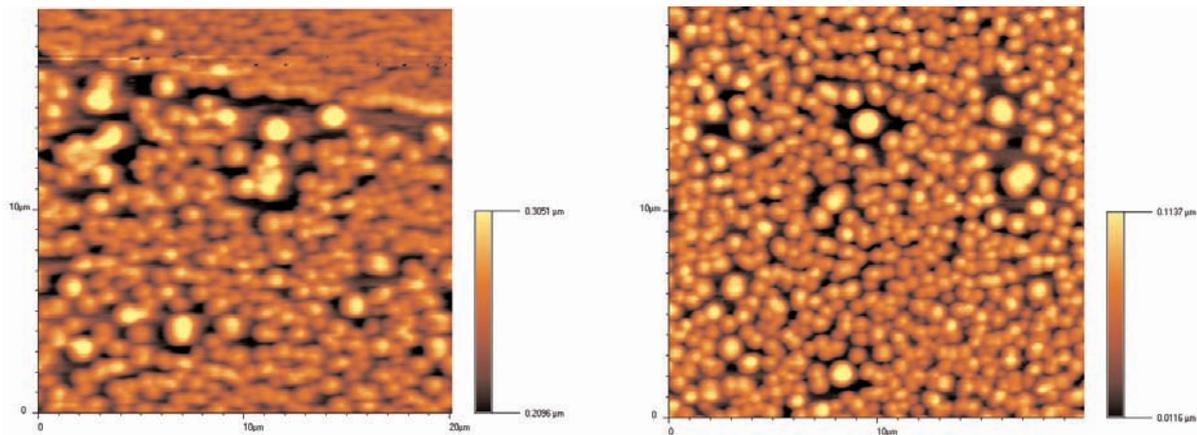


Abb. 4.20: Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen (Topographie) einer Mischung von MDMO-PPV (0,5 Gew.%) und PCBM (2 Gew.%) aufgeschleudert aus Toluol auf eine strukturierte Goldoberfläche. Links: Topographie mit dem Übergang in einen nicht „bedruckten“ Bereich des Goldes. Rechts: Topographie auf einem strukturierten Bereich. Kantenlänge in beiden Fällen 20 μm .

(links) ist deutlich die Änderung der Morphologie zu sehen. Die Aufnahme ist am Rande des gestempelten Bereiches aufgenommen worden. Oben rechts ist der Bereich des unbehandelten Goldes mit der kleiner segregierten Struktur zu sehen. Nach unten folgt der Bereich, der mit Thiolmolekülen behandelt wurde und die größeren Strukturen zeigt.

Allerdings wird auf keiner der Proben ein periodischer Wechsel in der Größenverteilung der Inseln gefunden, welcher das gestempelte Gitter wiedergibt. Auch wird die aufgedruckte Struktur nie direkt im Höhenprofil wiedergegeben.

Zusätzlich wird noch ein weiteres Materialsystem auf seine Verwendbarkeit als Templat zur Strukturierung untersucht. Es setzt sich aus N,N-Dimethyl-N-octadecyl-3-aminopropyl-trimethoxysilylchlorid als „Tinte“ und Glas als Substrat zusammen. Mit diesem System gelingt es ebenfalls nicht, Schichten aus MDMO-PPV und PCBM zu strukturieren.

Für dieses Scheitern kommen mehrere Gründe in Frage: Erstens handelt es sich um eine Mischung zwischen einem Polymer (MDMO-PPV) und einer niedermolekularen Komponente (PCBM). Zweitens ist die Polymerkomponente nicht monodispers. Die in der Literatur beschriebenen Strukturierungen beziehen sich alle auf monodisperse Polymermischungen. Drittens kann die Übertragung der Struktur mit den Thiolmolekülen auf die Goldoberfläche schon fehlerhaft sein. Dieses erscheint nach den Vorexperimenten und der Veränderung der Größenverteilung im bedruckten Bereich unwahrscheinlich (vgl. Abb. 4.18 und Abb. 4.20).

4.6.3 Strukturierung durch Modulation der Oberfläche

Eine weitere Möglichkeit, die aktiven Schichten in organischen Solarzellen gezielt zu beeinflussen, besteht darin, von Zweischichtzellen auszugehen und die Kontaktfläche zwischen Elektronendonator und -akzeptor zu verändern. Ein Ansatzpunkt ist, in der ersten Schicht mit dem Rasterkraftmikroskop Mikrostrukturen zu erzeugen und dann die zweite Schicht

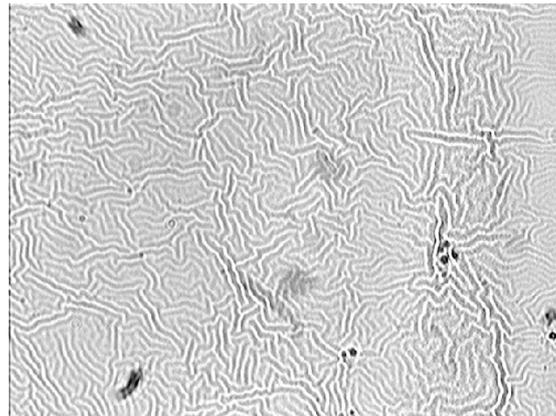


Abb. 4.21: Lichtmikroskopische Aufnahme (1000fache Vergrößerung) eines mit Si_3N_4 beschichteten glasartig erstarrten polymeren Flüssigkristalles (ASY 10).

aufzubringen. Dies hätte den Vorteil einer fast vollständigen Kontrolle über die entstandene Grenzfläche. Leider lassen sich so nur sehr kleine Flächen ($0,01 \text{ mm}^2$) strukturieren. Besser ist ein Ansatz, welcher sich Mechanismen der Selbstorganisation zunutze macht. Hierzu bietet sich ein Verfahren an, welches in der Arbeitsgruppe von Prof. OESTERSCHULZE an der Universität Kassel betrieben wird. Dabei wird eine amorphe Schicht unterhalb ihrer Glasübergangstemperatur mit Siliziumnitrid beschichtet. Dieses Verfahren scheint universell einsetzbar zu sein. Voraussetzung ist nur, dass die Substanz glasartig erstarrt. Die abgeschiedene Schicht ist mechanisch verspannt und relaxiert, wenn das Material über die Glasübergangstemperatur erwärmt wird. Hierbei bildet sich eine stark modulierte Oberfläche aus. Die Amplitude der Modulation ist von derselben Größenordnung wie die Schichtdicke der verwendeten amorphen Schicht [125].

In Abbildung 4.21 ist als Beispiel für die Vielseitigkeit der Technik die Oberflächenmodulation eines glasartig erstarrten nematischen Flüssigkristalls zu sehen. Die Periodizität ist über die ganze Probe ungefähr gleich; es gibt keine Vorzugsrichtung.

Diese Technik wird auf Zweischicht-Solarzellen, bestehend aus MDMO-PPV und C_{60} , angewendet. MDMO-PPV wird auf ein mit ITO beschichtetes Substrat aufgeschleudert. Darauf wird an der Universität Kassel eine dünne Schicht Siliciumnitrid abgeschieden. An-

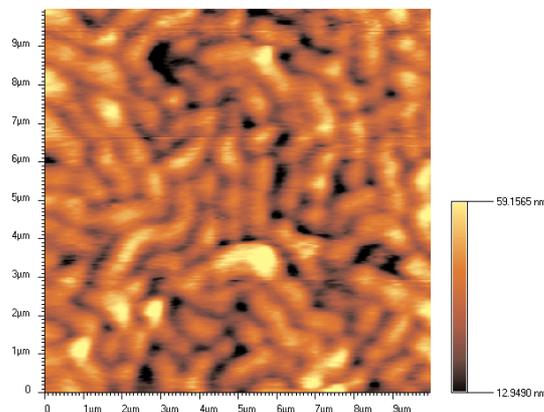


Abb. 4.22: Rasterkraftmikroskopische Aufnahme einer mit Si_3N_4 beschichteten und getemperten MDMO-PPV Schicht, Kantenlänge $10 \mu\text{m}$.

schließlich wird die Probe getempert. Die aufgebrachte Nitridschicht unterbindet als Isolator einen photovoltaischen Effekt. Deshalb wird sie durch Eintauchen in Flusssäure wieder entfernt (10 %, 3 s). Zur Beseitigung der überschüssigen Flusssäure wird die Schicht mit Wasser gewaschen und über Nacht bei 50 °C im Hochvakuum getempert. Hiernach werden in zwei Schritten die Schicht C₆₀ und die Gegenkontakte aus Aluminium im Hochvakuum thermisch aufgedampft [126]. Die Modulation der Schicht ist deutlich in Abbildung 4.22 zu sehen. Die Periodizität beträgt ungefähr 700 nm und die Amplitude 10 nm. Um den Effekt der Oberflächenmodulation auf die Leistungsfähigkeit der Solarzellen beurteilen zu können, werden zum Vergleich Zellen mit ähnlichen Schichtdicken an MDMO-PPV und C₆₀, jedoch ohne modulierte Oberfläche hergestellt.

Eine erste Messung scheint darauf hin zu deuten, dass die Zelle mit der modulierten Grenzfläche eine leicht erhöhte Klemmspannung (0,51 V zu 0,41 V) und eine ungefähr um den Faktor vier höhere Stromdichte unter Kurzschlussbedingungen (1,2 mA cm⁻² zu 0,32 mA cm⁻²) zeigt. Der externe Wirkungsgrad ist bei der modulierten Zelle sogar um eine Zehnerpotenz größer (50 · 10⁻³ % zu 3,6 · 10⁻³ %). Diese Wirkungsgrade liegen aber noch weit unter denen, die für Solarzellen auf Basis von Bulk-Heterojunctions (3 %) erzielt werden. Ob diese Ergebnisse signifikant sind, ist durch weitere Messungen noch zu überprüfen.

Um den Effekt der Behandlung mit Flusssäure zu evaluieren, werden ebene Zweischicht-Solarzellen einer identischen Behandlung in Flusssäure unterzogen wie die modulierten Zellen. Auch bei diesen steigt die Klemmspannung leicht an (auf 0,55 V), die Stromdichten bleiben jedoch im Vergleich zu den Standardzellen im selben Bereich. Die angestiegene Spannung lässt sich durch eine Dotierung des MDMO-PPV mit Fluorid-Ionen erklären.

Der starke Anstieg des Kurzschlussstroms kann mit der modulierten Oberfläche zusammenhängen. Durch die Modulation ist die Kontaktfläche zwischen MDMO-PPV und C₆₀ angestiegen. Legt man die Topographiedetails aus den rasterkraftmikroskopischen Messungen zu Grunde, so ergibt sich aber eine Vergrößerung der Oberfläche von nur 2 % zur Ebene. Dieser rein geometrische Effekt kann nicht die alleinige Ursache für den Anstieg des Kurzschlussstroms sein. Für eine eingehendere Deutung bedarf es noch weiterer Untersuchungen.

4.7 Solarzellen mit Hexabenzocoronon- und Perylenderivaten

Ein Materialsystem mit hohem Anwendungspotenzial als Solarzelle besteht aus N,N'-Bis(1-ethylpropyl)-3,4,9,10-perylencarbodiimid (Perylenimid) und einem Derivat des Hexa-peri-Hexabenzocoronons, welches symmetrisch mit sechs Phenyl-dodecan Seitenketten substituiert ist (HBC-Ph-C12). Beim Perylenimid handelt es sich um einen kristallinen Elektronenleiter mit hoher Ladungsträgermobilität. Das HBC-Ph-C12 ist überwiegend ein Lochleiter, welcher bei Raumtemperatur in der kolumnaren flüssigkristallinen Phase D₁ vorliegt. Die kolumnaren Phasen besitzen einige Vorteile für elektronische Bauteile, z. B. hohe Ladungsträgermobilitäten und Selbstorganisation [127].

Perylenimid und HBC-Ph-C12 lassen sich aus Chloroform gemeinsam als aktive Schicht einer organischen Solarzelle aufschleudern. Als Elektroden werden standardmäßig Aluminium und ITO verwendet. Es ist bekannt, dass die Zellen einen externen Wirkungsgrad von 1,95 % bei Bestrahlung mit monochromatischem Licht (490 nm) zeigen [128].

Eine Mischung von Perylenimid und HBC-Ph-C12 in Chloroform (60:40, 15 g/L) wird auf ein sauberes Glassubstrat aufgeschleudert. Die Topographie dieser Probe ist in Abbildung 4.24 wiedergegeben. Sie wird im Intermittent-Kontakt-Modus (vgl. Kap 2.2.3.2) des Kraftmikroskopes (Nanosensors Si-Cantilever, 330 kHz) aufgenommen. Es sind viele unregelmäßige Erhebungen zu sehen. Die Höhe beträgt ca. 30 nm und die laterale Ausdehnung erstreckt sich von 50 nm bis 170 nm.

Die Untersuchungen im optischen Nahfeldmikroskop werden im Fluoreszenzkontrast (Anregung 488 nm, Filter OG 530) unter Verwendung von Cantilevern mit Apertur durchgeführt. Unter diesen Bedingungen wird nur das Fluoreszenzlicht des Perylenimids detektiert [126]. Im Fluoreszenzsignal sind Bereiche mit hoher Intensität zu sehen, deren laterale Ausdehnung sich von 90 nm bis 250 nm erstreckt. Die Verbreiterung der Bereiche im optischen Signal ist durch das begrenzte optische Auflösungsvermögen des Nahfeldmikroskops bedingt. Die räumliche Verteilung der Bereiche im optischen Fluoreszenzsignal ist ähnlich

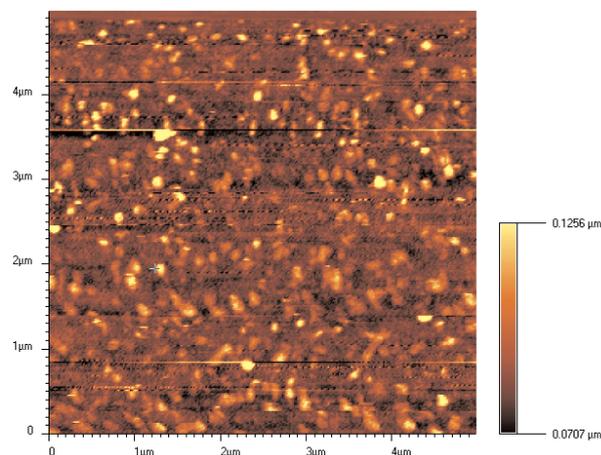


Abb. 4.23: Topographie einer Mischung von HBC-Ph-C12 und Perylenimid, Intermittent-Kontakt-Modus, Resonanzfrequenz 330 kHz, Kantenlänge 5 µm.

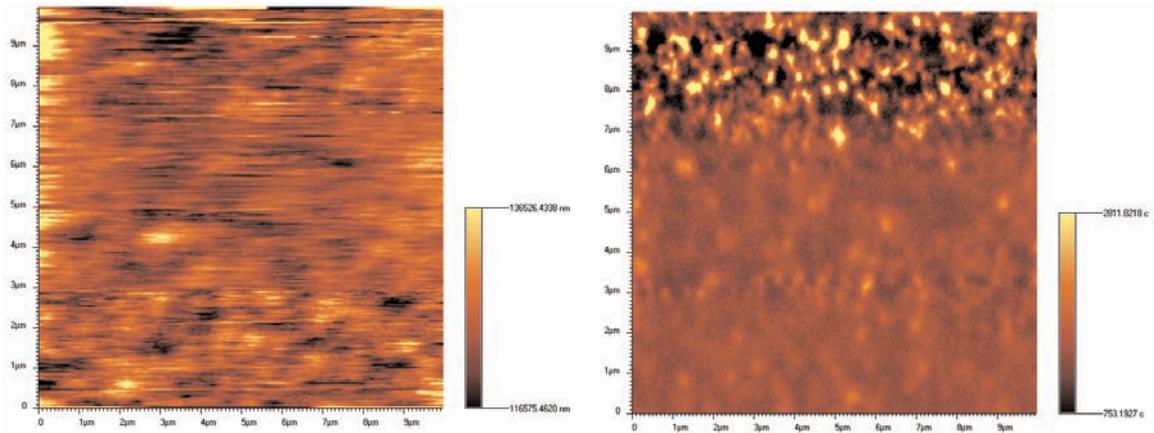


Abb. 4.24: Aufnahme mit dem optischen Nahfeldmikroskop an einer Mischung von HBC-Ph-C12 und Perylenimid. Pulsed-Force-Modus und Cantilever mit Apertur. Links Topographie. Rechts optisches Fluoreszenzsignal. Kantenlänge jeweils 10 μm .

der Verteilung und der Erhebung im Topographiebild. Daher lassen sich die Erhebungen mit großer Wahrscheinlichkeit den Bereichen hoher Fluoreszenz und damit dem Perylenimid zuordnen. Der Kontrast und die Auflösung nehmen mit Fortschreiten der Aufnahme rapide ab. Dieses deutet darauf hin, dass sich fluoreszierende Perylenimidpartikel an die Nahfeldsonde anheften. Ein Beleg dafür ist, dass nach Beendigung der Aufnahme und Entfernen der Probe die Fluoreszenzintensität der Nahfeldsonde fast identisch ist mit der, die am Beginn der Aufnahme detektiert worden ist. Mittels eines Cantilevers mit optischer Apertur lässt sich die Topographie der Probe nicht abbilden. Die Aufnahme deutet darauf hin, dass die Oberfläche durch den Cantilever beeinflusst wird. Die Perylenimidkristallite, die in einer flüssigkristallinen Matrix aus HBC-Ph-C12 eingebettet sind, werden schon durch geringste Kräfte beeinflusst. Untersuchungen mit Glasfasern als Nahfeldsonde (Aurora-System) liefern keine besseren Ergebnisse.

Das auch hier gefundene heterogene Netzwerk trägt sicherlich zur hohen Effizienz dieser Solarzelle bei.

5. Photonische Kristalle

5.1 Grundlagen und Motivation

Das 21. Jahrhundert könnte das Jahrhundert des Photons werden, in dem hochentwickelte optische Systeme Schlüsselkomponenten für neue Produkte sind [129]. Hierzu ist es notwendig, Licht sowohl räumlich als auch spektral beeinflussen zu können. Ein Ansatzpunkt hierfür ist das Konzept der photonischen Kristalle. Als photonische Kristalle werden Materialien mit einer periodischen Änderung des Brechungsindex bzw. der Dielektrizitätskonstanten bezeichnet [130]. Die Periodizität liegt im Bereich der Wellenlänge der verwendeten elektromagnetischen Strahlung. Hierbei wird unterschieden, ob die Modulation des Brechungsindex in einer, zwei oder allen drei Raumrichtungen erfolgt. Danach erfolgt die Unterteilung in ein-, zwei- oder dreidimensionale photonische Kristalle. Die Dispersionsrelation für einen eindimensionalen photonischen Kristall, welcher auch als Bragg-Reflektor aufgefasst werden kann, ist in Abbildung 5.1 wiedergegeben. Licht einer gewissen Frequenz kann sich nicht im Kristall ausbreiten. Dieser Frequenzbereich wird in Analogie zur Bandlücke in elektronischen Halbleitern als optische Bandlücke bezeichnet. Die Dispersionsrelationen werden durch Lösen der Maxwellgleichungen für die entsprechend periodische Struktur des Brechungsindex erhalten. Bei dreidimensionalen photonischen Kristallen spricht man von einer vollständigen Bandlücke, wenn ein verbotener Frequenzbereich für alle räumlichen Orientierungen und für alle Polarisationszustände vorliegt. Neben der Struk-

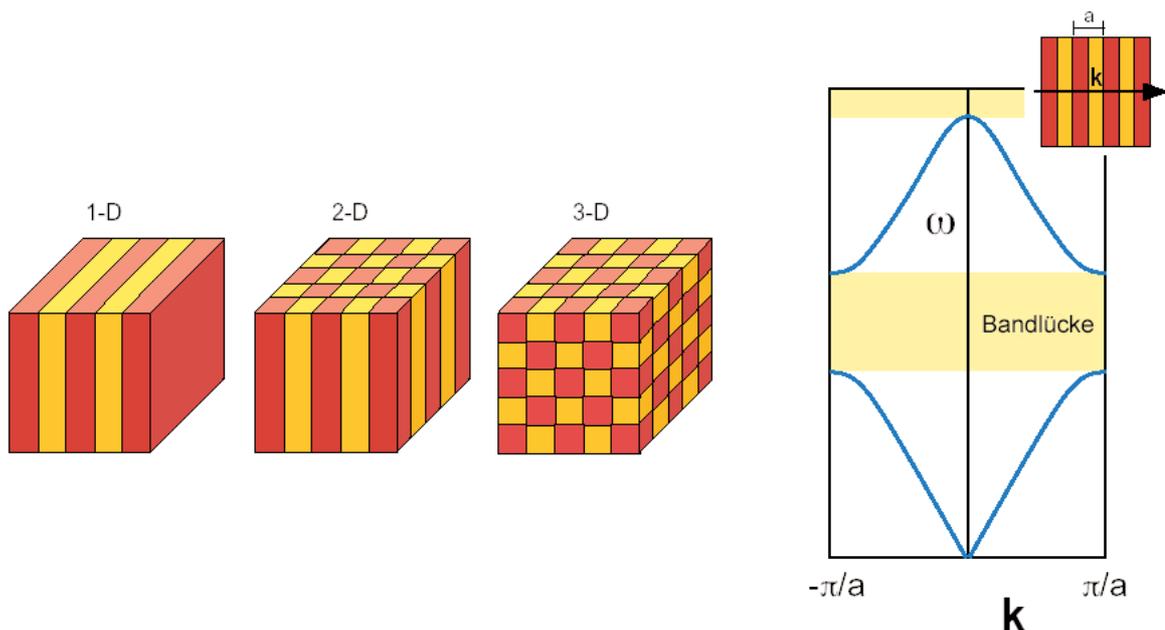


Abb. 5.1: Links: Prinzipiell möglicher Aufbau von ein-, zwei- und dreidimensionalen photonischen Kristallen, die Farben symbolisieren die unterschiedlichen Brechungsindizes. Rechts: Dispersionsrelation für einen eindimensionalen photonischen Kristall nach [130].

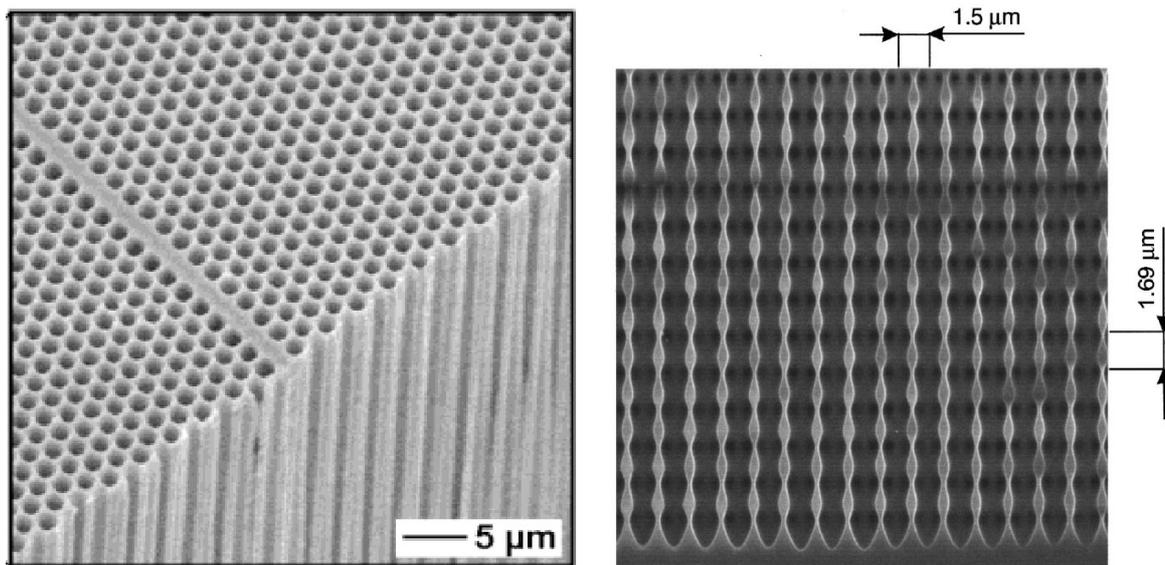


Abb. 5.2: Links: Zweidimensionaler photonischer Kristall aus geordneten Poren in Silizium mit Wellenleiterstruktur aus [132]. Rechts: Dreidimensionaler photonischer Kristall aus modulierten Poren in Silizium aus [133].

tur des photonischen Kristalls ist auch das Verhältnis der beiden Brechungsindizes der verwendeten Materialien entscheidend für die Lage und Größe der Bandlücke [131].

Photonische Kristalle auf der Basis von geordneten Poren in Silizium gehören zu den am besten untersuchten Systemen mit einem großen Anwendungspotenzial. Diese Strukturen bestehen aus hexagonal angeordneten Poren in einem Silizium-Wafer und zeigen eine Bandlücke im IR-Bereich, in Abhängigkeit von den verwendeten Gitterkonstanten. Sie werden durch einen lichtbeeinflussten elektrochemischen Ätzprozess in der Arbeitsgruppe von Prof. WEHRSPORN hergestellt [132]. Die Anordnung der Poren während des Ätzprozesses ist zwar selbstorganisierend, um jedoch eine Struktur ohne Baufehler zu erhalten, wird die Position der Poren durch eine photolithographisch strukturierte Lackschicht vorgegeben. Durch eine periodische Variation der Ätzrate beim Entstehen der Poren ist es möglich, deren Durchmesser periodisch zu modulieren, so dass dreidimensionale photonische Kristalle entstehen [133, 134].

Ein Ziel, welches für potenzielle Anwendungen wichtig ist, ist die Durchstimbarkeit der Lage der Bandlücke. Hierfür bietet sich die ausgeprägte Änderung der Brechungsindizes von Flüssigkristallen in Abhängigkeit von der Temperatur oder externen Feldern an [135-137]. An einem photonischen Kristall, bestehend aus modulierten Poren in Silizium, die mit einem Flüssigkristall (4-Cyano-4'-pentylbiphenyl, 5CB) gefüllt sind, konnte beim Phasenübergang von der nematischen in die isotrope Phase eine Verschiebung der Bandlücke um 144 nm bei einer Lage des Maximums der Bandlücke bei 12 μm gezeigt werden. Eine wichtige Voraussetzung für das Verständnis der Verschiebung der Bandlücke ist, dass das Direktorfeld des Flüssigkristalls im photonischen Kristall bekannt ist. Untersuchungen mit Hilfe der Deuterium-Kernresonanzspektroskopie deuten auf eine parallele Ausrichtung des Direktorfeldes zur Porenachse in makroporösem Silizium hin [138]. Diese Messungen sind an

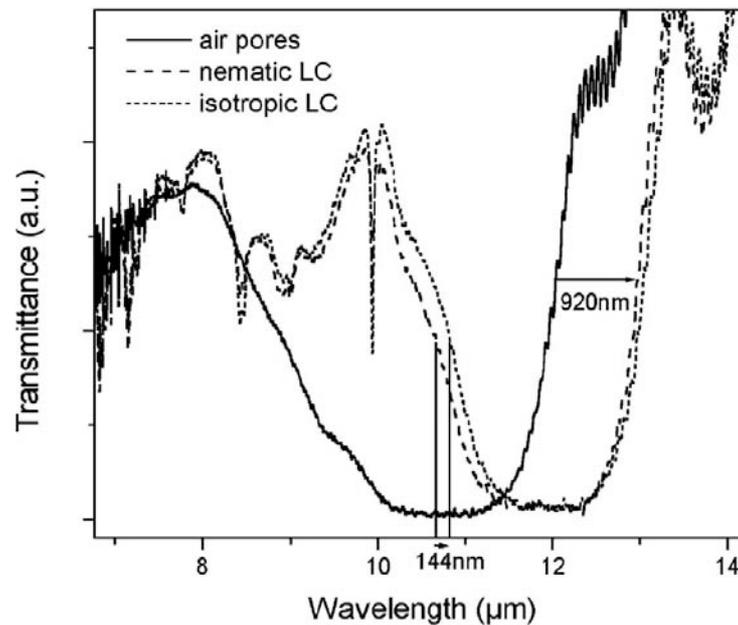


Abb. 5.3: Temperaturabhängige Verschiebung der Bandlücke im Transmissionsspektrum eines photonischen Kristalls aus modulierten Poren in Silizium. Diese Poren sind mit einem Flüssigkristall (4-Cyano-4'-pentylbiphenyl, 5CB) oder Luft gefüllt [138].

einem niedermolekularen Flüssigkristall (5CB) durchgeführt worden. Dieses war die Motivation, die Direktorfelder in den Poren mit einer alternativen Methode zu untersuchen. Hierzu bietet sich die konfokale Fluoreszenzpolarisationsmikroskopie an, da es hiermit möglich ist, das lokale Direktorfeld einer gefüllten Pore abzubilden.

Photonische Kristalle auf der Basis von makroporösem Silizium lassen die Produktion von definierten Strukturen zu, jedoch ist die Herstellung aufwendig. Um zu kostengünstigen dreidimensionalen photonischen Kristallen zu kommen, besteht eine Möglichkeit darin, die Selbstorganisation von monodispersen Nanopartikeln auszunutzen. Diese können direkt als photonischer Kristall benutzt werden oder dienen als Templat für eine Abformung der Struktur.

Monodisperse kugelförmige Nanopartikel können Kolloidkristalle ausbilden. Hierunter werden dichteste Kugelpackungen dieser Teilchen verstanden, deren Struktur der Anordnung von Atomen oder Molekülen in einem Festkörper entspricht. Die Gitterkonstanten liegen bei Kolloidkristallen jedoch in einer anderen Größenordnung. Abhängig vom Volumenanteil der Nanopartikel können sich Kolloidkristalle in Lösung [139] oder beim Eintrocknen der Lösung ausbilden. Natürliche Opale bestehen aus Silikatpartikeln in einer kubisch dichtesten Packung. Es handelt sich hierbei um einen dreidimensionalen photonischen Kristall. Das intensive Farbspiel von Opalen ist dadurch bedingt, dass die Gitterkonstante des Kolloidkristalls im Bereich der Wellenlänge des sichtbaren Lichtes liegt. Für die Lage des Maximums λ_{hkl} im Reflexionsspektrum unter senkrechtem Einfall zu einer Netzebenenschar mit den Miller-Indices (h, k, l) gilt die Bragg-Gleichung:

$$\lambda_{hkl} = 2 n_{\text{eff}} d_{hkl} \quad (5.1)$$

Hierbei ist d_{hkl} der Abstand der Netzebenen, deren Lage durch die Millerindizes h, k, l festgelegt ist, und n_{eff} der effektive Brechungsindex. Dieser ist gegeben durch:

$$n_{\text{eff}} = \sqrt{f_{\text{Kugeln}} (n_{\text{Kugeln}})^2 + f_{\text{Luft}} (n_{\text{Luft}})^2} \quad (5.2)$$

Der Volumenanteil wird durch f beschrieben, für eine dichteste Kugelpackung ist $f_{\text{Kugeln}} = 0,74$ und $f_{\text{Luft}} = 0,26$.

Für den Fall einer kubisch dichtesten Packung von Kugeln mit dem Durchmesser D ergibt sich für den (1, 1, 1) Reflex:

$$\lambda_{111} = \sqrt{\frac{8}{3}} n_{\text{eff}} D \quad (5.3)$$

Eine notwendige Voraussetzung für die Bildung von Kolloidkristallen ist, dass die Variation im Durchmesser der Kugeln geringer als 5% ist [140]. Ob eine kubisch oder hexagonal dichteste Kugelpackung ausgebildet wird, hängt entscheidend von den Präparationsparametern ab. Allerdings wird am häufigsten die kubisch dichteste Packung beobachtet.

Das Erzielen einer vollständigen Bandlücke im sichtbaren Spektralbereich ist mit diesen Strukturen sehr schwierig, und nach dem Stand der Literatur noch nicht gelungen. Einfacher ist es, diese dichtesten Kugelpackungen als Template zu nehmen und mit einem Material mit hoher Brechzahl zu invertieren. Durch die Invertierung mit Silizium ist eine dreidimensionale Struktur mit einer vollständigen Bandlücke im infraroten Bereich des Spektrums hergestellt worden [141].

Die monodispersen Kugeln können aus mehreren Materialsystemen hergestellt werden. Es ist möglich, diese auf der Basis von Silikaten oder anderen anorganischen Materialien herzustellen [142,143]. Des Weiteren ist es auch möglich, monodisperse Partikel auf der Basis von organischen Polymeren herzustellen. Die Synthese und die gezielte Modifikation solcher monodisperser Partikel auf der Basis von Acrylaten wird in Kapitel 5.3 vorgestellt.

5.2 Direktorfelder von Flüssigkristallen in photonischen Kristallen aus makroporösem Silizium

Um die Direktorfelder in den Poren des makroporösen Siliziums bestimmen zu können, werden die Poren mit einem glasartig erstarrenden Flüssigkristall gefüllt. Anschließend wird das Silizium entfernt, so dass einzelne Zylinder aus Flüssigkristall erhalten werden, die im konfokalen Mikroskop untersucht werden können.

Hierzu werden die Proben mit einem glasartig erstarrenden nematischen Flüssigkristall ASY 10 (synthetisiert von Prof. PICKEN, TU Delft) gefüllt. Dieser zeigt folgendes Phasenverhalten (vgl. 3.2.1):

g 46 °C **N** 137 °C **Iso**

Für die weiteren Untersuchungen im konfokalen Fluoreszenzpolarisationsmikroskop wird der Flüssigkristall mit einer sehr geringen Menge ($< 0,1$ Gew.%) des Fluoreszenzfarbstoffes N,N'-Bis(2,5,-di-t.-butyl-phenyl)-3,4,9,10-perylencarbodiimid vermischt. Diese Mischung wird über das makroporöse Siliziumsubstrat geschichtet. Im Vakuum ($p = 20$ mbar) wird der Flüssigkristall über den Klärpunkt erhitzt. Im Zustand der isotropen Phase wird das System belüftet und anschließend zwei Stunden in der nematischen Phase bei 110 °C getempert. Wenn die Probe auf Raumtemperatur abgekühlt ist, wird der überstehende Flüssigkristall entfernt. Um das Direktorfeld der entstandenen flüssigkristallinen Stäbchen in der Siliziummatrix komplett bestimmen zu können, muss das Silizium entfernt werden. Dieses geschieht durch eine Behandlung mit kalter 40%iger Kalilauge. Nach einer Stunde wird die resultierende Lösung über eine Glasfritte (G4) gefiltert und mit reichlich destilliertem Wasser gespült. Die auf der Glasfritte verbleibenden Stäbchen aus Flüssigkristall werden in wenig Wasser aufgenommen, wodurch eine Suspension von diesen Mikrostäbchen in Wasser erhalten wird. Diese werden auf einem gereinigten Deckgläschen getrocknet und mit dem konfokalen Fluoreszenzpolarisationsmikroskop untersucht. Es sind sowohl Zylinderporen mit einem Porendurchmesser von 1 μm als auch modulierte Poren mit einer Modulationslänge von 2,7 μm abgeformt worden. In Abbildung 5.5 sind lichtmikroskopische und elektronenmikroskopische Aufnahmen von diesen Stäbchen aus Flüssigkristall zu sehen. Diese belegen, dass das Invertieren dieser Struktur möglich ist. Aus den Aufnahmen (Abb. 4.5) im

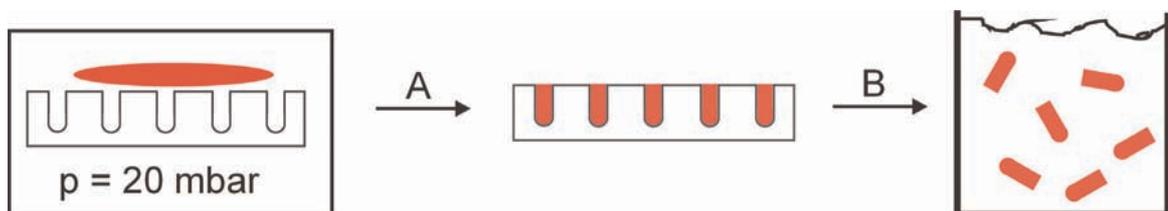


Abb. 5.4: Prozess des Abformens der Proben. Schritt A: Erhitzen über den Klärpunkt, Belüften und Tempern in der nematischen Phase. Schritt B: Wegätzen des Siliziums mit Kalilauge und Spülen mit Wasser.

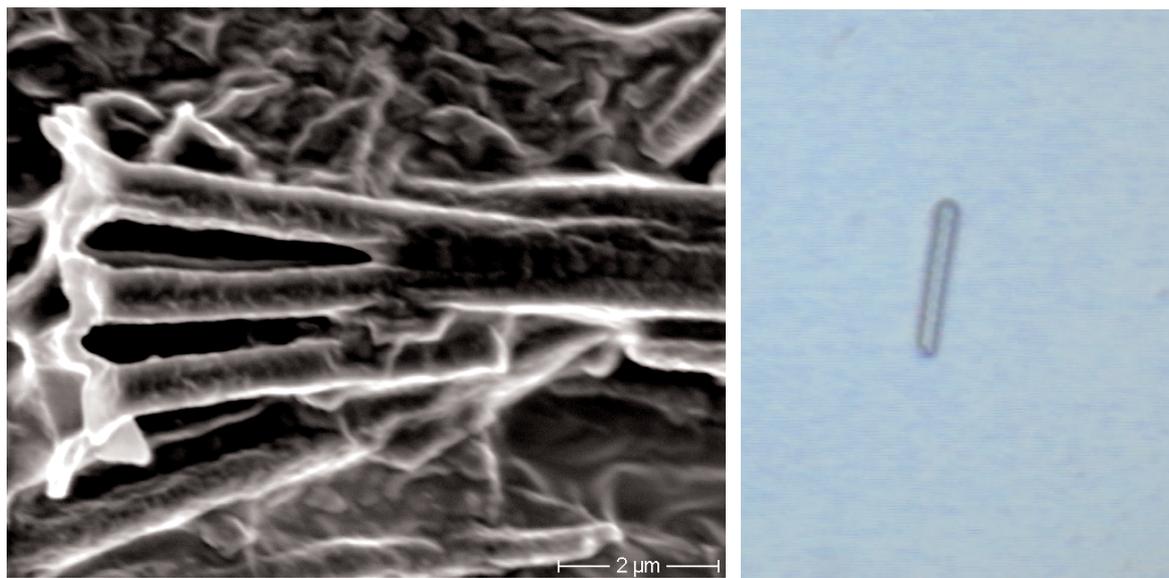


Abb. 5.5: Links: Rasterelektronenmikroskopaufnahme. Es ist ein Bündel von Zylindern aus ASY 10 zu sehen, die über an der Oberfläche des Siliziumsubstrates anhaftendes Material zusammengewachsen sind. Rechts: Lichtmikroskopaufnahme in Reflexion und 400facher Vergrößerung eines einzelnen Zylinders aus ASY 10.

Rasterelektronenmikroskop (angefertigt von Frau Dipl.-Phys. C. HAUMANN, Universität Bielefeld) lässt sich vermuten, dass die Poren vollständig mit dem Flüssigkristall gefüllt werden, so dass massive Zylinder aus Flüssigkristall entstehen und keine Hohlzylinder vorliegen. Andererseits zeigen Untersuchungen mit konventionellen Polymeren (u. a. PMMA), dass die Bildung von Hohlzylindern bevorzugt ist [144]. Die Aufnahmen mit dem Rasterkraftmikroskop (Abb. 5.6) zeigen das Resultat der Invertierung von modulierten Poren. Es ist deutlich zu sehen, dass sogar diese komplexe Struktur genau abgeformt wird.

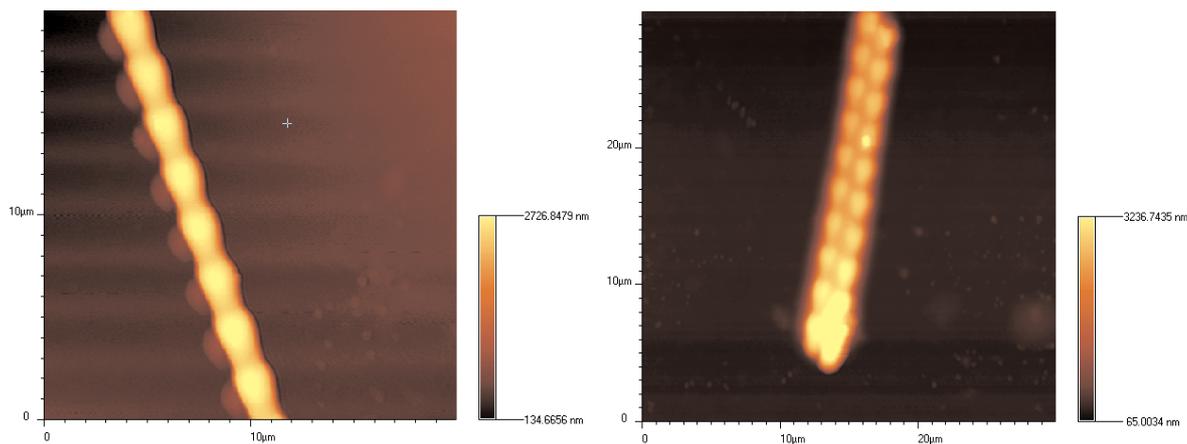


Abb. 5.6: Aufnahmen mit dem Rasterkraftmikroskop von flüssigkristallinen Stäbchen, welche durch Füllen der modulierten Poren entstanden sind. Links: Einzelnes Stäbchen, Kantenlänge 20 μm . Rechts: Aggregat aus zwei Stäbchen, Kantenlänge 30 μm . Die Modulationslänge beträgt 2,7 μm und ist verschieden von der in Abb. 5.2 gezeigten Struktur.

5.2.1 Theoretisch mögliche Direktorfelder

Für die Orientierung des Direktors in den Poren gibt es prinzipiell zwei Möglichkeiten: Der Direktor ist parallel zur Porenachse orientiert oder er steht orthogonal zur Porenachse und zeigt somit zur Mitte der Poren. Im letzten Fall wird von einer radialen Anordnung gesprochen. Hiervon leitet sich die escaped-radial Struktur ab. Bei dieser ist der Direktor am Rand orthogonal zur Porenachse und dreht sich zur Mitte hin in eine parallele Richtung zur Porenachse. Daneben besteht die Möglichkeit, dass sich Defekte (vgl. Kap. 3.2) ausbilden.

Um die mit dem konfokalen Fluoreszenzpolarisationsmikroskop erzeugten Bilder der Flüssigkristallzylinder zu interpretieren, werden die Direktorfelder für die oben aufgeführten Fälle simuliert [145]. Für die zu erwartende Intensität I_{det} des detektierten Fluoreszenzlichtes gilt (vgl. Kap. 2.4):

$$I_{\text{det}} \propto \cos^4(\alpha) \quad (5.4)$$

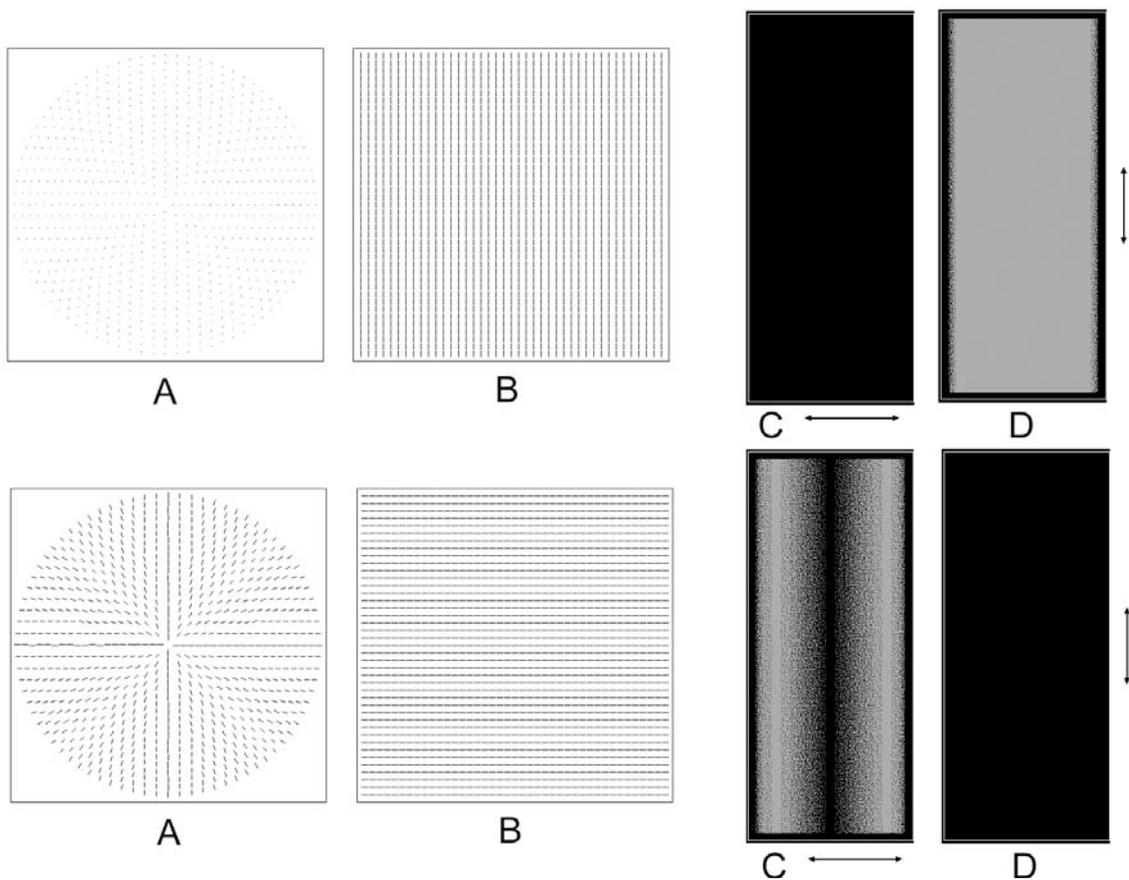


Abb. 5.7: Zugrundeliegende Direktorfelder und die dazugehörigen simulierten Aufnahmen für das konfokale Fluoreszenzpolarisationsmikroskop. Oben: Direktorfeld für eine parallele und eine einheitliche Ausrichtung zur Porenachse. Unten: Planar radiales Direktorfeld.

A: Direktorfeld bei einem Schnitt orthogonal zur Porenachse. B: Direktorfeld bei einem Schnitt parallel zur Porenachse. C: Fluoreszenzsignal bei Polarisation des Anregungslichtes orthogonal zur Porenachse. D: Fluoreszenzsignal bei paralleler Orientierung der Polarisation zur Porenachse.

Ein heller Grauton korreliert mit einer hohen Fluoreszenzintensität.

Hierbei ist α der Winkel zwischen der Polarisationsrichtung des Anregungslichtes und dem Direktor. Bei einer parallelen Ausrichtung ($\alpha = 0$) ergibt sich ein maximales Signal, bei einer orthogonalen Ausrichtung ($\alpha = \pi/2$) verschwindet das Signal. Bei der Simulation der Bilder wird angenommen, dass der Zylinder orthogonal zur optischen Achse des Mikroskops liegt und damit parallel zum Deckgläschen. Der Algorithmus zerlegt den Zylinder entlang der Zylinderachse in Scheiben, die orthogonal zur optischen Achse sind. Diese Scheiben werden wieder in würfelförmige Elemente diskretisiert. Für jeden Würfel wird in Abhängigkeit vom lokalen Direktor die nach Gleichung 4.5 zu erwartende Fluoreszenzintensität bestimmt. Die gemessene Intensität ergibt sich durch Summation aller in den Schichten aufeinander folgenden Würfel [145]. Diese Summation ist gerechtfertigt, da das axiale Auflösungsvermögen des konfokalen Mikroskops ungefähr dem Porendurchmesser entspricht. In Abbildungen 5.7 und 5.8 sind die Simulationsergebnisse mit den zugrundeliegenden Direktorfeldern wiedergegeben. Für den Fall einer parallelen Ausrichtung des Direktors zur Porenachse erscheint der Zylinder durchgängig hell (hohe Fluoreszenzintensität), wenn die Polarisation

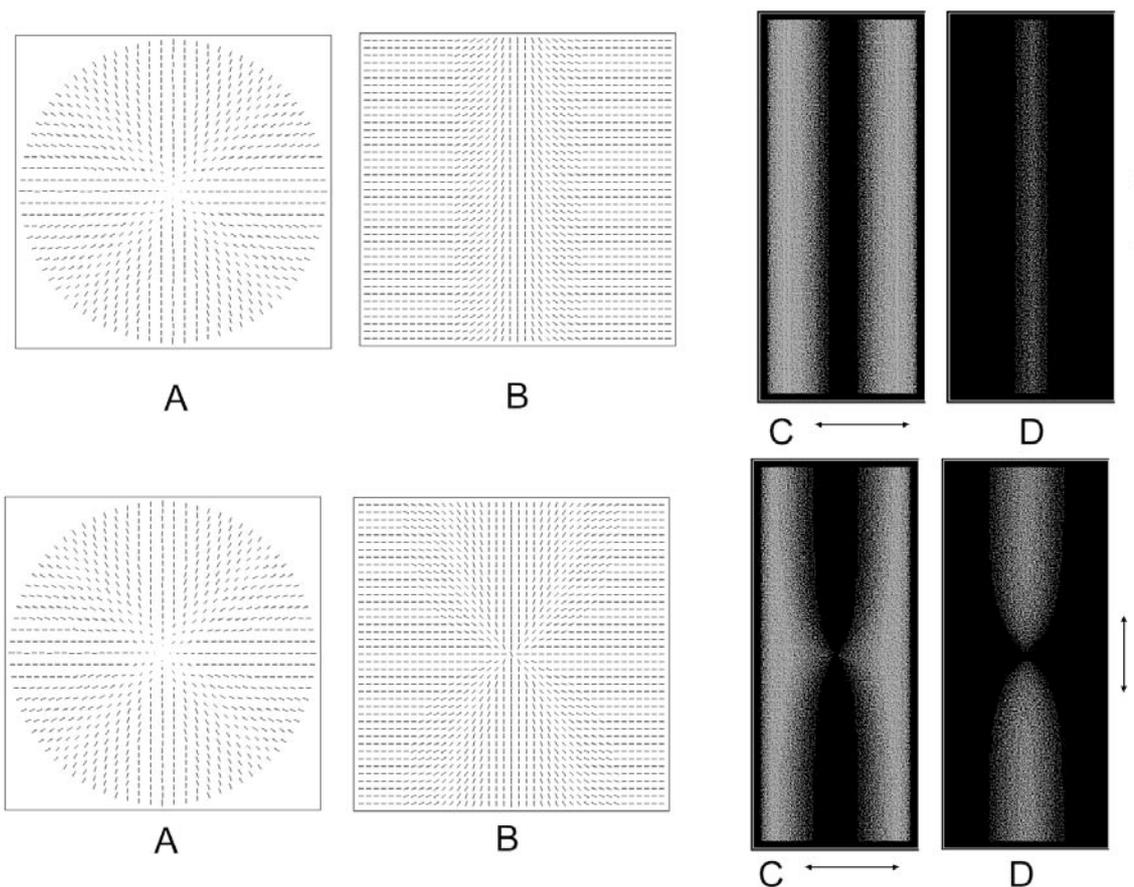


Abb. 5.8: Zugrundeliegende Direktorfelder und die dazugehörenden simulierten Aufnahmen für das konfokale Fluoreszenzpolarisationsmikroskop. Oben Direktorfeld für eine escaped-radial Orientierung. Unten: Direktorfeld für einen Hedenhoge-Defekt in der Mitte der Pore.

A: Direktorfeld bei einem Schnitt orthogonal zur Porenachse. B: Direktorfeld bei einem Schnitt parallel zur Porenachse. C: Fluoreszenzsignal bei Polarisation des Anregungslichtes orthogonal zur Porenachse. D: Fluoreszenzsignal bei paralleler Orientierung der Polarisation zur Porenachse. Ein heller Grauton korreliert mit einer hohen Fluoreszenzintensität.

des Anregungslichts parallel zur Porenachse ist. Hingegen sollte über den ganzen Zylinder kein oder sehr wenig Fluoreszenzlicht detektiert werden, wenn die Polarisationssebene des eingestrahlten Lichts und die Porenachse orthogonal sind (Abb. 5.8).

Im Falle der planar radialen Direktoranordnung wird ebenfalls kein Fluoreszenzlicht detektiert, wenn die Porenachse und Polarisation parallel sind. Für den Fall einer um 90° gedrehten Polarisation nimmt die Fluoreszenzintensität vom Rand her zu, um dann in der Mitte wieder auf Null abzusinken, so dass bei ungefähr dem halben Porenradius ein Maximum vorliegt. Dieses hat seine Ursache in zwei gegenläufigen Effekten, zum einen nimmt die Fluoreszenzintensität aufgrund des sich ändernden Winkels zwischen dem Direktor und der Polarisationssebene des Lichts zur Mitte hin ab. Zum anderen nimmt die Fluoreszenzintensität aber zur Mitte hin zu, da das fluoreszierende Volumen zunimmt.

Für den Fall der escaped-radial Struktur ähneln die simulierten Bilder denen der planar radialen Direktororientierung. Im Gegensatz zu dieser wird aber im Falle der Polarisation parallel zur Porenachse ein Fluoreszenzsignal in der Mitte der Pore beobachtet. Dieses ist dadurch bedingt, dass der Direktor hier parallel zur Porenachse ausgerichtet ist. Für das Signal bei einer Polarisation orthogonal zur Porenachse ergibt sich ein schnellerer Abfall zur Mitte hin als bei einem planar radialen Direktorfeld.

Daneben können noch diverse Defekte vorliegen. Der in Abbildung 5.8 dargestellte Defekt kann aufgefasst werden als das Zusammentreffen von zwei escaped-radial Direktorfeldern, deren Orientierung zur Porenachse entgegengesetzt ist. Dieser Defekt erscheint im Fluoreszenzbild als Einschnürung bzw. Ausweitung der Fluoreszenzintensität.

5.2.2 Beobachtete Direktorfelder

In Abbildung 5.9 ist die Aufnahme eines Flüssigkristall-Zylinders zu sehen, welcher durch Invertierung der Poren in makroporösem Silizium entstanden ist. Bei den beiden Aufnahmen ist der Polarisationszustand des Anregungslichts um 90° gedreht. Eine hohe Fluoreszenzintensität wird bei einer Polarisation parallel zur Porenachse beobachtet, was auf eine überwiegend parallele Orientierung des Flüssigkristalls zur Zylinderlängsachse hindeutet. Diese ist besonders gut im oberen Bereich des Zylinders zu sehen.

Neben dieser parallelen und einheitlichen Ausrichtung des Direktors werden aber auch an Zylindern derselben Probe radiale und „escaped-radial“ Direktorfelder beobachtet. Dieses ist in Abbildung 5.10 zu sehen. Der rechte Teil der Pore erscheint bei einer Polarisation rechtwinklig zur Pore hell und bei paralleler Polarisation dunkel, was für ein planar radiales Direktorfeld spricht. Der linke Teil der Pore zeigt auch das maximale Fluoreszenzsignal, wenn die Polarisation rechtwinklig zum Zylinder ist. Das Fluoreszenzsignal wird jedoch zur Mitte hin schwächer, was für eine escaped-radial Struktur spricht. Zusätzlich wird bei paralleler Polarisation ein schwaches Fluoreszenzsignal in der Mitte des Zylinders beobachtet. Die beiden unterschiedlichen Orientierungen des Direktorfeldes gehen in einem Defekt

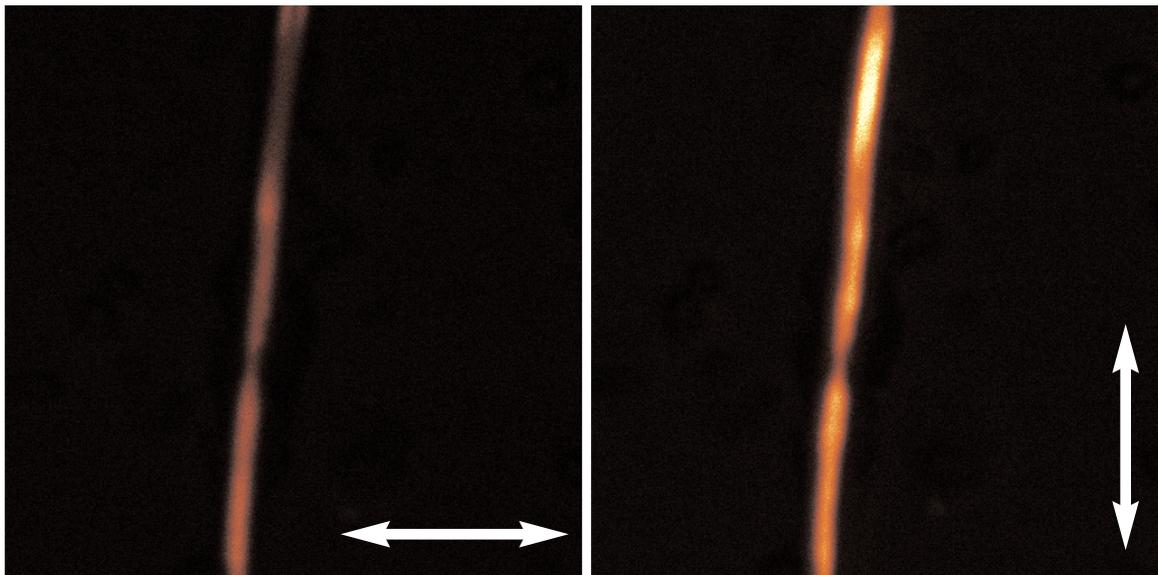


Abb. 5.9: Aufnahmen von mit ASY 10 invertierten Poren im konfokalen Fluoreszenzpolarisationsmikroskop. Links: Waagerechte Polarisation. Rechts: Senkrechte Polarisation, Kantenlänge jeweils $20\ \mu\text{m}$.

ineinander über. Die Defektdichte in den Poren nimmt mit steigender Temperatur in der nematischen Phase ab. Bei kurzzeitig getemperten Proben ist die Defektdichte so hoch, dass sich das zugrunde liegende Direktorfeld nicht mehr bestimmen lässt. Ein möglicher Grund für die hohe Defektdichte könnte die hohe Viskosität von ASY 10 sein, so dass sich die thermodynamische Gleichgewichtstruktur erst sehr langsam einstellt.

Dass in einer Probe unterschiedliche Direktorfelder beobachtet werden, ist auch bei allen anderen Ansätzen beobachtet worden. Eine Beschichtung des makroporösen Siliziums mit dem Silan DMOAP (vgl. 6.4), welches eine homöotrope Randanbindung induziert, führt auch nicht nur zu planar-radialen bzw. „escaped-radial“ Direktorfeldern. Die Vorbehandlung des Siliziums mit Salpetersäure und Sauerstoffplasma, welches eine mit Hydroxylgruppen

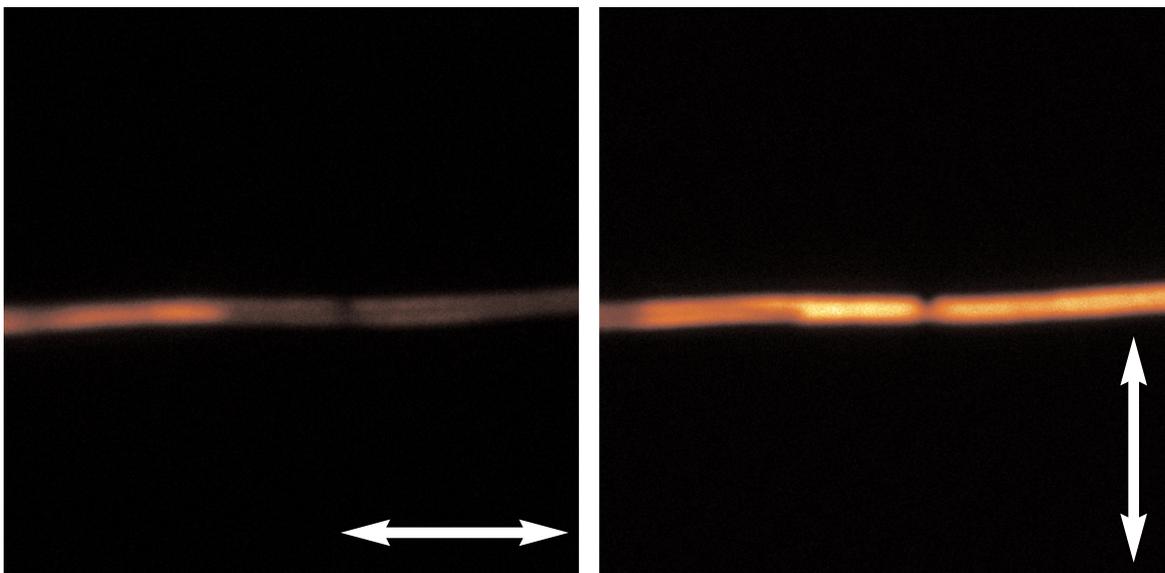


Abb. 5.10: Aufnahmen von mit ASY 10 invertierten Poren im konfokalen Fluoreszenzpolarisationsmikroskop. Links: Waagerechte Polarisation. Rechts: Senkrechte Polarisation, Kantenlänge jeweils $20\ \mu\text{m}$.

terminierte Oberfläche ergibt, oder die Behandlung mit Flusssäure, welche eine mit Wasserstoff terminierte Oberfläche bedingt [146], ergaben keine signifikant anderen Ergebnisse. Es werden auch hier parallele und radiale Direktorausrichtungen beobachtet. Aufgrund der langen Messzeiten lässt sich mit statistischer Sicherheit nicht sagen, welches die überwiegend vorliegende Orientierung des Direktors ist.

Alle Aufnahmen erfolgten an getrockneten Proben, da nur so eine schnelle Lokalisation der Flüssigkristallzylinder im klassischen Lichtmikroskop möglich ist. Hierdurch liegt ein großer Sprung im Brechungsindex zwischen Flüssigkristall-Zylinder und umgebendem Medium (Luft) vor. Um auszuschließen, dass dieses zu optischen Artefakten führt, wird eine Kontrollmessung an Flüssigkristall-Zylindern in Wasser durchgeführt. Es ergeben sich keine signifikanten Unterschiede zu den getrockneten Proben.

Eine mögliche Erklärung für das Auftreten von unterschiedlichen Direktorfeldern in einer Probe ist die große Variation der Oberflächenrauigkeit entlang der Pore [147]. Eine Oberfläche, die als flache Ebene eine homöotrope Orientierung induziert, kann bei starker Rauigkeit ein Direktorfeld im Innern der Probe induzieren, welches einer parallelen Randanbindung entspricht. Der entsprechende Fall ist auch für Oberflächen, die eine parallele Verankerung induzieren, möglich. Diese Möglichkeit ist für die homöotrope Verankerung schematisch in Abbildung 5.11 dargestellt.

In Abbildung 5.12 sind die Aufnahmen der invertierten Strukturen von modulierten Poren wiedergegeben. Es ist zu sehen, dass die äußere Form der Modulation mit einer Periodizität von $2,7 \mu\text{m}$ scharf und klar abgebildet wird. Dieses zeigt, dass die theoretische mögliche Auflösung des konfokalen Mikroskops von ca. 220 nm nahezu erreicht wird. Unter beiden Polarisationsrichtungen ist zu sehen, dass das Direktorfeld durch die Porenstruktur moduliert ist. Der Vergleich mit Direktorfeldern, die durch Simulation für diese komplexe Geometrie bestimmt wurden, zeigt keine Übereinstimmung. Die Aufnahmen deuten darauf hin, dass im Bereich des größten Durchmessers der Pore der Direktor überwiegend parallel zur Porenachse liegt. Jedoch lassen sich die Aufnahmen nicht mit einem einfachen Direktorfeld in Einklang bringen. Hier sollten weitere Untersuchungen an größeren Poren Klarheit schaffen.

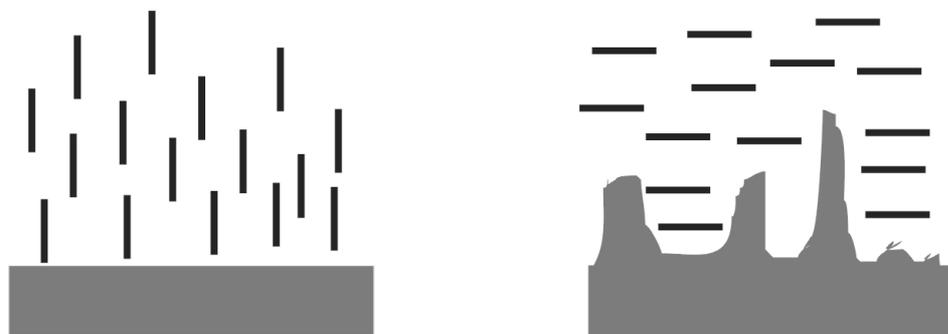


Abb. 5.11: Induzierte Direktororientierung. Links: Ebene Oberfläche und homöotrope Randanbindung. Rechts: Noch immer homöotrope Randanbindung, jedoch wird durch die Oberflächenrauigkeit eine Orientierung induziert, welche einer parallelen Randanbindung entspricht.

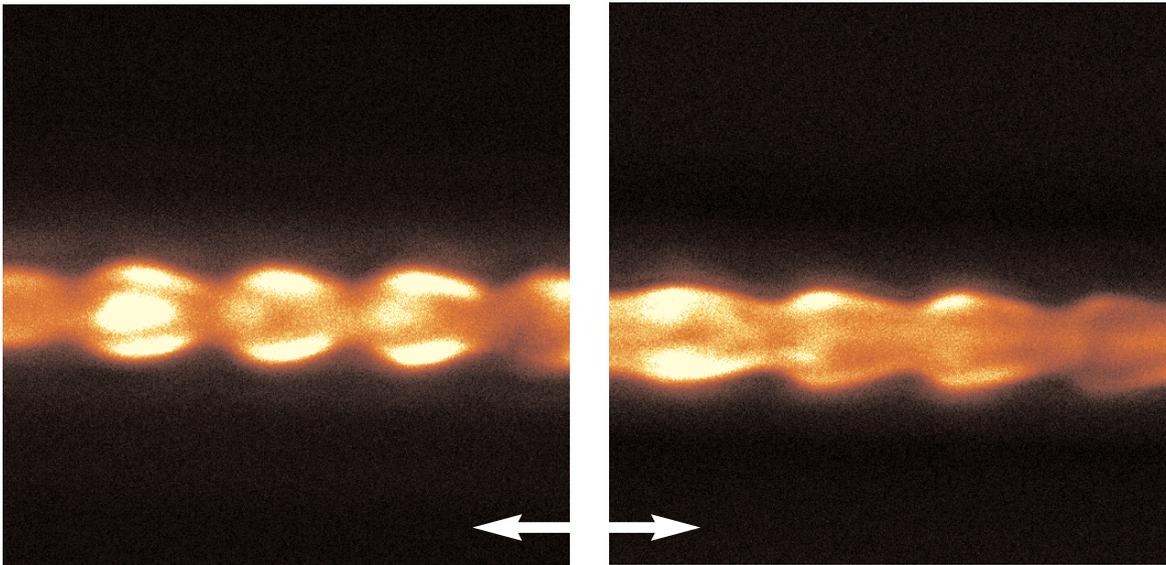


Abb. 5.12: Aufnahmen im konfokalen Fluoreszenzpolarisationsmikroskop von mit ASY 10 invertierten modulierten Poren. Links: Waagerechte Polarisation. Rechts: Senkrechte Polarisation, Kantenlänge $10\ \mu\text{m}$.

Es konnte gezeigt werden, dass es mit der Technik des Abformens durch einen glasartig erstarrenden Flüssigkristall prinzipiell möglich ist, die lokalen Direktorfelder in den Poren des makroporösen Siliziums zu bestimmen. Somit ergibt sich eine ideale Ergänzung zu den NMR-Untersuchungen, da dort die durchschnittliche Direktorverteilung ermittelt wird. Um das Direktorfeld noch genauer analysieren zu können, würde sich die Verwendung dickerer Poren anbieten, deren Durchmesser deutlich größer ist, als die Auflösungsgrenze des konfokalen Mikroskops. Die Verwendung eines niedermolekularen, glasartig erstarrenden Flüssigkristalls würde vermutlich, wegen der geringeren Viskosität, die Einstellung der thermodynamischen Gleichgewichtskonfiguration des Direktorfeldes begünstigen und könnte so zu ähnlichen Direktorfeldern führen, wie an 5CB durch NMR-Experimente beobachtet wurden.

5.3 Nanopartikel als Bausteine für photonische Kristalle

Die im Folgenden beschriebenen monodispersen Kugeln bestehen zum größten Teil aus Polymethylmethacrylat (PMMA). PMMA hat einige Vorteile: Es ist eines der wenigen Polymere, welches sich aufgrund seiner Transparenz und optischen Homogenität für optische Anwendungen eignet, so dass es Verwendung in Kunststofflinsen oder Nagellack findet. Des Weiteren ist es durch Elektronenstrahlolithographie strukturierbar, so dass die photonischen Kristalle im Nachhinein modifiziert werden können. Ein anderer wichtiger Aspekt ist die Möglichkeit der relativ leichten chemischen Variation der verwendeten Monomere an der Esterfunktionalität.

Eine weitere denkbare Möglichkeit für den Aufbau von Kolloidkristallen neben dichtesten Kugelpackungen, sind Kolloidkristalle, die in Analogie zu Ionenkristallen aus geladenen Partikeln aufgebaut sind. Daher ist es Ziel der im folgenden beschriebenen Synthese, die Oberfläche der Kugel in einfacher Weise zu verändern, um so zu elektrisch geladenen Partikeln zu gelangen. Dies bedeutet, dass sowohl die Art als auch die Anzahl der Ladungsträger an der Kugel gesteuert werden soll. Zusätzlich soll es möglich sein, die negativ und die positiv geladenen Kugeln aus denselben Vorläuferpartikeln herzustellen, so dass sich gleich große aber unterschiedlich geladene Kugeln ergeben.

Die Synthese der Partikel erfolgt als eine tensidfreie Emulsionspolymerisation in Anlehnung an ein von MÜLLER et al. entwickeltes Verfahren [148]. Der Syntheseweg ist in Abbildung 5.13 wiedergegeben. Die Hauptkomponente ist Methylmethacrylat. Weiter zugesetzte Monomere sind der Vernetzer (4-Oxahepta-1,6-diene-2,6-dicarboxylat, 10 Gew.%) und das bromfunktionalisierte Comonomer (ω -Bromoalkylacrylat, 10 Gew.%). Die Kettenlänge des Alkyl-Spacers im Comonomer variiert von Propylen über Hexylen zu Decylen. Als Initiator zur Polymerisation dient Kaliumperoxodisulfat. Die Details zur Synthese der Monomere und der Partikel sind in Referenz [149] beschrieben worden.

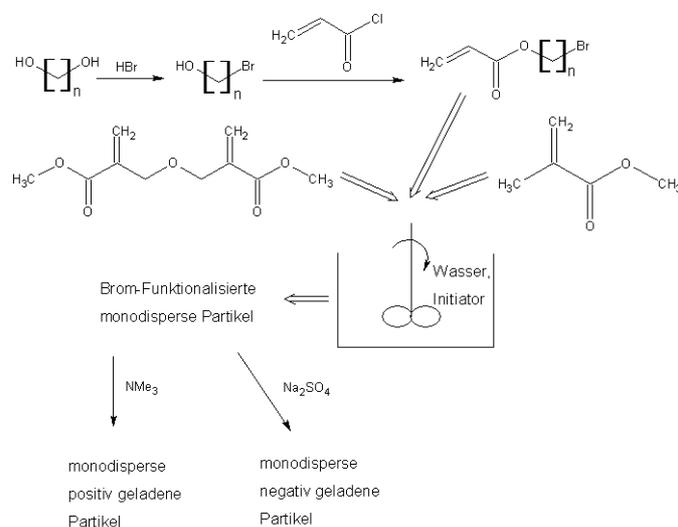


Abb. 5.13: Syntheseweg für die geladenen Partikel, durchgeführte Synthesen für $n = 3, 6, 10$.

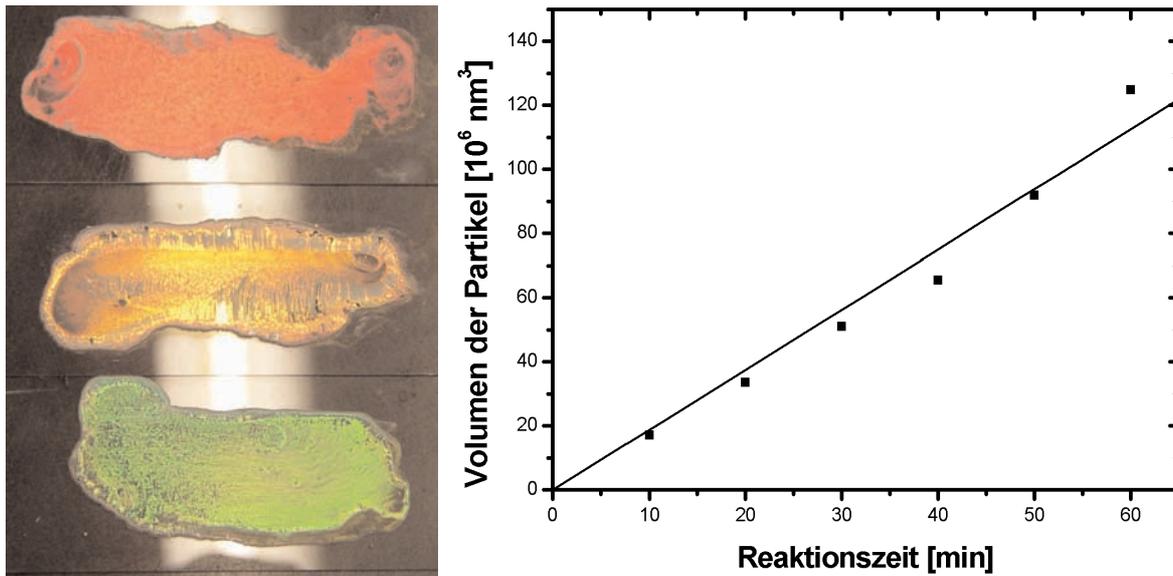


Abb. 5.14: Größenzuwachs der Partikel während der Emulsionspolymerisation. Links: getrocknete Proben aus dem Reaktionsgemisch. Rechts: Diagramm der Volumenzunahme gegen die Reaktionszeit, die Partikel-dimensionen sind mit dem Rasterkraftmikroskop bestimmt worden.

Das Starten der Polymerisation erfolgt durch die thermische Zersetzung des Initiators. Während der Emulsionspolymerisation wachsen die Partikel kontinuierlich. Der Reaktionsfortschritt wird durch regelmäßiges Ziehen von Proben kontrolliert. Aus Interferenzfarben bzw. Reflexionsspektren der getrockneten Proben lässt sich nach Gleichung 5.3 die Partikelgröße abschätzen. Für den Brechungsindex der Kugeln wird der von PMMA ($n_{\text{Kugeln}} = 1,4893$) [84] angenommen, da dieses der Hauptbestandteil der synthetisierten Kugeln ist.

In Abbildung 5.14 ist der Größenzuwachs in Abhängigkeit von der Reaktionszeit zu sehen. Der Durchmesser der Kugeln wurde während der Reaktion verfolgt, in dem getrocknete Proben mit dem Rasterkraftmikroskop vermessen wurden. Es lässt sich vermuten, dass der Größenzuwachs der Partikel über die Reaktionszeit konstant ist. Dieses ist auch an ähnlichen Systemen beobachtet worden [150].

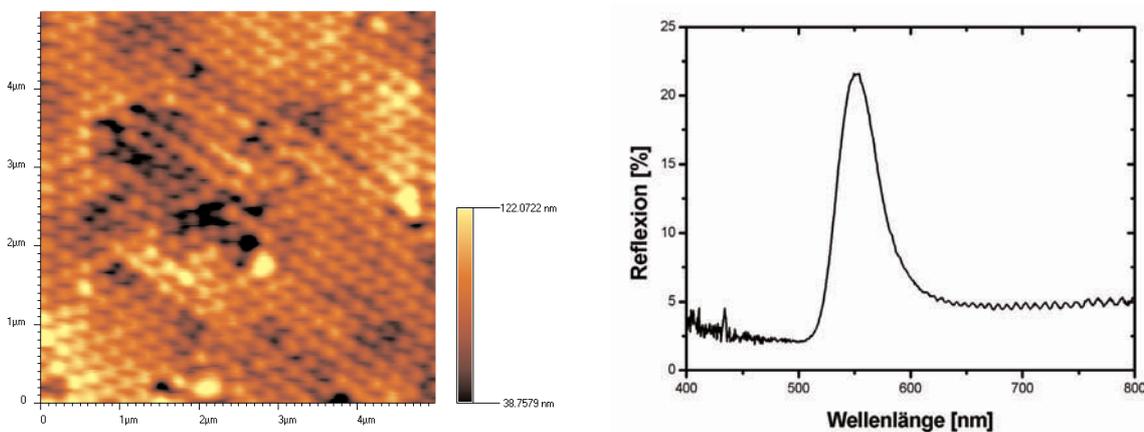


Abb. 5.15: Links: Aufnahme einer getrockneten Probe mit dem Rasterkraftmikroskop, Durchmesser der Kugeln 234 nm, Kantenlänge der Aufnahme 5µm. Rechts: Reflexionsspektrum derselben Probe. Hieraus ergibt sich nach Gleichung 5.3 ein Durchmesser von 242 nm.

Durch die Emulsionspolymerisation werden monodisperse Nanopartikel erhalten, die an der Oberfläche teilweise mit Bromalkylketten versehen sind. Diese Partikel bilden sowohl in Lösung durch Sedimentation (Abb. 5.19) als auch nach dem Eintrocknen Kolloidkristalle aus (Abb. 5.15). Der Durchmesser kann durch die Wahl der Reaktionszeit von 150 nm bis 450 nm eingestellt werden.

Um zu geladenen Kugeln zu gelangen, können die Bromfunktionalitäten in der Nähe der Oberfläche entweder mit Natriumsulfit (Na_2SO_3) oder mit Trimethylamin umgesetzt werden. Die Reaktion mit Natriumsulfit liefert durch Sulfonsäuren negativ geladene Kugeln. Der Umsatz mit Trimethylamin führt zu positiv geladenen Kugeln, welche quartäre Ammoniumgruppen tragen. Dass es sich um entsprechend geladene Kugeln handelt, wird durch die Wanderung im elektrischen Feld bestätigt.

In Abbildung 5.16 ist die rasterkraftmikroskopische Aufnahme einer getrockneten Probe von negativ geladenen Kugel dargestellt. Die Kugelgestalt ist immer noch vorhanden und es wird die regelmäßige Überstruktur eines Kolloidkristalls ausgebildet. Diese wird auch makroskopisch durch die beobachteten Interferenzfarben bestätigt. Der Durchmesser der Partikel hat sich gegenüber den Vorläuferpartikeln nicht signifikant verändert. Die Ladungs-

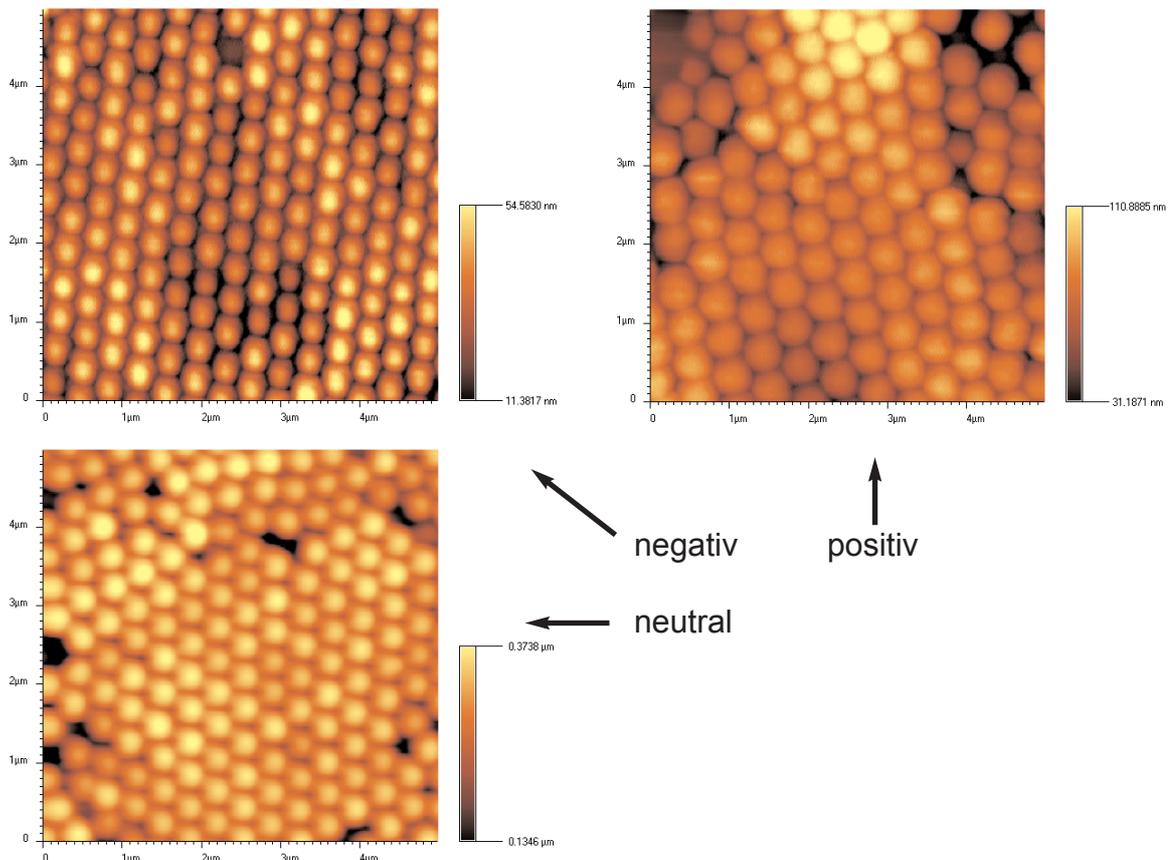


Abb. 5.16: Aufnahme einer getrockneten Probe mit dem Rasterkraftmikroskop im Pulsed-Force-Modus.

Oben links: Negativ geladene Partikel. Oben rechts: Positiv geladene Partikel.

Unten: Neutrale bromfunktionalisierte Partikel, Kantenlänge jeweils $5\ \mu\text{m}$. Alle Partikel gehören zu demselben Polymerisationsansatz, der unterschiedlich weiterbehandelt wurde.

dichte, die nach Austausch des Gegenions (Na^+) gegen H^+ durch Titration erhalten wird, variierten für die positiv geladenen Partikel, je nach eingesetzter Charge, zwischen $12 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ und $45 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

Die positiv geladenen Partikel haben immer eine höhere Ladungsdichte als die entsprechenden negativ geladenen. Die Ladungsdichte erreicht bei den negativ geladenen Kugeln Werte bis zu $90 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Durch die Menge an zugesetztem Trimethylamin ist die Steuerung der Ladungsdichte möglich. Dies ist in Abbildung 5.17 wiedergegeben. Die resultierende Ladungsdichte kann auch über die eingesetzte Menge an bromfunktionalisiertem Comonomer beeinflusst werden. Dieses ermöglicht jedoch nur eine grobe Steuerung der Ladungsdichte. In den Aufnahmen (Abb. 5.16) mit dem Rasterkraftmikroskop wird deutlich, dass der Durchmesser der positiv geladen Partikel leicht zugenommen hat. Trotzdem bilden diese im getrockneten Zustand immer noch eine geordnete Struktur aus. Die Zunahme des Durchmessers kann durch die hohe Ladungsdichte und die damit verbundenen elektrostatischen Abstoßungen bedingt sein.

Ergebnisse von Lichtstreuungsmessungen an Lösungen der positiv geladenen Partikel zeigen, dass die Größenzunahme hier noch ausgeprägter ist, als im getrockneten Zustand [149, 151]. Dieses Schwellverhalten ist abhängig von der vorgegebenen Elektrolytkonzentration und der Ladungsdichte der Partikel. Ab einer Ladungsdichte von $55 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ wird ein Schwellen der Partikel in Lösung beobachtet. Der Radius kann um bis 20 % zunehmen.

Eine mögliche Erklärung für die höheren Ladungsdichten der positiv geladenen Partikel ist, dass die Substitution der Bromgruppen relativ langsam stattfindet. Hierbei werden zuerst einige Gruppen an der Oberfläche ausgetauscht, es kommt zur Bildung einer Stern-Schicht [152]. Durch diese elektrostatische Barriere kann Trimethylamin als Neutralteilchen leichter hindurch diffundieren als das geladene Sulfition. Es ist zusätzlich denkbar, dass die Trimethylamin-Moleküle eine endliche Strecke in die Partikel hineindiffundieren und zusätzlich im Volumen der Partikel Ladungen erzeugen.

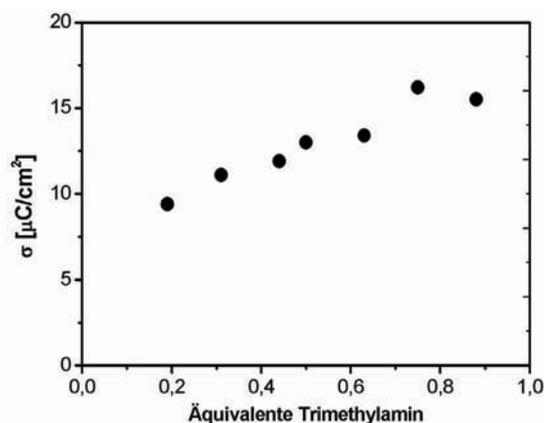


Abb. 5.17: Resultierende Ladungsdichte der positiv geladenen Partikel in Abhängigkeit der zugesetzten Menge an Trimethylamin. Ein Äquivalent an Trimethylamin entspricht der Menge, die bei vollständigem Umsatz zur Generierung der Ladungsdichte notwendig ist, die bei der Reaktion mit einem Überschuss an Trimethylamin erhalten wird.

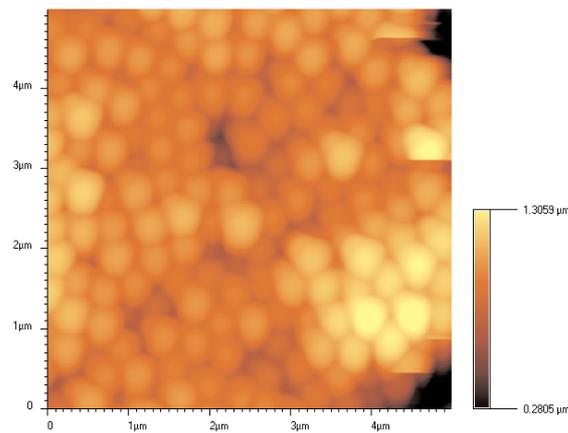


Abb. 5.18: Aufnahme mit dem Rasterkraftmikroskop: getrocknete Probe der Mischung aus positiv und negativ geladenen Partikeln, Kantenlänge 5 μm .

Beim Zusammengeben von positiv und negativ geladenen Partikeln fällt nach einiger Zeit ein Niederschlag aus. Die Untersuchung dieses Niederschlages mit dem Rasterkraftmikroskop zeigt, dass es sich hierbei um eine völlig ungeordnete Struktur handelt. Es ist zwar immer noch eine kleine lokale Nahordnung vorhanden, jedoch keine Fernordnung mit einer periodischen Struktur, welche sich als photonischer Kristall eignen würde.

Dennoch eröffnet dieses Syntheseverfahren eine große Anzahl von Möglichkeiten bei der Herstellung von photonischen Strukturen. Sowohl die bromfunktionalisierten, als auch die negativ oder positiv geladenen Partikel bilden leicht Kolloidkristalle aus. Es ist auch möglich, die Gegenionen der geladenen Kugeln gegen beliebige andere Ionen auszutauschen. Dies ist am Beispiel von Silber-, Chromat- und Permanganationen gezeigt worden. Hierdurch ist eine gezielte Beeinflussung der optischen Eigenschaften möglich. Durch die Adsorption von Silberionen und deren Reduktion an der Oberfläche, sollte es möglich sein, diese als Kristallkeime zu nutzen und so zu Kern-Schale-Partikeln mit einer Silberschale zu kommen. Des Weiteren bildet das Schwellverhalten der Partikel in Abhängigkeit von der Elektrolytkonzentration eine Möglichkeit, die Gitterkonstante des photonischen Kristalls und damit seine optischen Eigenschaften einzustellen.

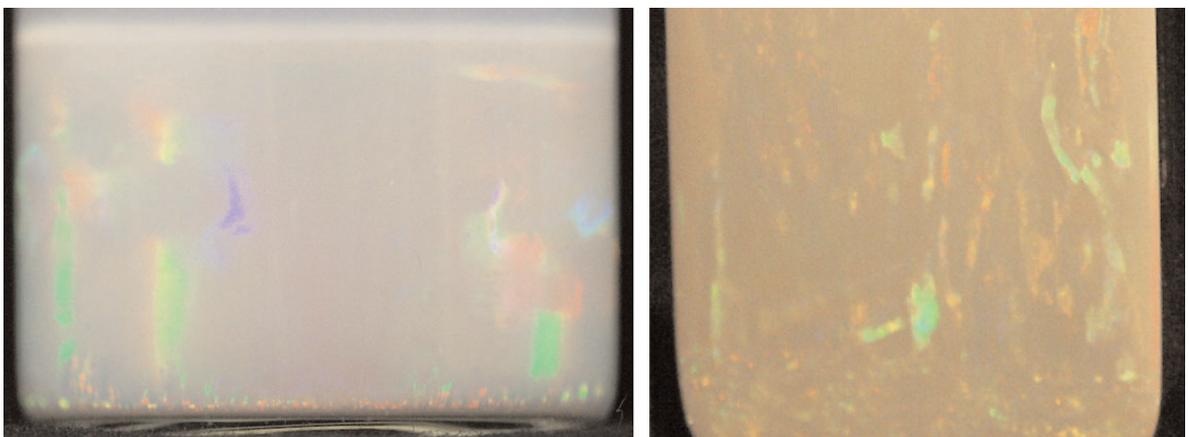


Abb. 5.19: Ausgebildete Kolloidkristalle in Lösung. Links: Bromfunktionalisierte neutrale Partikel. Rechts: Negativ geladene Partikel.

6. Prozeduren und Messabläufe der Rastersondenmikroskopie

6.1 Rasterkraftmikroskopie

Fast alle in dieser Arbeit vorgestellten rasterkraftmikroskopischen Messungen sind mit dem WiTec alpha System durchgeführt worden. Es handelt sich dabei um einen modular aufgebauten Messplatz für Rasterkraft-, optische Nahfeld- und konfokale Mikroskopie. Der modulare Aufbau gewährt Zugang zu fast allen Mess- und Regelsignalen. Dies hat den großen Vorteil, dass sich eine Vielzahl von Messmodi schnell und einfach realisieren lassen. Auf der anderen Seite ist das System daher nicht bedienungsfreundlich. Das zentrale Element des Messplatzes ist ein Piezo-Tisch, mit dem die Rasterbewegung der Probe ausgeführt wird. Der Tisch hat einen lateralen Rasterbereich von $100\ \mu\text{m}$ mit einer nominalen Auflösung von $2,5\ \text{nm}$. In z-Richtung hat der Tisch einen Hub von $20\ \mu\text{m}$ mit einer nominalen Auflösung von $0,5\ \text{nm}$. Die nominale Auflösung ist durch die digitale Auflösung des Analog-Digital-Wandlers gegeben. Durch eine Vorverstärkung des Signals kann die digitale Auflösung um den Verstärkungsfaktor erhöht werden. Der maximal nutzbare Hub verkleinert sich dann um diesen Faktor. Der große Vorteil des Rastertisches ist, dass er mit kapazitiven Sensoren einen in sich geschlossenen Regelkreis bildet, so dass die angelegte oder abgegriffene Spannung immer direkt proportional zur Auslenkung des Tisches ist. Durch den geschlossenen Regelkreis werden die nicht-linearen Effekte der Piezoelemente, wie Hysterese oder Nachkriechen, intern kompensiert. Für Messungen bei sehr hohen Rastergeschwindigkeiten erweist es sich als vorteilhaft, diese Regelung in z-Richtung auszuschalten.

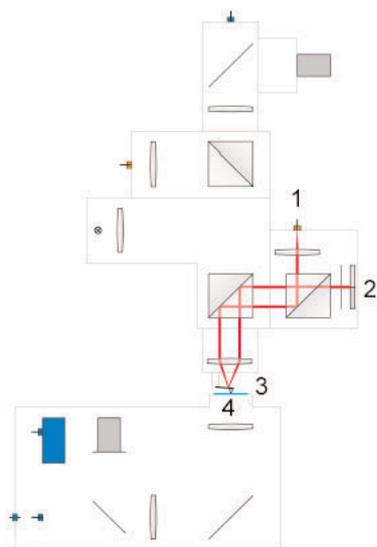


Abb. 6.1: Links: Prinzipieller Aufbau des WiTec Gerätes für Messungen mit der Rasterkraftmikroskopie, 1) Einkoppelung des IR-Laserstrahls zur Bestimmung der Verbiegung des Cantilevers, 2) Segmentierte Photodiode, 3) Cantilever, 4) Piezo-Tisch. Rechts: Objektiv mit Cantileverhalterung, darunter Piezo-Tisch nach [153].

Es wird dann aber immer noch der Wert des kapazitiven Sensors durch den AD-Wandler eingelesen, so dass die exakten Höhenwerte bestimmt werden. Als Beispiel für die sehr gute Linearität des Rastertisches ist in Abbildung 6.2 die Aufnahme eines Kalibrationsgitters gezeigt. Der Rastertisch befindet sich auf einem Kreuzverschiebetisch, der eine Grobpositionierung der Probe erlaubt. Der Probenhalter im Rastertisch kann gegen einen mit Kühlschlangen versehenen Halter ausgetauscht werden, so dass die Temperatur der Probe mit einem angeschlossenen Thermostaten im Bereich von $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ungefähr eingestellt werden kann.

Über dem Rastertisch befindet sich ein Auflichtmikroskop der Firma Zeiss (AxioTech), das zum einen die Beobachtung der Probe im Lichtmikroskop erlaubt, zum anderen ein Objektiv (sechsfache Vergrößerung) mit einer Halterung für den Cantilever besitzt. Die Beobachtungen durch das Mikroskop erfolgen aus Sicherheitsgründen mit einer CCD-Kamera. Des Weiteren sind hier die Optik für die Detektion der Verbiegung des Cantilevers nach dem Lichtzeigerprinzip und die dazu gehörende segmentierte Photodiode eingebaut. Dieser Mikroskoparm ist auf einem schrittmotor-gesteuerten Turm befestigt, der ein Absenken der kompletten Einheit auf die Probe zu erlaubt. Durch diesen Aufbau wird das ganze System im Vergleich zum Aurora-System sehr anfällig für mechanische Schwingungen. Daher befindet sich das Gerät auf einem aktiv schwingungsgedämpften Tisch. Die aktive Dämpfung ist bei Messungen immer einzuschalten, jedoch bei Manipulation am Gerät zu deaktivieren, um eine lange Lebensdauer des Tisches zu gewährleisten.

6.1.1 Messungen im Kontakt-Modus

Nach dem Unterlegen der Probe und Auswahl der zu messenden Stelle mit Hilfe des Lichtmikroskops wird der Cantilever montiert. Dieser ist auf kleinen Unterlegscheiben montiert und wird magnetisch am Mikroskop gehalten. Für das Ankleben der Cantilever an die Unterlegscheiben hat sich Nagellack bewährt. Unter Kontrolle mit dem Lichtmikroskop wird der Cantilever so gedreht, dass er genau auf den Operator vor dem Mikroskop zeigt. Hierdurch wird gewährleistet, dass eine horizontale Auslenkung des Cantilevers nur zu einer Änderung des Signals der oberen und der unteren Segmente der Photodiode führt. Durch das Verschieben des Cantilevers wird die Reflexion des IR-Lasers, der zur Regelung dient, auf die Rückseite des Cantilevers justiert. Es ist darauf zu achten, dass der Laser zum einen möglichst weit vorne auf den Cantilever trifft und dass zum anderen eine maximale Laserintensität die segmentierte Photodiode erreicht. Hiernach wird die Photodiode so justiert, dass das Differenzsignal *rechts-links* gleich Null und das Signal *oben-unten* gleich $0,1\text{ V}$ ist. Dieses Signal *oben-unten* dient als Stellgröße des Regelkreises. Da es bei einer Annäherung an die Probe größer wird, muss der Schalter zur Wahl der Regelpolarität auf *DC* stehen. Als Regelpunkt wird ein Wert von ungefähr $0,2\text{ V}$ eingestellt. Sind diese Vorbereitungen getroffen, wird der Cantilever durch Absenken des ganzen Mikroskoparms in die Nähe der Probenoberfläche

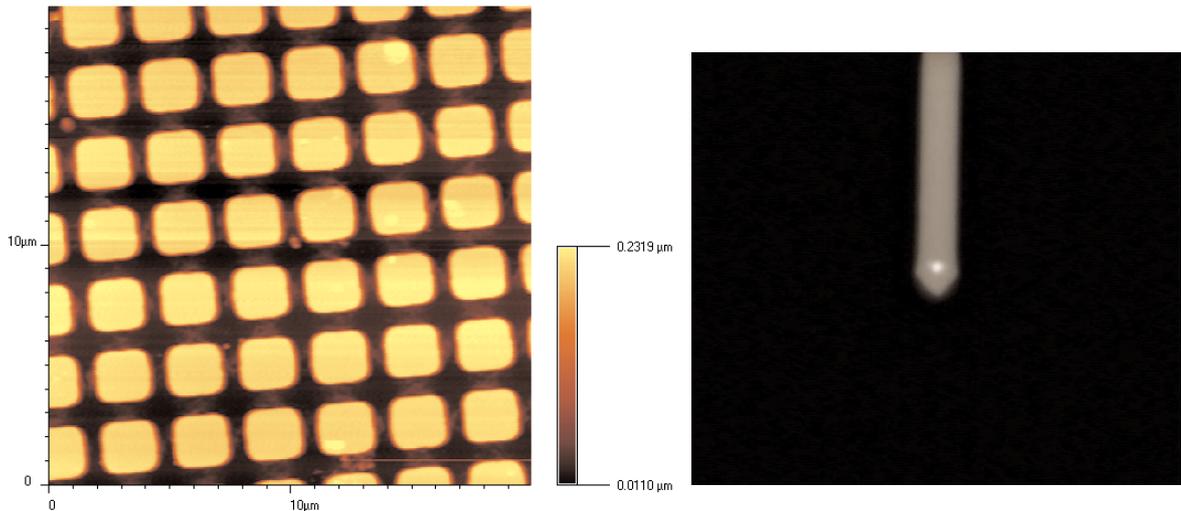


Abb. 6.2: Links: Aufnahme eines Gitters im Kontakt-Modus, Kantenlänge 20 μm .

Rechts: Cantilever mit Reflexion des IR-Lasers zur Abstandsregelung, durch das Lichtmikroskop beobachtet.

positioniert. Die Feinannäherung geschieht automatisch. Über das verwendete Steuerprogramm *ScanCtrl* können alle für die Aufnahme wichtigen Parameter wie Rasterbereich (10 μm), Rastergeschwindigkeit (0,5 Sekunden/Zeile), und digitale Auflösung (256 mal 256 Punkte) eingestellt werden. Die in Klammern angegebenen Werte haben sich als Startpunkt bei unbekanntem Proben bewährt. Diese sind aber auf jeden Fall der jeweiligen Probe und dem Messziel anzupassen. An der analogen Regeleinheit sind der Integral- und der Proportionalverstärkungsfaktor (2,00 und 4,00) und der Regelpunkt (0,2 V) des Steuerkreises einzustellen. Die Werte in Klammern sind wieder gute Ausgangswerte. Die Verstärkungsfaktoren sind zum einen so hoch einzustellen, dass die Spitze auch in Bereichen, in denen die Topographie stark abfällt, noch Kontakt zur Probe hat, zum anderen müssen sie jedoch klein genug sein, um Oszillationen im Regelkreis zu vermeiden. Lassen sich diese beiden Aspekte nicht miteinander vereinbaren, ist die Rastergeschwindigkeit zu senken und/oder der Regelpunkt zu erhöhen. Prinzipiell sollte der Regelpunkt aber so niedrig wie möglich gewählt werden, um die Kräfte zwischen Probe und Spitze zu minimieren und damit eine Beschädigung von beiden zu vermeiden. Zur Auswertung und Bearbeitung der resultierenden Aufnahmen steht das Programm *ImageCTRL* zur Verfügung.

6.1.2 Messungen im Pulsed-Force-Modus

Vor der Messung ist das Signal *oben-unten* von der Photodiode auf den *Force-In* Eingang des Pulsed-Force-Moduls zu legen. Der *Feedback* Ausgang dieser Komponente ist mit der analogen Regelelektronik zu verbinden. Der Ausgang *Modulation* ist mit der Piezokeramik am Messkopf zu verbinden. Zur Aufnahme der Adhäsion und der Steifigkeit müssen diese Signale des Pulsed-Force Moduls auf jeweils einen Eingang des AD-Wandlers gegeben werden. Vor Beginn der Annäherung sind folgende Einstellungen am Pulsed-Force-Modul vorzunehmen: Sub. Baseline = *off*, Drehknopf = *Approche* und Modulation = 0 V. Mit diesen

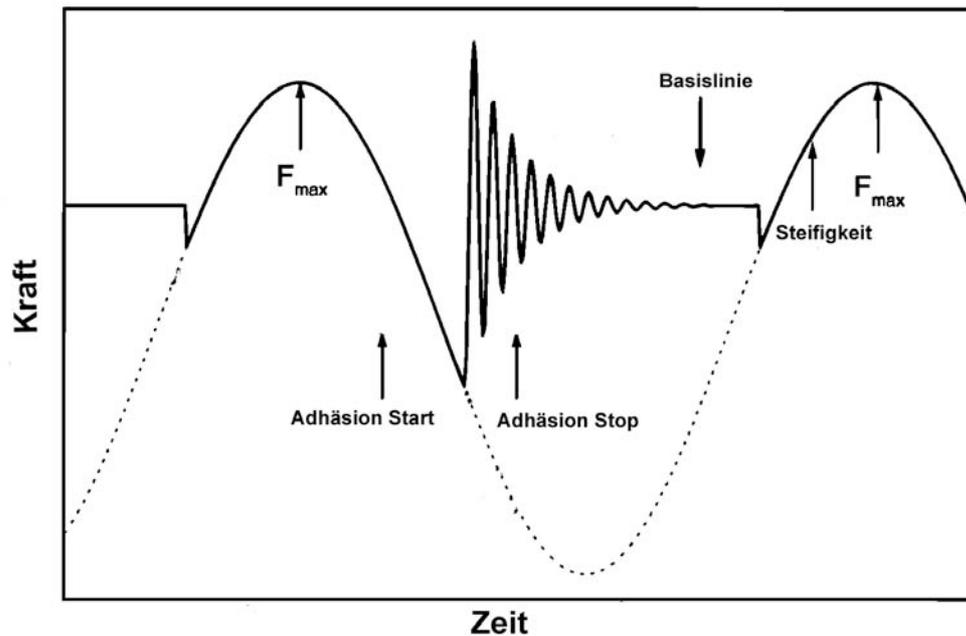


Abb. 6.3: Position der Trigger (F_{max} : Maximalkraft, Adhäsion Start und Stop, Basislinie, Steifigkeit) im Pulsed-Force-Modus.

Einstellungen wird das Signal von der Photodiode ohne Veränderung zur Regeleinheit weitergegeben. Daher erfolgen die Justage des Cantilevers und die Annäherung an die Probe wie im Kontakt-Modus. Ist die Spitze im Kontakt mit der Probe, wird der Wert der Modulation langsam hochgeregelt (ca. 5 V). Hierbei wird über das Oszilloskop die Kraft (*oben-unten* Signal der Photodiode) beobachtet. Sobald eine sinusförmige Modulation zu sehen ist, wird der Trigger *Maximalkraft* auf dem Oszilloskop über dem Maximum des sinusförmigen Kraftsignals positioniert. Ist dies geschehen, wird der Drehregler auf *Measure* gestellt. Hierdurch wird nur das maximale Signal von der Photodiode an die Regeleinheit weitergegeben. Die Modulation wird soweit erhöht, bis der Cantilever zeitweise den Kontakt zur Probe verliert und mit seiner Eigenfrequenz frei ausschwingt. In diesem Bereich des Ausschwingens wird der Trigger *Basislinie* gesetzt. Danach kann die Basislinienkorrektur erfolgen. Hierbei kann unter Umständen das ganze Regelsignal zusammenbrechen. Um dies zu vermeiden, ist die Modulation so groß und der Regelpunkt so klein zu wählen, dass die Zeit, in der die Spitze keinen Kontakt zur Probe hat, die Hälfte bis zwei Drittel einer Periode ausmacht. Die maximale Kraft auf die Probe wird allein durch den Regelpunkt und nicht durch das Ausmaß der Modulation bestimmt. Nach erfolgreicher Basislinien-Korrektur werden die Trigger *Steifigkeit* und *Adhäsion Start* und *Adhäsion Stop* gemäß Abbildung 6.3 eingestellt. Hierdurch wird der Wert der Steigung der Kraft-Zeit-Kurve am Punkt des Steifigkeits-Triggers und der kleinste Kraftwert zwischen den beiden Adhäsions-Triggern ermittelt. Die weiteren Einstellungen erfolgen wie im Kontakt-Modus, jedoch muss die Einstellung des Regelpunktes unter Korrektur aller Triggereinstellungen in kleinen Schritten erfolgen.

6.1.3 Messungen im Intermittent-Kontakt

Hier stehen zwei Messmöglichkeiten zur Verfügung:

- Messungen mit einem Lock-In-Verstärker
- Messungen mit einem RMS-Wandler

Durch beide Verfahren wird ein Signal erhalten, das proportional zur Amplitude des Cantilevers ist. Die Justage des Cantilevers und der Photodiode erfolgt in beiden Fällen wie im Kontakt-Modus.

Bei den Messungen mit dem Lock-In-Verstärker können nur die Cantilever verwendet werden, welche eine Resonanzfrequenz von ca. 75 kHz haben, da der Verstärker nur bis 105 kHz arbeitet. Zur Anregung der Schwingung des Cantilevers dient der im Lock-In-Verstärker (Stanford Research SR 830) eingebaute Schwingungsgenerator. Dieser wird unter Verwendung von einem oder zwei Dämpfungsgliedern von je 3dB mit der Piezokeramik im Messkopf verbunden. Das *oben-unten* Signal der Photodiode wird auf den Eingang des Lock-In-Verstärkers gelegt. Mit dem Programm *Rfind*, welches die Anregungsfrequenz durchstimmt und das Signal vom Verstärker aufzeichnet, lässt sich die Resonanzfrequenz des Cantilevers einfach finden.

Das sogenannte *Fast-X* Signal des Lock-In-Verstärkers wird auf den Eingang der Regeleinheit gelegt. Da die Regelgröße bei Annäherung an die Probe kleiner wird, ist der Wahlschalter der Polarität des Regelkreises auf *AC* zu stellen. Der zweite Ausgang des Lock-In-Verstärkers, der die Phasenverschiebung angibt, kann mit einem Eingang des A/D-Wandlers verbunden und während der Messung ebenfalls aufgezeichnet werden. Die Schwingungsamplitude ist so klein wie möglich zu wählen. Andererseits darf der Cantilever nicht an der Probe haften bleiben und das Signal muss groß genug sein, um eine Regelung möglich zu machen. Ein guter Ausgangswert ist 50 mV. Die Zeitkonstante am Verstärker wird auf 1 ms gesetzt und der Verstärkungsfaktor ist so zu wählen, dass das Regelsignal ungefähr einen Wert von 2 V hat. Für höhere Werte ist der Regelkreis leider nicht optimiert. Als Regelpunkt wird ein 20 % geringerer Wert bezogen auf den Wert der freien Schwingung des Cantilevers in Luft eingestellt. Nach der automatischen Annäherung der Spitze an die Probe ist der Regelpunkt nachzustellen. Da der Winkel zwischen Probe und Cantilever extrem flach ist, im Vergleich zu anderen Rasterkraftmikroskopen, ist die erste Dämpfung, die der Cantilever erfährt, nur durch das Luftpolster zwischen Probe und Spitze bedingt. Um dies auszuschließen, wird der Regelpunkt vorsichtig vermindert; ändert sich hierbei signifikant die z-Position des Tisches, so liegt nur eine Luftdämpfung vor. Diese Verminderung wird so lange fortgesetzt, bis die z-Position des Tisches fast konstant bleibt. Im Normalfall ist dies bei der Hälfte des Wertes der freien Schwingung erreicht. Die weitere Optimierung der Parameter erfolgt wie im Kontakt-Modus, zusätzlich kann hier jedoch die Einstellung des Lock-In-Verstärkers optimiert werden.

Bei der Verwendung von Cantilevern mit einer Resonanzfrequenz von ca. 330 kHz erfolgt die Anregung mit einem separaten Funktionsgenerator (Stanford Research DS 335) ebenfalls unter Verwendung von Dämpfungsgliedern. Das *oben-unten* Signal der Photodiode wird in den RMS-Wandler (Aufbau von Dipl.-Ing. OESTERHAUS nach Plänen von Prof. ANSELMETTI) gespeist. Das Ausgangssignal des RMS-Wandlers dient als Regelgröße. Hier wird ebenfalls ein Wert von 2 V, der der freien Schwingung des Cantilevers entspricht, angestrebt. Die Ermittlung der Resonanzfrequenz erfolgt durch manuelles Durchstimmen des Funktionsgenerators. Der weitere Messablauf erfolgt wie oben beschrieben.

Die Messungen mit dem Lock-In-Verstärker haben zwar den Vorteil, dass zusätzlich das Phasensignal aufgezeichnet wird, jedoch ist die Stabilität und die erreichte Auflösung geringer als bei der Verwendung von Cantilevern mit der höheren Resonanzfrequenz. Daher werden im Regelfall die Cantilever mit der höheren Resonanzfrequenz (330 kHz) bevorzugt.

6.1.4 Abbildung von ferroelektrischen Domänen

Zur Messung von ferroelektrischen Domänen wird im Prinzip der Aufbau wie für Messungen im Kontakt-Modus verwendet. Zusätzlich wird jedoch ein Potenzial zwischen Spitze und Probenrückseite angelegt. Hierzu wird ein spezieller Cantilever-Halter verwendet. Die Leitfähigkeit ($R = 0,01 \Omega/\text{cm} - 0,025 \Omega/\text{cm}$) der Standard Silizium-Cantilever ist normalerweise ausreichend, jedoch ergeben sich bessere Ergebnisse bei der Verwendung von Platinbeschichteten Cantilevern. Es ist bei allen Cantilevern mittels Silberleitlack sicherzustellen, dass diese einen elektrischen Kontakt zur Unterlegscheibe haben.

Das Signal des im Lock-In-Verstärker eingebauten Schwingungsgenerators wird zwischen Spitze und Probenrückseite angelegt. Welche Polarität zu besseren Ergebnissen führt, ist von Fall zu Fall verschieden. Das *oben-unten* Signal der Photodiode wird geteilt und sowohl in den Lock-In-Verstärker als auch in die Regeleinheit gespeist. Ohne dass eine Spannung an

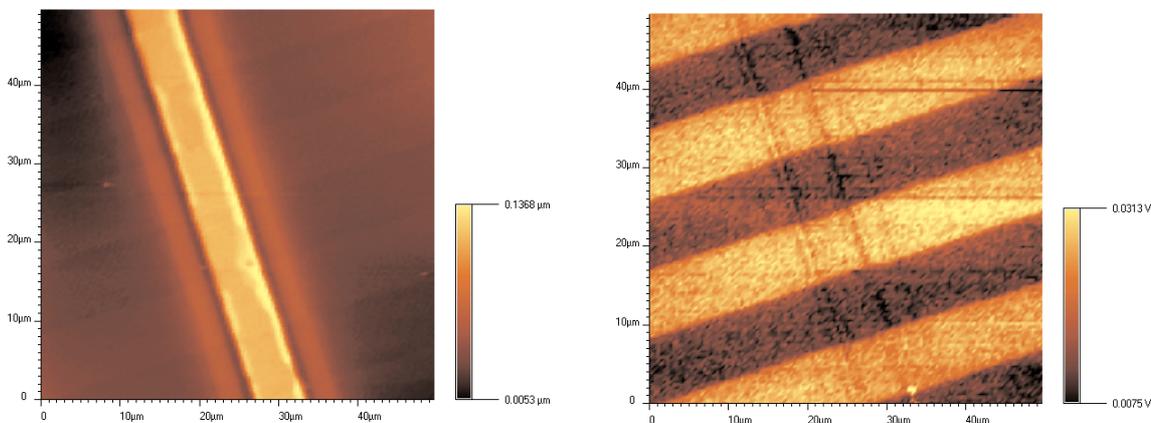


Abb. 6.4: Aufnahmen von periodisch gepoltem Lithiumniobat mit einer Wellenleiterstruktur. Links: Aufnahme der Topographie, es ist der Wellenleiter zu sehen. Rechts: Simultan bestimmtes Bild der Phasenverschiebung. Die periodisch gepolten Bereiche sind zu erkennen. Das Signal der Amplitude ist nicht gezeigt, da es kontrastarm ist. Kantenlänge jeweils 50 μm.

der Probe anliegt, wird die Spitze wie im Kontakt-Modus in Kontakt zur Probe gebracht. Ist dieses geschehen, wird eine sinusförmige Wechselfspannung (2 V - 5 V) zwischen Probe und Spitze angelegt und mit dem Programm *Rfind* die Frequenz gesucht, welche eine maximale Amplitude liefert. Das Signal der Amplitude und der Phasenverschiebung vom Lock-In-Verstärker werden an den A/D-Wandler weitergeleitet und bei der Messung ebenfalls aufgezeichnet. Zusätzlich kann noch das Rechts-Links Signal der Photodiode mit einem zweiten Lock-In-Verstärker analysiert werden und so die laterale Komponente der piezoaktiven Domänen abgebildet werden.

In Abbildung 6.4 ist ein Beispiel für diese Technik zu sehen. Es handelt sich um eine Lithiumniobat-Probe (zur Verfügung gestellt von Prof. SOHLER, Universität Paderborn). In dieser ist durch Aufdampfen von Titan ein Wellenleiter aufgebracht worden. Dieser ist deutlich in der Topographie zu sehen. Rechtwinklig hierzu ist die Polarisation des Lithiumniobats periodisch gepolt worden, so dass die spontane Polarisation entweder aus der Probenebene heraus oder hinein zeigt. Diese Änderung ist nur im Amplituden- und Phasensignal sichtbar [24].

6.1.5 Nanolithographie

Das Programm *ScanCTRL* verfügt über eine umfangreiche Option zur Lithographie mit dem Kraftmikroskop. Hierzu können mit dem Cantilever Strukturen in dünne Polymerfilme geschrieben werden. Als Vorlage dienen HPGL-Plotterdateien, die mit jedem gängigen Grafikprogramm erzeugt werden können.

Um die Spitze von der Probe abzuheben, wenn ein anderer Ort angefahren werden soll, ohne eine Linie zu ritzen, gibt das Programm einen TTL-Puls auf den *Image* Ausgang aus. Hierzu muss im Programm die Option *Image Trigger = low* aktiviert sein. Dieses Signal wird über einen Operationsverstärker (Tektronix TM 503A) zum *oben-unten* Signal der Photodiode addiert. Das Summensignal wird in die Regeleinheit gespeist.

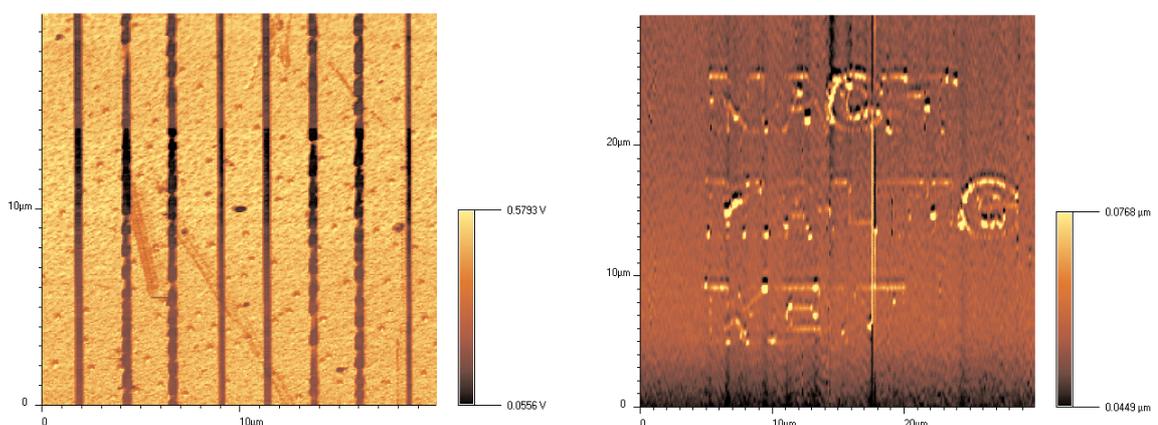


Abb. 6.5: Aufnahmen von Strukturen, die durch Kratzen mit dem Cantilever in PMMA-Filmen entstanden sind. Links: Aufnahme eines geritzten Gitters im Adhäsionssignal, Kantenlänge 20 μm . Rechts: Topographie, eingeritzter Text „Nachhaltigkeit“, Kantenlänge 30 μm .

Die Annäherung der Spitze erfolgt wie im Kontakt-Modus unter Trennung der Verbindung vom *Image* Ausgang und dem Operationsverstärker. Ist die Spitze im Kontakt zur Probe, wird diese Verbindung wieder hergestellt und der Regelpunkt auf einen höheren Wert (0,7 V) gesetzt, damit es durch die größere Kraft zwischen Spitze und Probe zu einem Materialabtrag kommt. Nach dem Starten der Lithographie-Routine erfolgt die Probenstrukturierung völlig autonom. In Abbildung 6.5 ist das Ergebnis der durch Kratzen erfolgten Strukturierung eines dünnen Polymethylmethacrylat-Films zu sehen.

Mit dem Aufbau sind im Prinzip auch andere Lithographie-Techniken möglich wie: Dip-Pen [154], Anodische Oxidation [155] oder Nahfeldlithographie [156].

6.1.6 Verwendete Cantilever

In der folgenden Tabelle sind die in dieser Arbeit verwendeten Cantilever mit ihren Parametern aufgeführt. Alle Cantilever bestehen aus hochdotiertem Silizium und haben einen Kurvenradius an der Spitze kleiner als 10 nm. Die angegebenen Werte für die Eigenschaften der Cantilever sind nur Durchschnittswerte und einer starken Streuung unterworfen. Es ist wichtig, dass die Rückseite der Cantilever mit Aluminium verspiegelt ist, damit eine genügend große Lichtintensität zur Photodiode gelangt. Die aufgeführten Cantilever gibt es sowohl von der Firma Nanosensors als auch von der Firma Budgetsensors. Die Streuung in der Kraftkonstante ist bei den Cantilevern der Firma Budgetsensors zwar geringfügig höher, aber aufgrund des Preisvorteils ist diesen der Vorzug zu geben. Die Cantilever für den Pulsed-Force-Modus (Type FM) lassen sich auch im Kontakt oder Intermittent-Kontakt betreiben, aber die Resultate sind nicht so gut wie bei der Verwendung von den Spezial-Cantilevern, so dass diese nur eine Notlösung sind. Für die Lithographie eignen sich die Pulsed-Force Cantilever sehr gut.

Typ	Anwendungsbereich	Kraftkonstante [N/m]	Resonanzfrequenz [kHz]
Kontakt	Kontakt-Modus	0,2	13
FM	Pulse-Force-Modus, Intermittent-Kontakt, Kontakt	2,8	75
NC	Intermittent-Kontakt	42	330

6.2 Optische Nahfeldmikroskopie

Im Rahmen dieser Arbeit standen das Aurora System der Firma Thermomicroscope/Veeco und das Gerät der Firma WiTec zur Verfügung. Bei dem Aurora Model handelt es sich um ein optisches Nahfeldmikroskop, in welchem beschichtete Glasfaserspitzen als Nahfeldsonden eingesetzt werden. Das Gerät der Firma WiTec basiert hingegen auf Cantilevern mit einer optischen Apertur. Beide Geräte benutzen die Nahfeldsonde zur Beleuchtung der Probe und können das Licht sowohl in Transmission als auch in Reflexion detektieren.

6.2.1 Nahfeldmikroskopie mit dem Aurora System

Das Aurora System war das erste kommerziell vertriebene optische Nahfeldmikroskop. Die Nahfeldsonde bleibt hier ortsfest und die Probe führt die Rasterbewegung aus. Die Probe ist auf einem Dreibein-Piezoscanner aus stehenden, piezoelektrischen Röhren befestigt. Da dieser Rastertisch keine internen Sensoren hat, welche die Auslenkung messen, und da die Piezokeramiken einem Alterungsprozess unterworfen sind, muss das System jährlich mit Testgittern kalibriert werden. Zur Abstandsdetektion wird die Stimmgabeltechnik nach KARRAI benutzt [47]. Zum Sammeln des Lichtes im Fernfeld dient im Fall einer Transmissionsmessung ein Objektiv mit 50facher Vergrößerung und bei Reflexionsmessungen ein Objektiv mit 20facher Vergrößerung. Die Detektion des Lichtes erfolgt standardmäßig mittels eines Photomultipliers. Zusätzlich ist das System mit einer Avalanche-Photodiode (SPCM-AQR-14 PerkinElmer) erweitert worden, um Messungen bei sehr geringen Lichtausbeuten durchführen zu können, wie z. B. Messungen der Fluoreszenzstrahlung. Die Grobannähe-

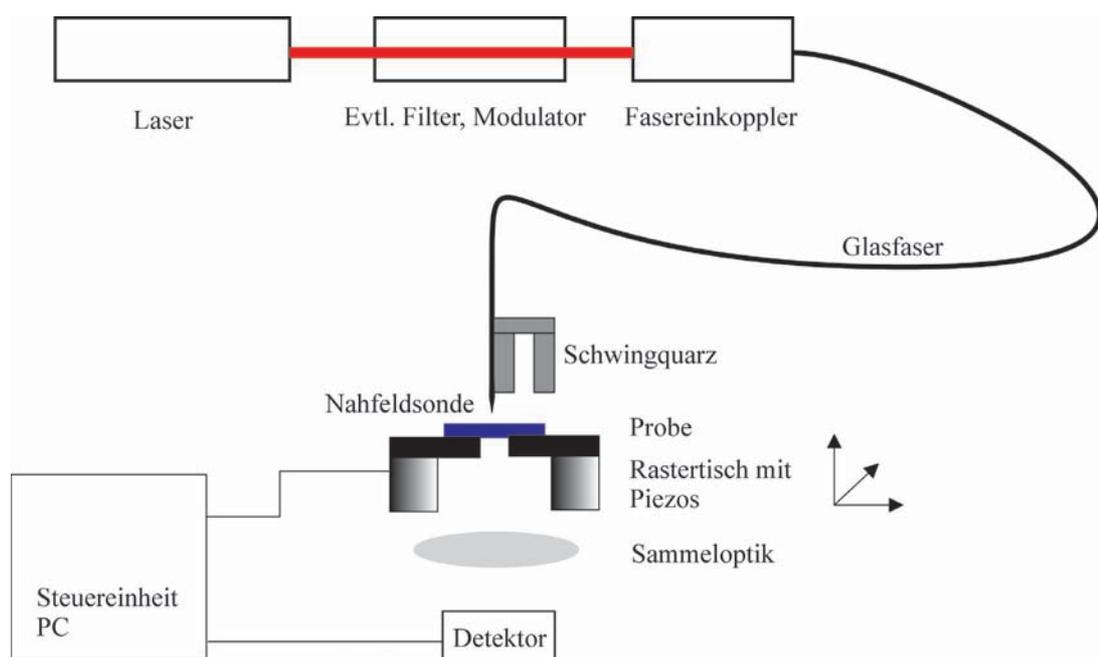


Abb. 6.6: Schematischer Aufbau des Aurora Nahfeldmikroskops.

rung der Sonde an die Probe wird über eine CCD-Kamera überwacht, welche anstelle des Photomultipliers in den Strahlengang geschaltet werden kann. Zur Auswertung steht das systemspezifische Programm *SPMLab* zur Verfügung.

6.2.1.1 *Der Messablauf*

Jede Messung beginnt mit einer groben optischen Begutachtung der Probe, um einen geeigneten Untersuchungsort zu finden. Die Probe lässt sich über die CCD-Kamera beobachten und mit Hilfe von Linearmotoren um bis zu 7 mm verschieben. Ist ein geeigneter Probenort gefunden, so wird als nächstes die Resonanzfrequenz der Scherkraftdetektion ermittelt. Danach erfolgt die Grobannäherung der Nahfeldsonde über Mikrometerschrauben. Jetzt ist die Schwingungsdämpfung des optischen Tisches zu aktivieren. Die Feinannäherung erfolgt durch den Computer. Als nächstes müssen die Parameter der Scherkraftdetektion so eingestellt werden, dass die Topographie der Probe gut wiedergegeben wird. Die einzustellenden Parameter sind zum einen die Kenngrößen des Regelkreises (Proportional-, Integral-, und Differenzialverstärker) und zum anderen der Regelpunkt bis zu dem der Oszillator (Schwingquarz und Faserspitze) gedämpft werden soll. Sind die Werte für die Verstärker zu hoch, kommt es zu Eigenschwingungen des Regelkreises. Sind sie zu niedrig, so ist die Regelgeschwindigkeit zu langsam, so dass die Topographie nicht mehr richtig erfasst wird. Ein guter Scherkraftkontakt ist wichtig für ein optimales optisches Ergebnis.

Um Schäden an der Nahfeldsonde während der Vorbereitungen zur optischen Aufnahme zu vermeiden, wird diese wieder von der Probe zurückgezogen. Für die optische Aufnahme wird der Laser und gegebenenfalls die Polarisationsmodulation in Betrieb genommen. Des Weiteren müssen der Strahlengang zum Detektor freigeschaltet und die entsprechenden Filter eingesetzt werden. Für Fluoreszenzmessungen wird der passenden Kantenfilter und für die Polarisationsmodulation wird ein Polarisator verwendet. Bei der Verwendung der Avalanche Photodiode ist diese auf das Maximum der zu detektierenden Strahlung zu justieren. Nach der erneuten Annäherung der Sonde wird noch einmal die Scherkraftregelung nachjustiert. Dann wird mit der Aufnahme des Bildes begonnen.

6.2.1.2 *Herstellung der beschichteten Glasfaserspitzen*

Der Verschleiß an Glasfaserspitzen als Nahfeldsonden in der optischen Nahfeldmikroskopie ist hoch. Daher ist es zweckmäßig, diese selbst herzustellen. Des Weiteren ist so die gezielte Herstellung von Nahfeldsonden nach den Anforderungen der zu untersuchenden Probe möglich. Die Herstellung der Glasfaserspitzen erfolgt nach dem Prinzip „Erhitzen und Ziehen“ [157].

Zur Produktion der Glasfaserspitzen dienen Single-Mode Glasfasern (F-SV von Newport und SM 1,5 μm von Corning), welche mit einem Fiber-Puller (Modell S-2000 Sutter) aus-

gezogen werden. Hierbei wird die Glasfaser rechts und links in je einen Schlitten eingespannt und in der Mitte mit einem CO₂-Laser erhitzt. Beginnt das Glas zu schmelzen, driften die Schlitten mit steigender Geschwindigkeit auseinander. Bei einer bestimmten Grenzgeschwindigkeit werden sie schlagartig auseinandergezogen. Auf diese Weise entstehen gleichzeitig zwei Spitzen. Die Qualität der Spitzen ist von folgenden am Gerät zu variierenden Parametern abhängig:

- Heizleistung des Lasers (Heat)
- Driftgeschwindigkeit, bei der der Zug einsetzt (Velocity)
- Zeitdauer zwischen dem Ende der Laserstrahlung und dem Beginn des Zuges (Delay)
- Zugstärke (Pull)

Folgende Einstellungen in gerätespezifischen Einheiten haben sich für die hier verwendeten Glasfasern bewährt:

Heat 220-250, Velocity 27, Delay 123-126, Pull 100-150

Diese Parameter müssen bei jedem Ziehprozess nachreguliert werden. Als grobe Orientierung hierfür kann die Zeitdauer der Laserbestrahlung dienen. Sie sollte um 0,2 s liegen.

Zur Beurteilung der Qualität der Spitzen steht ein Reflexionslichtmikroskop mit 200facher Vergrößerung zur Verfügung. Ein Gütemerkmal einer Spitze ist die Länge, da eine kurze Spitze eine höhere Transmission hat. Des Weiteren sollte die Spitze symmetrisch sein, gerade Flanken haben und frei von Partikeln sein. Bei Einhaltung dieser Kriterien liegt der Ausschuss bei über 30 %. Zur Vermeidung von Verschmutzung werden die Spitzen sofort weiterverarbeitet.

Das Aufbringen der Beschichtung erfolgt durch thermisches Verdampfen von Aluminium. Hierzu werden die Faserspitzen in einem Halter befestigt, der es ermöglicht, bis zu sechs Spitzen gleichzeitig zu beschichten. Der Halter wird auf einem Motor in der Beschichtungsanlage (Classic 500 Pfeiffer) befestigt und um einen Winkel von ca. 5° gegen die Horizontale von der Verdampferquelle weggeneigt. Der Kippwinkel und die Rotation des Halters ermöglichen durch die Selbstabschattung der Spitzen, dass nur die Flanken beschichtet werden. Auf diese Weise wird der vorderste Punkt der Spitze nicht beschichtet und bildet so die Apertur aus. Um eine möglichst homogene und optisch dichte Aluminiumschicht aufzubringen, ist eine hohe Aufdampftrate notwendig [158]. Es werden Raten von bis zu 30 nm/s erzielt. Zusätzlich sollte der Restdruck im Rezipient so gering wie möglich sein (10⁻⁶ mbar). Der Beschichtungsvorgang wird solange fortgesetzt, bis der Schichtdickenmesser eine Dicke von ungefähr 400 nm anzeigt. In erster Näherung werden die Spitzen als zylinderförmig angesehen. Um die wirkliche Dicke der Beschichtung auf den Spitzen abzuschätzen, muss der Wert des Schichtdickenmessers noch durch π geteilt werden.

Zur weiteren Qualitätskontrolle wird Licht in die Glasfaser eingekoppelt und die Spitze über eine CCD-Kamera mit einem Mikroskop beobachtet. Alle Spitzen, die Licht aus den Flan-

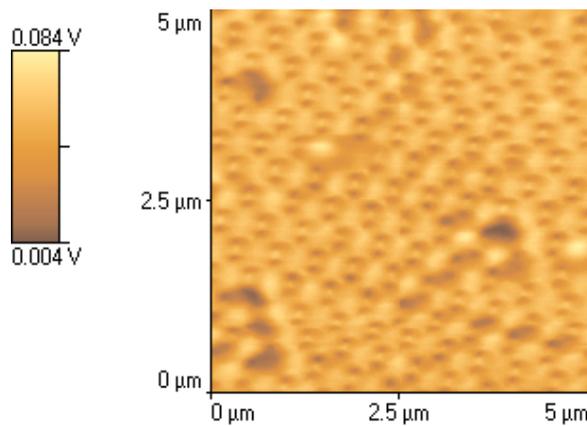


Abb. 6.7: Optische Aufnahme mit einer selbst gezogenen und beschichteten Glasfaser Spitze von der sogenannten Fischerprobe [159].

ken emittieren, werden verworfen. Bei den verbleibenden Spitzen muss zusätzlich noch an der vorderen Spitze eine Öffnung als Apertur vorhanden sein.

Die brauchbaren Spitzen werden mit Hilfe eines dreiachsigen Verschiebetisches an die Schwingquarze geklebt. Als Kleber dient ein Zweikomponentenkleber (UHU). Beim Ankleben der Fasern ist darauf zu achten, dass die Fasern parallel zur Kante des Schwingquarzes liegen und dass die Faserspitzen nur minimal über den Schwingquarz hinausragen. Der Kleber härtet über Nacht aus. Bei den Schwingquarzen handelt es sich um Uhrenquarze für Digitaluhren mit einer Resonanzfrequenz von 32 kHz. Durch Zerquetschen der Sockelfassung werden diese aus der Verkapselung herausgelöst.

Da die Qualität der Spitzen sehr starken Schwankungen unterworfen ist, werden alle Spitzen mit einer standardisierten Testprobe (Fischer-Probe [159]) im Nahfeldmikroskop geprüft. Eine Aufnahme mit einer guten Spitze ist in Abbildung 6.7 gezeigt. Die einzelnen Strukturelemente werden im optischen Signal klar getrennt.

6.2.1.3 Modifikation der Spitzen durch fokussierte Ionenstrahlen

Die nach oben beschriebener Weise hergestellten Glasfaser Spitzen haben einige Nachteile. Zum einen ist der Ausschuss sehr hoch, zum anderen bildet die Aluminiumschicht keinen ebenen homogenen Film, sondern Körner. Durch diese Körner ist die Apertur oft nicht kreisförmig, sondern deformiert. Bedingt durch einzelne überstehende Aluminiumkörner vergrößert sich der Abstand zwischen Probe und Apertur, so dass die optische Auflösung sinkt. Diese Probleme lassen sich beseitigen, wenn die Glasfaser Spitze komplett mit Aluminium beschichtet wird und dann mit einem fokussierten Ionenstrahl scheinchenweise aufgeschnitten wird [45]. Hierdurch entsteht eine ebene Fläche als Ende der Spitze. Diese Modifikation wird an der Ruhr-Universität Bochum im Arbeitskreis von Prof. WIECK durchgeführt. In Abbildung 6.8 sind auf diese Weise geöffnete Spitzen zu sehen. Da jedoch die Leis-

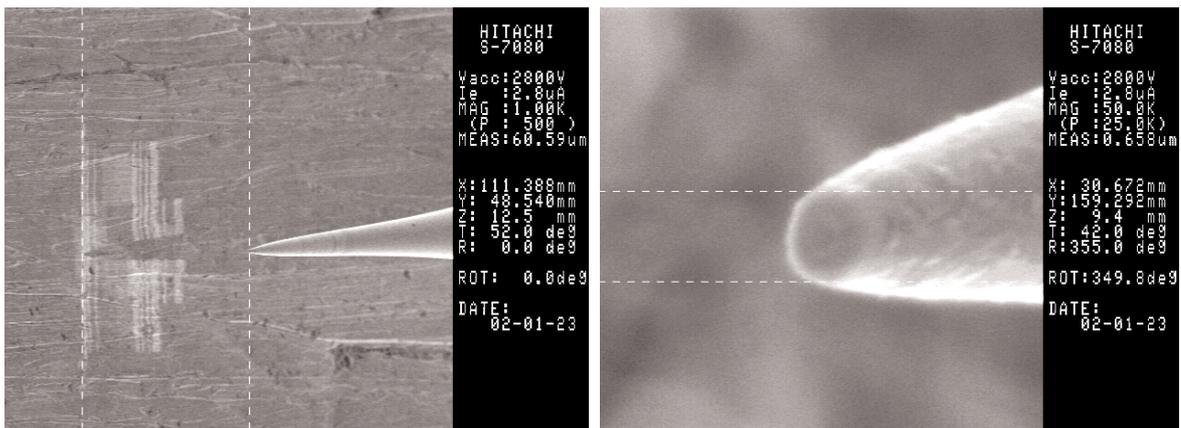


Abb. 6.8: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der mit einem Ionenstrahl modifizierten Glasfasern. Links: Verschiedene Schnittversuche an einer Glasfaserspitze. Es sind die Einschnitte im Probenhalter mit dem Schatten der Spitze zu sehen. Rechts: Glatte Stirnfläche einer Spitze mit Apertur nach dem Abschneiden.

tungssteigerung durch diese Spitze in keinem Verhältnis zum Aufwand steht, wird diese Technik hier nicht routinemäßig zur Herstellung von Nahfeldsonden verwendet.

6.2.2 Nahfeldmikroskopie mit dem WiTec System

Durch die Benutzung von Cantilevern mit einer optischen Apertur kann das WiTec Gerät als optisches Nahfeldmikroskopie betrieben werden. Hierzu wird neben dem IR-Laser für die Abstandsregelung ein zweiter Laser auf die Rückseite der Apertur fokussiert. Die Nachführung der Spitze über die Oberfläche kann mit allen drei Operationsmodi (Kontakt, Intermittent-Kontakt, Pulsed-Force) der Rasterkraftmikroskopie erfolgen. Die besten Ergebnisse werden allerdings im Kontakt-Modus erzielt. Zuerst wird der Cantilever wie oben beschrieben justiert und in Kontakt zur Probenoberfläche gebracht. Wenn dies erfolgt ist, wird der Cantilever ca. 10 μm von der Probenoberfläche zurückgezogen. Nach Einschalten des

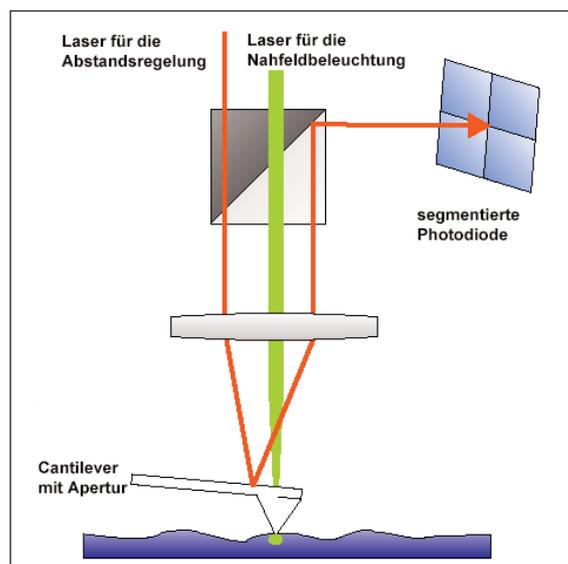


Abb. 6.9: Prinzip der optischen Nahfeldmikroskopie mit einem Cantilever mit Apertur nach [153].

Lasers (durchstimmbare Argonionen-Laser 35-LAP Melles-Griot) für die Beleuchtung im Nahfeld wird der Cantilever vorsichtig so lange positioniert, bis eine maximale Lichtmenge durch die Apertur abgestrahlt wird. Der Cantilever wird wieder in Kontakt zu Probe gebracht. Danach ist der Strahlengang zum Detektor zu justieren und eventuell nötige Filter und Polarisatoren sind einzusetzen. Dazu wird das Licht mit einem Mikroskopobjektiv, entweder von unten in Transmission oder von hinten in Reflexion gesammelt und in eine Multi-mode-Faser eingekoppelt. Diese Fasern können mit dem entsprechenden Detektor verbunden werden. Es stehen ein Photomultiplier mit analogem Ausgang und eine Avalanche-Photodiode (SPCM-AQR-14 PerkinElmer) zur Verfügung.

Die verwendeten Cantilever sind wesentlich robuster als die beschichteten Glasfaserspitzen. Die optischen Cantilever enden in einem breiten flachen Ende. Dieses begünstigt zwar eine hohe optische Auflösung, wirkt sich aber nachteilig bei der Abbildung der Proben-topographie aus.

6.2.3 Die Polarisationsmodulation

Die Polarisationsmodulation ist eine Weiterentwicklung des Polarisationskontrastes. Bei Letzterem wird, vergleichbar zur entsprechenden Technik beim Lichtmikroskop, linear polarisiertes Licht durch die Nahfeldsonde abgestrahlt. Vor dem Photomultiplier befindet sich ein zur Schwingungsebene des eingestrahlt Lichtes gekreuzter Analysator.

Bei der Polarisationsmodulation wird linear polarisiertes Licht benutzt, dessen Schwingungsebene sich kontinuierlich dreht. Da sich vor dem Detektor ein feststehender Polarisator

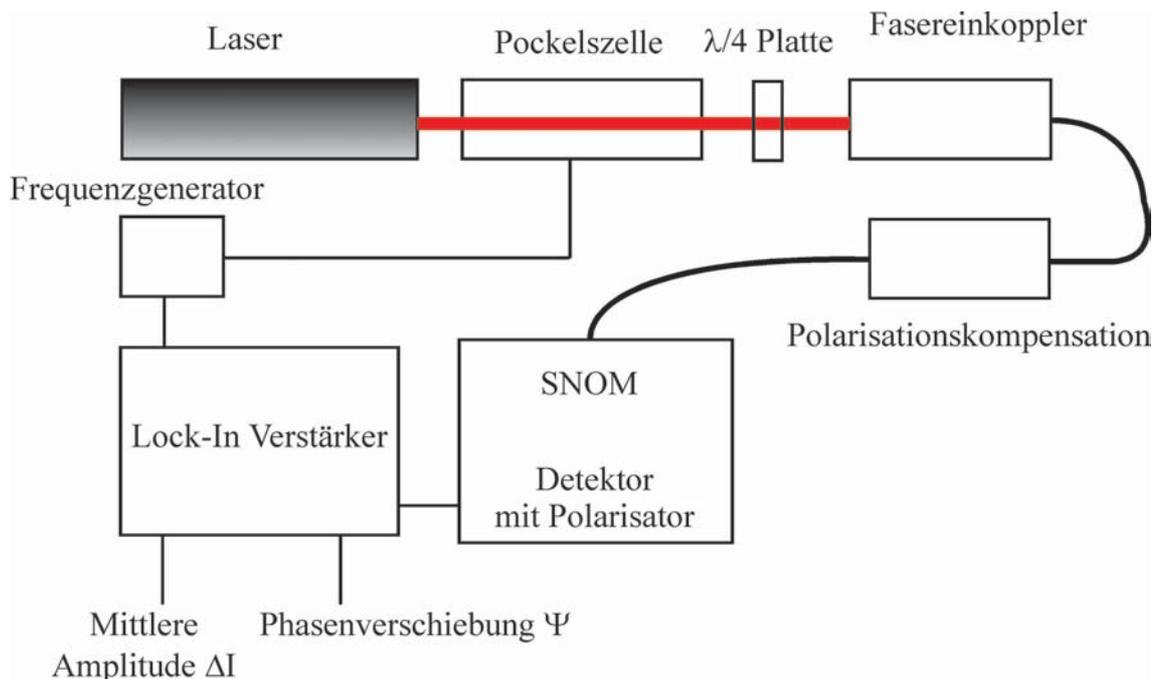


Abb. 6.10: Schematischer Aufbau der Polarisationsmodulation.

tor befindet, kommt es zu einer Intensitätsmodulation des Signals. Dieses wird in einen 2-Kanal-Lock-In-Verstärker gespeist. Als Referenzfrequenz dient die Rotationsfrequenz der Polarisationssebene des Lichtes. Der Lock-In-Verstärker liefert zwei Ausgangssignale. Ein Signal ist zur mittleren Intensität ΔI proportional, das zweite entspricht der Phasenverschiebung Ψ . Mit dieser Technik ist es möglich, nicht nur Amplituden- sondern auch Phasenobjekte zu detektieren [160, 161]. Diese Technik ist sowohl für das Aurora als auch für das WiTec Mikroskop einsetzbar.

Das linear polarisierte Licht, bei dem sich die Schwingungsebene fortlaufend dreht, wird dadurch erzeugt, dass das konstant linear polarisierte Licht des Lasers eine Pockelszelle und ein $\lambda/4$ -Plättchen durchläuft. Der Laser ist so angeordnet, dass die Schwingungsebene des Lichts vertikal liegt. Die optische Achse der Pockelszelle ist um 45° zur Vertikalen geneigt, wohingegen die optische Achse des $\lambda/4$ -Plättchens wieder vertikal ist. Zum Aufbau und zur Justage der Polarisationsmodulation sei auf [89] verwiesen.

Wird eine Glasfaser gebogen, so induzieren die auftretenden Materialspannungen Doppelbrechung, die kompensiert werden muss, um den vorab eingestellten Polarisationszustand des Lichtes beizubehalten. Zur Kompensation wird die Glasfaser um drei Metallzylinder gewickelt. Der Radius der Zylinder ist so gewählt, dass die induzierte Doppelbrechung einer Wicklung genau einer $\lambda/4$ -Platte und zwei Wicklungen einer $\lambda/2$ -Platte entsprechen. Die Glasfaser wird um den ersten und letzten Zylinder einmal und um den mittleren zweimal gewickelt. Durch Drehen der Zylinder gegeneinander läßt sich so jeder beliebige Polarisationszustand einstellen. Hierüber wird die nichtdefinierte Spannungsdoppelbrechung der Glasfaser kompensiert [162].

Es werden folgende Geräte für die Polarisationsmodulation verwendet:

Frequenzgenerator:	DS 335 Stanford Research
Pockelszelle:	LM 0202 Gsänger
$\lambda/4$ -Plättchen:	für 632,8 nm Linos
Fasereinkoppler:	MDE 14X von Elliot
Glasfaser:	F-SV für 633 nm Newport
Lock-In-Verstärker:	SR 830 Stanford Research
He/Ne-Laser:	CW, 5 mW, 633 nm, polarisiert 1:700, P 720 Polytec

6.3 Konfokale Mikroskopie

Das Gerät der Firma WiTec lässt sich auch als konfokales Mikroskop nutzen. Hierzu wird das aus einer Single-Mode Glasfaser kommende Licht mit einem Mikroskopobjektiv beugungsbegrenzt auf die Probe fokussiert. Das von der Probe in Reflexion abgestrahlte Licht wird auf eine Multimode-Glasfaser projiziert. Die Glasfaser wirkt hierbei als Blende. Das andere Ende der Faser ist mit dem Detektor verbunden. Hier ist es fast immer zweckmäßig, die Avalanche-Photodiode zu benutzen. Da bei der konfokalen Mikroskopie Schnittaufnahmen durch die Probe in konstanter Höhe gemacht werden, wird die Steuerverbindung für die z-Position des Rastertisches unterbrochen und die relative Höhe des Tisches vor jeder Aufnahme manuell eingestellt.

Zu Beginn wird die Probe im klassischen Lichtmikroskop betrachtet und die zu untersuchende Stelle wird vorselektiert. Hiernach wird der Laser eingeschaltet (es stehen dieselben Laser wie für die Nahfeldmikroskopie zur Verfügung). Nachdem dieser auf die Probenoberfläche justiert worden ist, wird die als Blende dienende Glasfaser justiert. Ist dieses geschehen, können noch evtl. notwendige Filter eingesetzt werden und die Messung kann gestartet werden. Um von der ganzen Probe Schnittaufnahmen zu erhalten, wird hiernach die Höhe des Rastertisches manuell verstellt und die entsprechende folgende Aufnahme gemacht. Diese horizontal aufeinander folgenden Aufnahmen werden gleich skaliert und können mit dem Programm *Amira* dreidimensional dargestellt und analysiert werden.

Die Lichtempfindlichkeit der Avalanche-Photodiode ist so groß, dass für fast alle Aufnahmen die Glasfaser mit dem geringsten Kerndurchmesser (25 μm) als Blende verwendet wer-

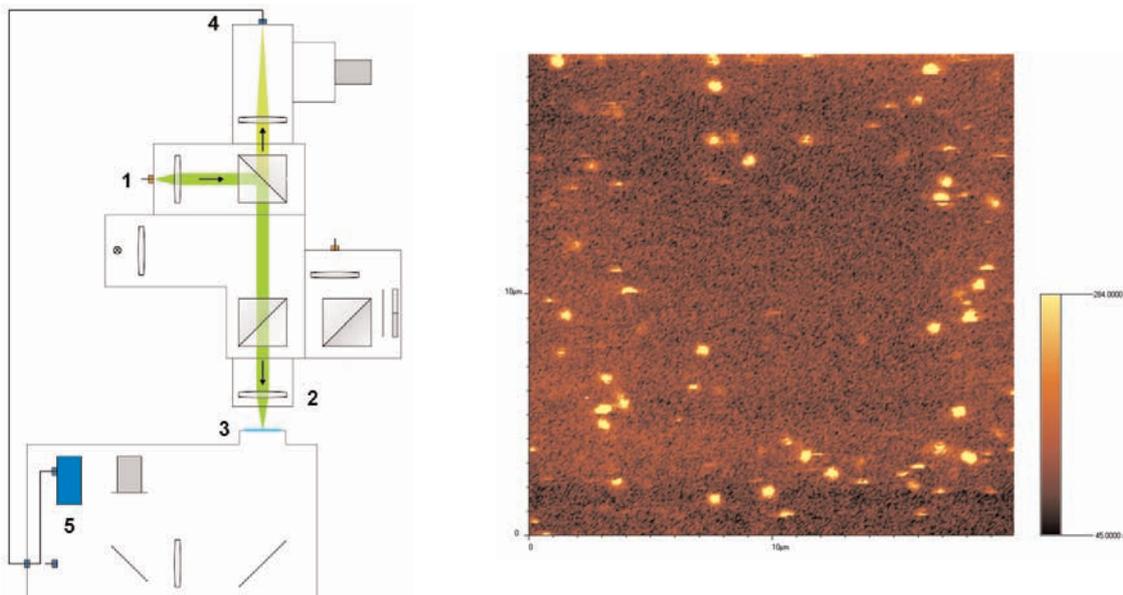


Abb. 6.11: Links: Aufbau des konfokalen Mikroskops, 1) Licht des Lasers zur Beleuchtung, 2) Mikroskopobjektiv, 3) Probe auf dem Rastertisch, 4) Glasfaser, die als Blende wirkt, 5) Detektor. Rechts: Aufnahme mit dem konfokalen Mikroskop, Fluoreszenzsignal von einzelnen Rhodamin 6G Molekülen, Kantenlänge 20 μm .

den kann. Für eine hohe Auflösung in z-Richtung ist es entscheidend, ein Objektiv mit einer großen Vergrößerung und vor allem mit einer hohen numerischen Apertur zu verwenden. Außerdem muss das Objektiv zur Probenpräparation (mit oder ohne Deckgläschen) passen, da sonst keine beugungsbegrenzte Abbildung mehr möglich ist und die theoretisch mögliche Auflösung nicht erreicht wird.

In Abbildung 6.11 ist als Beispiel für die Leistungsfähigkeit das Fluoreszenzbild von einzelnen Rhodamin 6G Molekülen dargestellt. Diese Probe eignet sich gut, um die Justage des konfokalen Mikroskops zu überprüfen.

6.4 Probenpräparation

Eine Vielzahl der untersuchten Proben ist durch Aufschleudern einer Lösung der Substanz auf ein Substrat hergestellt worden. Als Substrate dienen: Deckgläschen, Glasplatten (Dicke: 0,7 mm) und Siliziumwafer. Die Glasplatten werden zugeschnitten und mit feuchtem Natriumhydrogencarbonat poliert. Danach werden sie mit destilliertem Wasser gewaschen und in Chloroform stehend im Ultraschallbad gereinigt. Die letzten anhaftenden organischen Verunreinigungen werden im Plasmareiniger beseitigt. Bei den Deckgläschen genügt eine Reinigung im Plasmareiniger. Die Siliziumwafer können sogar ohne Reinigungsschritt eingesetzt werden.

Alle diese Substrate lassen sich mit Silanen beschichten. Mit dem Silan MAP (N-Methyl-3-aminopropyltrimethoxysilan) wird eine planare Randanbindung von Flüssigkristallen erzielt, mit dem Silan DMOAP (N,N-Dimethyl-N-octadecyl-3-aminopropyltrimethoxysilylchlorid) eine homöotrope. Beide Silane drängen Entnetzungsphänomene der dünnen Filme zurück. Zu dieser Beschichtung werden die Oberflächen der sauberen Substrate mit 20%iger Natronlauge aktiviert. Nach dem Abspülen werden die Substrate für 1 Minute in eine Lösung des Silans (0,5 Gew.% Silan in einer Mischung von 2-Propanol/Wasser) gelegt. Überschüssiges Silan wird mit destilliertem Wasser abgewaschen. Innerhalb von einer Stunde bei 120 °C im Trockenschrank bindet das Silan kovalent an die Oberfläche [163].

Das Aufschleudern der Lösung auf die Substrate erfolgt unter einer Laminar-Flow-Box, um die Staubbelastung der Probe so gering wie möglich zu halten. Aus diesem Grund wird die Lösung auch vor dem Aufschleudern mit einem Spritzenaufsatzfilter (Porendurchmesser 0,2 µm) gereinigt. Die so hergestellten Proben werden möglichst zeitnah vermessen.

Die Deckgläschen haben als Substrat den Vorteil, dass alle verwendeten Mikroskopobjektive für die Dicke von Deckgläschen korrigiert sind. Da sie mechanisch nicht so robust sind, werden sie teilweise während des Aufschleuderns durchgebogen, so dass kein homogener Film entsteht. Die Siliziumwafer sind fast atomar flach. Dieses ist ein Vorteil bei Messungen mit dem Rasterkraftmikroskop. Da sie nicht transparent sind, eignen sie sich aber nicht für optische Messungen in Transmission.

7. Zusammenfassung

In dieser Arbeit sind verschiedenen Methoden der Rastersondenmikroskopie (Rasterkraftmikroskopie, optische Nahfeldmikroskopie und konfokale Mikroskopie) mit Erfolg auf organische und insbesondere mesogene Systeme angewendet worden.

An einem nematischen Flüssigkristall ist es zum ersten Mal gelungen, gleichzeitig die verschiedenen Punktdefekte optisch abzubilden und simultan die Oberflächenmodulation zu bestimmen. Um die optischen Bilder den Defekten zuordnen zu können, sind die zu erwartenden Bilder mit Hilfe des Müller-Stokes-Formalismus simuliert worden. Hierdurch war es möglich, die halbzahligen von den ganzzahligen Defekten im optischen Signal zu unterscheiden. Es zeigte sich weiterhin, dass ein $+1$ Defekt die Oberfläche in Form einer rotationssymmetrischen Erhebung moduliert. Ein -1 Defekt führt zu einem Sattelpunkt, während ein $-1/2$ Defekt eine dreizählige Symmetrie in der Topographie zeigt. Dies wird mit einem Modell für die Direktorverteilung erklärt, welches davon ausgeht, dass die Oberflächenmodulation zu einer Erniedrigung der elastischen Energie im Volumen führt. An der fokal-konischen Struktur der cholesterischen Phase wurden in der Topographie nicht nur die schon bekannten Doppelspiralen beobachtet, sondern auch inverse Spiralen. Diese beiden Arten von Spiralen konnten auch im Adhäsionssignal des Pulsed-Force-Modus abgebildet werden. Es ist erstaunlich, dass ein chemisch einheitliches Material eine lokal verschiedene Adhäsion zeigt. Mit der konfokalen Mikroskopie konnte ein aus der Literatur bekanntes Modell für die Focal-Conics bestätigt werden. An der B7-Phase von gebogenen Molekülen konnten in der Topographie stufenförmige Erhebungen gefunden werden, die ein Indiz für eine Schichtstruktur sind. Die auch beobachteten periodischen Strukturen sprechen zusätzlich für eine helikale Überstruktur.

An einem photovoltaischen System (Hexabenzocoronen- und Perylenderivat) mit einer flüssigkristallinen Komponente konnte die Morphologie abgebildet werden. Es zeigte sich eine Phasenseparation der beiden Komponenten. Bei organischen Solarzellen auf der Basis von Polyphenylenvinyl- und Fullerenderivaten konnte die heterogene Zusammensetzung bestimmt werden. Abhängig davon, aus welchem Lösungsmittel die Präparation erfolgt und welches Fullerenderivat eingesetzt wird, ergeben sich unterschiedliche Strukturen. An der Struktur mit den größten Struktureinheiten konnten mit dem Nahfeldmikroskop im Fluoreszenzkontrast die Erhebungen der Struktur als Bereiche mit einer hohen Fluoreszenzintensität bestimmt werden. Hiernach war es an dieser Struktur möglich, die im Rasterkraftmikroskop bestimmte unterschiedliche lokale Adhäsion mit dem Fluoreszenzsignal zu korrelieren. Die wichtige Größe der Exzitationendiffusionslänge im Polyphenylenvinylenderivat wurde durch einen ebenen Zweischichtaufbau und Messungen der Fluoreszenzintensität bestimmt. Da die Morphologie entscheidend für die Effizienz der Solarzelle ist, wurde zusätzlich ein neuer Weg zur Beeinflussung der Struktur der Grenzschicht entwickelt.

Zur Bestimmung der Direktorfelder in den Poren des makroporösen Siliziums wurden diese mit einem glasartig erstarrenden Flüssigkristall abgeformt. Hiermit lassen sich sowohl Zylinder als auch modulierte Poren abgießen. Durch dieses Abformen ist es für große Poren möglich, die Direktorfelder mit dem konfokalen Mikroskop zu bestimmen. Erste Untersuchungen weisen darauf hin, dass lokal parallele, planar-radiale und „escaped-radial“ Direktorfelder auftreten können. Diese Mannigfaltigkeit an unterschiedlichen Direktorfeldern kann durch die Oberflächenrauigkeit der Poren bedingt sein. Um einen Zugang zu dreidimensionalen photonischen Kristallen zu erhalten, wurden zusätzlich monodisperse Nanopartikel auf der Basis von Acrylaten synthetisiert. Diese wurden gezielt in positiv und negativ geladene Partikel umgewandelt. Diese geladenen Partikel bilden dreidimensionale photonische Kristalle. Durch die hohe Ladungsdichte zeigen sie teilweise ein von der Elektrolytkonzentration abhängiges Schwellverhalten in Lösung.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die oberflächensensitiven rastersondenmikroskopischen Verfahren, wie Rasterkraft- und Nahfeldmikroskopie, hervorragend geeignet sind, um Informationen über die Struktur von glasartig erstarrten Flüssigkristallen und die Morphologie von heterogenen Polymerkompositen mit hoher Auflösung zu gewinnen. Diese Techniken setzen jedoch eine feste Oberfläche voraus, so dass sie bei den Flüssigkristallen auf glasartig erstarrende Verbindungen beschränkt sind. Die konfokale Mikroskopie besitzt zwar eine wesentlich geringere Auflösung, ermöglicht aber eine dreidimensionale Abbildung und ist auch für fluide Proben geeignet.

8. Literaturverzeichnis

- [1] M. Nonnenmacher, M. P. O'Boyle, H. K. Wickramasinghe, *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 2921-2923 (1991)
- [2] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.*, **49**, 57-61 (1982)
- [3] C. Hamann, M. Hietschold, „Raster-Tunnel-Mikroskopie“, Akademie Verlag, Berlin (1991)
- [4] J. E. Stern, B. D. Terris, H. J. Mamin, D. Rugar, *Appl. Phys. Lett.*, **53**, 2717-2719 (1988)
- [5] H. O. Jacobs, P. Leuchtman, O. J. Homan, A. Stemmer, *J. Appl. Phys.*, **84**, 1168-1173
- [6] Y. Martin, H. K. Wickramasinghe, *Appl. Phys. Lett.*, **50**, 1455-1457, (1987)
- [7] R. C. Dunn, *Chem. Rev.*, **99**, 2981-2927 (1999)
- [8] D. Courjon, „Near-Field Microscopy and Near-Field Optics“, Imperial College Press, London (2003)
- [9] B. Matsumoto, „Methods in Cell Biology: Cell Biological Applications of Confocal Microscopy“, Academic Press, San Diego (2002)
- [10] S. N. Magonov, M.-H. Whangbo, „Surface Analysis with STM and AFM“, VCH, Weinheim (1996)
- [11] G. Meyer, N. M. Amer, *Appl. Phys. Lett.*, **57**, 2098 (1990)
- [12] C. V. Newcomb, I. Linn, *Electronic Letters*, **18**, 442-444 (1982)
- [13] E. Hering, R. Martin, M. Stohrer, „Physik für Ingenieure“, VDI Verlag, Düsseldorf (1995)
- [14] C. J. Chen, „Introduction to Scanning Tunneling Microscopy“, Oxford University Press, New York (1993)
- [15] J. L. Hutter, J. Bechhoefer, *Rev. Sci. Instr.*, **64**, 1868-1873 (1993)
Erratum: *Rev. Sci. Instr.* **64**, 3342 (1993)
- [16] J. P. Vleveland, S. Manne, D. Bocek, P. K. Hansma, *Rev. Sci. Instr.*, **64**, 403-405 (1993)
- [17] Nanosensors - Product Guide 06/2000, www.nanosensors.com
- [18] Abbildung der Firma Budgetsensors, www.nanoandmore.de
- [19] C. M. Mate, G. M. McClelland, R. Erlandson, S. Chiang, *Phys. Rev. Lett.*, **59**, 1942-1945 (1987)
- [20] F. J. Giessibl, *Rev. Mod. Phys.*, **75**, 949-983, (2003)
- [21] H. G. Hansma R.L Sinsheimer, J. Groppe, T. C. Bruice, V. Elings, G. Gurley, M. Bezanilla, I.A. Mastrangelo, P.V.C Hough, P. K. Hansma, *Scanning*, **15**, 296-299 (1993)

- [22] H.-U. Krottil, T. Stifter, H. Waschpky, K. Weishaupt, S. Hild, O. Marti, *Surf. Interface Anal.*, **27**, 336-340 (1999)
- [23] K. Kopitzki, „Einführung in die Festkörperphysik“, Teubner, Stuttgart (1993)
- [24] C. Harnagea, Dissertation, Universität Halle (2001)
- [25] H. Eichler, „Interferenz und Beugung“ in Bergmann, Schäfer, „Lehrbuch der Experimentalphysik“, Band 3, de Gruyter, Berlin (1993)
- [26] D. W. Pohl, W. Denk, M. Lanz, *Appl. Phys. Lett.*, **44**, 651 (1984)
- [27] M. A. Paesler, P. J. Moyer, „Near-field Optics“, Wiley-Interscience, New York (1996)
- [28] M. L. M. Balistreri, H. Gersen, J. P. Korterik, L. Kuipers, N. F. van Hulst, *Science* **294**, 1080-1082 (2001)
- [29] H. Gersen, J. P. Korterik, N. F. van Hulst, L. Kuipers, *Phys. Rev. E*, **68**, 026604 (2003)
- [30] E. Hecht, „Optik“, Addison-Wesley, Bonn (1989)
- [31] J.-J. Greffet, R. Carminati, *Prog. Surf. Sci.*, **56**, 133-237 (1997)
- [32] B. Hecht, Dissertation, Universität Basel (1996)
- [33] T. Lacoste, Dissertation, Universität Basel (1997)
- [34] J. M. Vigoureux, D. Courjon, *Appl. Optics*, **31**, 3170-3177
- [35] J. M. Vigoureux, F. Depasse, D. Courjon, *Appl. Optics*, **31**, 3037-3045
- [36] H. A. Bethe, *Phys. Rev.*, **66**, 163 (1944)
- [37] E. Betzig, A. Harootunian, A. Lewis, M. Isaacson, *Appl. Optics*, **25**, 1890-1900 (1986)
- [38] G. Parent, D. van Labeke, F. I. Baida, *Journal of Microscopy*, **202**, 296-306 (2001)
- [39] E. Oesterschulze, G. Georgiev, M. Müller-Wiegand, A. Vollkopf, O. Rudow *Journal of Microscopy*, **202**, 39-44 (2001)
- [40] S. Kühn, C. Hettich, C. Schmitt, J.- P. Poizat, V. Sandoghdar *Journal of Microscopy*, **202**, 2-6 (2001)
- [41] D. Meschede, „Optik, Licht und Laser“, Teubner, Stuttgart (1999)
- [42] P. Lambelet, A. Sayah, M. Pfeffer, C. Philipona, F. Marquis-Weible, *Appl. Opt.*, **37**, 7289 (1998).
- [43] R. Stöckle, C. Fokas, V. Deckert, R. Zenobi, B. Sick, B. Hecht, U. P. Wild, *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 160-162 (1999)
- [44] E. L. Buckland, P. J. Moyer, M. A. Paesler, *J. Appl. Phys.*, **73**, 1018, (1993)
- [45] J. A. Veerman, A. M. Otter, L. Kuipers, N. F. van Hulst, *Appl. Phys. Lett.*, **44**, 651-653 (1998)
- [46] A. Bouhelier, J. Toquant, H. Tamaru, H.-J. Güntherodt, D. W. Pohl G. Schider, *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 683-685 (2001)
- [47] K. Karrai, R. D. Grobner, *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 1842 (1995)

- [48] A. G. T. Ruiter, K. O. van der Werf, J. A. Veerman, M. F. Carcia-Parajo, W. H. J. Rensen, N. F. van Hulst, *Ultramicroscopy*, **71**, 149-157 (1998)
- [49] E. Oesterschulze, *Advances in Imaging and Electron Physics*, **118**, 129-206 (2001)
- [50] C. Mihalcea, A. Vollkopf, and E. Oesterschulze, *J. of the Electrochemical Society*, **147**, 1970-1972, (2000)
- [51] A. Vollkopf, G. Georgiev, O. Rudow, M. Müller-Wiegand, E. Oesterschulze *J. of the Electrochemical Society*, **148**, G587-G591 (2001).
- [52] R. Eckert, J. M. Freyland, H. Gersen, H. Heinzelmann, G. Schürmann, W. Noell, U. Staufer, N. F. de Rooij, *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 3695-3697(2000)
- [53] T. Leinhos, O. Rudow, M. Stopka, A. Vollkopf, E. Oesterschulze *Journal of Microscopy*, **194**, 349-352 (1999)
- [54] N. Maghelli, M. Labardi, S. Patane, F. Irrera, M. Allegrini, *Journal of Microscopy*, **202**, 84-93 (2001)
- [55] R. Hillenbrand, B. Knoll, F. Keilmann, *Journal of Microscopy*, **202**, 77-83 (2001)
- [56] A. Hartschuh, H. N. Pedrosa, L. Novotny, T. D. Krauss, *Science*, **301**, 1354-1356
- [57] A. Hartschuh, E. J. Sanchez, X. S. Xie, L. Novotny, *Phys. Rev. Lett.*, **90** (9), 095503-1 095503-4 (2003)
- [58] J. B. Pawley, „Handbook of Biological Confocal Microscopy“, Plenum Press, New York (1995)
- [59] T. Wilson, „Confocal Microscopy“, Academic Press, London (1990)
- [60] I. Dierking, *ChemPhysChem*, **2**, 663-664 (2001)
- [61] G. H. Heilmeyer, L. A. Zaroni, *Appl. Phys. Lett.*, **13**, 91 (1968)
- [62] I. I. Smalyukh, S. V. Shiyanovskii, O.D. Lavrentovich, *Chem. Phys. Lett.*, **336**, 88-96 (2001)
- [63] I. I. Smalyukh, O. D. Lavrentovich, *Phys. Rev. Lett.*, **90**, 085503 (2003)
- [64] G. Heppke, C. Bahr, „Vielteilchensysteme“ in Bergmann, Schäfer, „Lehrbuch der Experimentalphysik“ Band 5, de Gruyter, Berlin (1992)
- [65] W. Sherwood, „The Plastically Crystalline State“, Wiley, New York (1979)
- [66] H. Stegemeyer, „Liquid Crystals“, Steinkopf, Darmstadt (1994)
- [67] H. Stegemeyer, „Lyotrope Flüssigkristalle“, Steinkopf, Darmstadt (1999)
- [68] P. J. Collings, M. Hird, „Introduction to Liquid Crystals“, Taylor & Francis, London (1998)
- [69] H.-S. Kitzerow, C. Bahr, „Chirality in Liquid Crystals“, Springer, New York (2001)
- [70] I. Dierking, „Textures of Liquid Crystals“, Wiley-VCH, Weinheim (2003)
- [71] P. G. de Gennes, J. Prost, „The Physics of Liquid Crystals“, Clarendon Press, Oxford (1993)
- [72] J. S. Foster, J. E. Frommer, *Nature*, **333**, 542-545 (1988)
- [73] R. Meister, H. Dumoulin, M.-A. Halle, P. Pieranski, *J. Phys. II France*, **6**, 827-844 (1996)

- [74] H. Dumoulin, Dissertation, Univeristé Paris XI Orsay (1996)
- [75] M. Thieme, Dissertation, Universität Halle (1997)
- [76] P. J. Moyer, K. Walzer, K. Hietschold, *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 2129-2131 (1995)
- [77] T. Saiki, Tadokoro, H. Toriumi, Poster 25A-1-I, NFO 6, University Twente (2000)
- [78] T. Huser, T. Lacoste, H. Heinzelmann, H.-S. Kitzerow, *J. Chem. Phys.*, **108**, 7876-7880 (1998)
- [79] E. Mei, D. A. Higgins, *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 3515-3617 (1998)
- [80] T. Röder, L. Paelke, N. Held, S. Vinzelberg, H.-S. Kitzerow, *Rev. Sci. Instrum.*, **71**, 2759-2764 (2000)
- [81] E. Mei, D. A. Higgins, *Langmuir*, **14**, 1945-1950 (1998)
- [82] W. A. Shurcliff, „Polarized Light“, Havard University Press (1962)
- [83] J. K. G. Dhont, G. Gompper, D. Richter, „Soft Matter - Complex Materials on Mesoscopic Scales“, Forschungszentrum Jülich Zentralbibliothek, Jülich (2002)
- [84] J. Brandrup, E. H. Immergut, „Polymer Handbook“, Wiley, New York (1989)
- [85] O. D. Lavrentovich, *Phys. Rev. A*, **46**, R722-R725 (1992)
- [86] A. Ciferri, „Liquid Crystallinity in Polymeres“, VCH, New York (1991)
- [87] G. Mazelet, M. Kéلمان, *Polymer*, **27**, 714-720 (1986)
- [88] F.-H. Kreuzer, D. Andrejexski, W. Haas, N. Häberle, G. Riepl, P. Spes, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **199**, 245 (1991)
- [89] T. Röder, Diplomarbeit, Universität Paderborn (1999)
- [90] R. Meister, M.-A. Halle, H. Dumoulin, P. Pieranski, *Phys. Rev. E*, **54**, 3771-3782 (1996)
- [91] H.-D. Dörfler, „Grenzflächen- und Kolloidchemie“, VCH, Weinheim(1994)
- [92] F. J. Giessibl, *Phys. Rev. B*, **56**, 16010-16015 (1997)
- [93] J. W. Goodby, „Ferroelectric Liquid Crystals“, Gordon and Breach, Philadelphia (1991)
- [94] T. Niori, T. Sekine, J. Watanabe, T. Furukawa, H. Takezoe, *J. Mater. Chem.*, **6**, 1231-1233 (1996)
- [95] G. Pelzl, I. Wirth, W. Weissflog, *Liquid Crystal*, **28**, 967-972 (2001)
- [96] S. Diele, G. Pelzl, W. Weissflog, *Liquid Crystal Today*, **9**, 8 (1999)
- [97] D. R. Link, G. Natale, R. Shao, J. E. MacLennan, N. A. Clark, E. Körblova, D. M. Walba, *Science*, **278**, 1924-1927 (1997)
- [98] F. Kentischer, R. MacDonald, P. Warnick, G. Heppke, *Liquid Crystals*, **25**, 341-347 (1998)
- [99] G. Pelzl, S. Diele, W. Weissflog, *Adv. Mat.*, **11**, 707-724 (1999)
- [100] Y. A. Nastishin, M. F. Achard, H. T. Nguyen, M. Kleman, *Eur. Phys. J. E*, **12**, 581-592 (2003)
- [101] G. Pelzl, S. Diele, A. Jakli, C. Lischka, I. Wirth, W. Weissflog, *Liquid Crystals*, **26**, 135-139 (1999)

- [102] D. A. Coleman, J. Fernsler, N. Chattham, M. Nakata, Y. Takanishi, E. Körblova, D. R. Link, R.-F. Shao, W. G. Jang, W. Weissflog, G. Pelzl, L.-C. Chien, J. Zasadznski, J. Watanabe, D. M. Walba, H. Takezoe, N. A. Clark, *Science*, **301**, 1204-1211 (2003)
- [103] H. R. Brand, P. E. Cladis, H. Pleiner, *Europhys. Lett.*, **57**, 368-374 (2002)
- [104] W. Weissflog, Persönlich Mitteilung, (2002)
- [105] H. M. Brodowsky, U.-C. Boehnke, F. Kremer, E. Gebhard, R. Zentel, *Langmuir*, **13**, 5378 (1997)
- [106] A. Hauser, H. Schmalfuss, H. Kress, *Liquid Crystals*, **27**, 629-634 (2000)
- [107] H. Schmalfuss, Hauser A., H. Kresse, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **351**, 221-228 (2000)
- [108] B. Hecht, H. Bielefeld, Y. Inouye, D. W. Pohl, *J. Appl. Phys.*, **81**, 2492 (1997)
- [109] N. Mießen, Diplomarbeit, Universität Paderborn (2001)
- [110] J. Nelson, *Curr. Opin. Sol. State Mat. Sci.*, **6**, 87-95 (2002)
- [111] M. Grätzel, *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, **8** 171-185 (2000)
- [112] C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, J. C. Hummelen, *Adv. Funct. Mater.*, **11**, 15-26 (2001)
- [113] B. Rech, *Vakuum in Forschung und Praxis*, **5**, 306-312 (2000)
- [114] C. J. Brabec, S. E. Shaheen, T. Fromherz, F. Padinger, J. C. Hummeln, A. Dhanabalan, R. A. Janssen, N. S. Sariciftci, *Synthetic Metals*, **121**, 1517-1529 (2001)
- [115] H. Hoppe, N. Arnod, N. S. Sariciftci, D. Meissner, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **80**, 105-113 (2003)
- [116] H. Hoppe, N. S. Sariciftci, Persönliche Mitteilung (2004)
- [117] J. V. Manca, T. Munters, T. Martens, Z. Beelen, L. Goris, J. D'Haen, M. D. Olieslaeger, L. Lutsen, D. Vanderzande, L. De Schepper, K. Haenen, M. Nesladek, W. Geens, J. Poortmans, R. Andriessen, , **4801**, 15-21 (2003)
- [118] L. Smilowitz, N. S. Sariciftci, R. Wu, C. Gettinger, A. J. Heeger, F. Wudl, *Phys. Rev. B*, **47**, 13835-13842 (1993)
- [119] S. E. Shaheen, C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, F. Padinger, T. Fromherz, J. C. Hummeln, *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 841-844 (2001)
- [120] J. C. Hummeln, Persönliche Mitteilung, (2003)
- [121] R. J. Colton, J. Richard, A. Engel, J. Frommer, H. Gaub, A. Gewirth, R. Guckenberger, J. Rabe, W. Heckl, B. Parkinson, „Procedures in Scanning Probe Microscopies“, Wiley-VCH, Weinheim (1998)
- [122] A. Haugeneder, M. Neges, C. Kallinger, W. Spirkl, U. Lemmer, J. Feldmann, U. Scherf, E. Harth, A. Gügel, K. Müllen, *Phys. Rev. B*, **59**, 15346–15351 (1999)
- [123] M. Böltau, S. Walheim, J. Mlynek, G. Krausch, U. Steiner, *Nature*, **391**, 877-879 (1998)
- [124] Y. Xia, G. M. Whitesides, *Angew. Chemie*, **110**, 568-594 (1998)

- [125] M. Müller-Wiegand, G. Georgiev, E. Oesterschulze, T. Fuhrmann, J. Salbeck, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 4940-4942 (2002)
- [126] T. Haßheider, Dissertation, Universität Paderborn (2002)
- [127] M. O'Neill, S. M. Kelly, *Adv. Mater.*, **15**, 1135-1146 (2003)
- [128] L. Schmidt-Mende, A. Fechtenkötter, K. Müllen, E. Moons, R. H. Friend, J. D. MacKenzie, *Science*, **293**, 1119-1122 (2001)
- [129] BMBF und VDI, „Agenda: Optische Technologien für das 21. Jahrhundert“ (2001)
- [130] S. G. Johnson, J. D. Joannopoulos, „Introduction to Photonic Crystals: Bloch's Theorem, Band Diagrams and Gaps“, MIT, www.ab-initio.mit.edu/photons (2003)
- [131] J. D. Joannopoulos, R. D. Meade, J. N. Winn, „Photonic Crystals“, Princeton University Press (1995)
- [132] A. Birner, R. B. Wehrspohn, U. M. Gösele, K. Busch, *Adv. Mat.*, **13**, 377-388 (2001)
- [133] J. Schilling, F. Müller, S. Matthias, R. B. Wehrspohn, U. Gösele, *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 1180-1182 (2001)
- [134] S. W. Leonard, J. P. Mondia, H. M. van Driel, O. Toader, S. John, K. Busch, A. Birner, U. Gösele, V. Lehmann, *Phys. Rev. B*, **61**, R2390-R2392 (2000)
- [135] D. Kang, J. E. Maclellan, N. A. Clark, A. A. Zankhidov, R. H. Baughman, *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 4052-4055 (2001)
- [136] K. Yoshino, Y. Shimoda, Y. Kawagishi, K. Nakayama, M. Ozaki, *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 932-934 (1999)
- [137] G. Mertens, T. Röder, R. Schweins, K. Huber, H.-S. Kitzerow, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 1885-1887 (2002)
- [138] G. Mertens, T. Röder, H. Matthias, H. Marsmann, H.-S. Kitzerow, S. L. Schweizer, C. Jamois, R. B. Wehrspohn, M. Neubert, *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 2036-3038 (2003)
- [139] P. N. Pusey, W. van Megen, *Nature*, **320**, 340-342 (1986)
- [140] B. Cheng, P. Ni, C. Jin, Z. Li, *Opt. Commun.*, **170**, 41 (1999)
- [141] A. Blanco, E. Chomski, S. Grachtchak, M. Ibisate, S. John, S. W. Leonard, C. Lopez, F. Mesequer, H. Miguez, J. P. Mondia, G. A. Ozin, O. Toader, H. M. van Driel, *Nature*, **405**, 437-440
- [142] A. van Blaaderen, Habilitation, Universität Utrecht (1992)
- [143] C. Blum, Dissertation, Universität Paderborn (2004)
- [144] M. Steinhart, R. B. Wehrspohn, U. Gösele, J. H. Wenndorff, *Angew. Chem.*, **116**, 1356-1367
- [145] H.-S. Kitzerow, Turbo C Programm, modifiziert
- [146] A. F. Holleman, E. Wiberg, „Lehrbuch der Anorganischen Chemie“, de Gruyter, Berlin (1995)
- [147] S. L. Schweizer, persönliche Mitteilung (2004)

- [148] M. Müller, R. Zentel, T. Maka, S. G. Romanov, C. M. Sotomayor Torres, *Polymer Preprints*, **41**, 810-811 (2000)
- [149] T. Röder, T. Kramer, K. Huber, H.-S. Kitzerow, *Macromol. Chem. Phys.*, **204**, 2204-2211 (2003)
- [150] M. Egen, R. Zentel, *Chem. Mat.*, **14**, 2176-2183 (2002)
- [151] T. Kramer, Persönliche Mitteilung, Universität Paderborn (2003)
- [152] D. Myers, *Surfaces, „Interfaces, and Colloids“*, John Wiley & Sons, New York (1999)
- [153] www.witec.de, modifiziert
- [154] R. D. Piner, J. Zhu, F. Xu, S. Hong, C. A. Mirkin, *Science*, **283**, 661-663 (1991)
- [155] A. E. Gordon, R. T. Fayfield, D. D. Litfin, T. K. Higman, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **13**, 2805-2808 (1995)
- [156] A. Naber, H. Kock, H. Fuchs, *Scanning*, **18**, 567-571 (1996)
- [157] G. A. Valaskovic, M. Holton, G. H. Morrison, *Appl. Optics*, **34**, 1215-1228 (1995)
- [158] C. W. Hollars, R. C. Dunn, *Rev. Sci. Instr.*, **69**, 1747-1752, (1998)
- [159] U. C. Fischer, H. P. Zingsheim, *J. Vac. Sci. Technol.*, **19**, 881 (1981)
- [160] D. A. Higgins, D. A. Vanden Bout, J. Kerimo, P. F. Barbara, *J. Phys. Chem.*, **100**, 13794 (1996)
- [161] T. Lacoste, T. Huser, R. Prioli, H. Heinzelmann, *Ultramicroscopy*, **71**, 333 (1998)
- [162] H. C. Lefevre, *Elect. Lett.*, **16**, 788 (1980)
- [163] F. J. Kahn, *Appl. Phys. Lett.*, **22**, 386-388 (1973)

9. Anhang

9.1 Abkürzungen

5CB	4-Cyano-4'-pentylbiphenyl
AD	Analog-Digital
AFM	<i>Atomic force microscope</i> , Rasterkraftmikroskop
B. P.	Blue Phase
Ch	Cholestrische Phase
Cr	Kristallin
DMOAP	N,N-Dimethyl-N-octadecyl-3-aminopropyltrimethoxysilylchlorid
EFM	<i>Electric force microscope</i> , elektrisches Kraftmikroskop
FCPM	<i>Fluorescence confocal polarizing microscope</i> , Fluoreszenzpolarisationsmikroskop
g	Glasübergang
HOMO	Highest occupied molecular orbital
Iso	Isotrope Phase
IR	Infrarot
ITO	<i>Indium-tin-oxid</i> , Indiumzinnoxid
LB	Leitungsband
LUMO	Lowest unoccupied molecular orbital
N	Nematische Phase
MDMO-PPV	Poly[2-methoxy,5-(3',7'- dimethyl-octyloxy)-p-phenylen-vinylen]
MAP	(N-Methyl-3-aminopropyltrimethoxysilan)
MFM	<i>Magnetic force microscope</i> , magnetisches Kraftmikroskop
P	Polaron
PCBDMO	6,6-Phenyl C ₆₁ -buttersäure(3',7'-dimethyl-octyl)ester
PCBM	6,6-Phenyl C ₆₁ -buttersäuremethylester
PDMS	Polydimethylsiloxan
PMMA	Polymethylmethacrylat
PS	Polystyrol
PVP	Poly(2-vinylpyridin)
SFM	<i>Scanning force microscope</i> , Rasterkraftmikroskop
SNOM	<i>Scanning nearfield optical microscope</i> , optisches Nahfeldmikroskop
STM	Scanning tunneling microscope, Rastertunnelmikroskop
VB	Valenzband

9.2 Symbole

a	Durchmesser der Apertur
D	Diffusionskoeffizient
d	Abstand
f_0	Resonanzfrequenz des Cantilevers
F	Kraft
F_{\max}	Maximale Kraft auf den Cantilever
\mathbf{E}	E-Vektor
I	Intensität
k	Zerfallskonstante
J	Besselfunktion
\mathbf{k}	Wellenvektor
L_D	Exzitonendiffusionslänge
\mathbf{M}	Übergangsmoment
$n(z)$	Anzahl der Exzitonen im Material
n	Brechungsindex
\mathbf{n}	Direktor
p	Ganghöhe
\mathbf{q}	Schichtnormale
r	Radius
\mathbf{r}	Ortsvektor
S	Ordnungsgrad
Q	Gütefaktor
v	Laterale Position in optischen Koordinaten
ΔI	Amplitude der Polarisationsmodulation
φ	Azimutwinkel
ϑ	Polarwinkel
δ	Effektive optische Verzögerung
λ	Wellenlänge
τ	Einschwingzeit
ψ	Phasenverschiebung der Polarisationsmodulation
ζ	Funktion der Oberflächenmodulation

9.3 Veröffentlichungen

- T. Röder, H.-S. Kitzerow, J. C. Hummelen,
„Morpholgy and fluorecence quenching in photovoltaics samples containing fullerene and poly(p-phenylene-vinylene) derivates“, *Synthetic Metals*, **141**, 271-275 (2004)
- T. Kramer, T. Röder, „Oxidation of Thiols with Dinitrogen Tetroxide“, *Synthetic Communications*, **34**, 297-302 (2004)
- T. Röder, T. Kramer, K. Huber, H.-S. Kitzerow,
„Preparation of positively and negatively charged organic colloids from a single precursor“, *Macromolecular Chemistry and Physics*, **204**, 2204-2211 (2003)
- G. Mertens, T. Röder, H. Matthias, H. Marsmann, H.-S. Kitzerow, S. L. Schweizer, C. Jamois, R. B. Wehrspohn, M. Neubert, „Two- and three-dimensional photonic crystals made of macroporous silicon and liquid crystals“, *Applied Physics Letters*, **83**, 3036-3038 (2003)
- U. Flörke, T. Röder, T. Kramer, „Methyl 4-oxahepta-1,6-diene-2,6-dicarboxylate“, *Acta Crystallographica Section E*, **E58**, o1343-o1344 (2002).
- H.-S.Kitzerow, A. Hoischen, G. Mertens, L. Paelke, T. Röder, N. Stich, J. Strauss,
„Liquid crystal/polymer composites: from polymer-dispersed liquid crystals to tunable photonic crystals“, *Polymer Preprints*, **43**, 534-535 (2002)
- G. Mertens, T. Röder, R. Schweins, K. Huber, H-S. Kitzerow
„Shift of the photonic band gap in two photonic crystal/liquid crystal composites“, *Applied Physics Letters*, **80**, 1885-1887 (2002).
- T. Röder T, L. Paelke, N. Held, S. Vinzelberg, H.-S. Kitzerow,
„Imaging of liquid crystals using a new scanning near-field optical microscope with micro-fabricated tips and shear force detection“, *Review of Scientific Instruments*, **71**, 2759-2764 (2000)
- J. Glossmann, A. Hoischen, T. Röder, H.-S. Kitzerow, „Asymmetric switching and storage effects in ferroelectric and antiferroelectric gels and polymers“, *Ferroelectrics*, **243**, 95-106 (2000)