

Spontane Strukturbildung in Mehrschichtsystemen unter Verwendung Molekularer Gläser

Inauguraldissertation
zur Erlangung des
Doktorgrades der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt beim
Fachbereich Naturwissenschaften
der Universität Kassel
Universität des Landes Hessen

von
Michael Müller-Wiegand

Kassel
22. Oktober 2003

Betreuer der Arbeit	Prof. Dr. R. Kassing
Erstgutachter	Prof. Dr. R. Kassing
Zweitgutachter	Prof. Dr. K. Röhl

Prüfungsgremium	Prof. Dr. R. Kassing
	Prof. Dr. K. Röhl
	Prof. Dr. H. Deuling
	Priv. Doz. Dr. E. Oesterschulze

Tag der mündlichen Prüfung: 17. Dezember 2003

Inhaltsverzeichnis

Verwendete Ausdrücke und Buchstaben	iii
Einleitung	ix
1 Organische Materialien	1
1.1 Lumineszenz	1
1.1.1 Absorption und Emission	2
1.1.2 Verstärkte spontane Emission (ASE)	5
1.2 Organische Leuchtdioden und Laser	7
1.2.1 Organische Leuchtdioden (OLEDs) und organische Displays	7
1.2.2 Organische Laser	10
1.3 Glasübergang	12
1.4 Molekulare Gläser	14
2 Präparation der Schichtsysteme	19
2.1 Realisierung der Schichtsysteme	19
2.2 Experimentelle Charakterisierung der Schichtsysteme	22
2.2.1 Charakterisierung der Topographie	22
2.2.2 Optische Charakterisierung	23
2.2.3 Verstärkte spontane Emission	24
2.2.4 Zwei-Photonen Prozesse	25
3 Theorie zur Strukturbildung in Schichtsystemen	29
3.1 Zeitliche Entwicklung der Strukturen	30
3.1.1 Viskoses Medium	30
3.1.2 Deformation eines elastischen Films	31
3.1.3 Deformation des Gesamtsystems	33
3.2 Stationäre mechanische Modelle	35
3.2.1 Deformation der Deckschicht	36
3.2.2 Deformation des organischen Mediums	39
3.2.3 Freie Energie des Gesamtsystems - statisches Modell -	40
3.3 Anisotrope Verspannungen	41
3.4 Spinodale Prozesse	42
3.4.1 Spinodale Entmischung	43
3.4.2 Spinodale Entnetzung	47

4	Strukturbildung	51
4.1	Strukturbildung auf Glassubstraten	51
4.2	Schichtdickenabhängigkeit der Strukturen	53
4.2.1	Dickenabhängigkeit der Periodizität	54
4.2.2	Dickenabhängigkeit der Amplitude	56
4.3	Zeitliche Entwicklung der dominierenden Periode	57
5	Anordnung periodischer Strukturen	61
5.1	Verfahren zur Strukturzeugung	61
5.2	Verwendung vorstrukturierter Substrate	64
6	Optische Raster-Nahfeld-Mikroskopie	69
6.1	Sensoren der optischen Raster-Nahfeld-Mikroskopie	70
6.1.1	Passive Sensoren	71
6.1.2	Aktive Sensoren	73
6.1.2.1	VCSEL-Sonde	74
6.1.2.2	Fluoreszenzsonden	74
6.2	Konzept des Fluoreszenzensors	76
6.2.1	Übertragungsverhalten der Fluoreszenzsensoren	77
6.2.2	Aufbau der Sensoren	79
6.2.3	Messungen an den Fluoreszenzsensoren	81
7	Zusammenfassung und Ausblick	87
A	Spannungs- und Verzerrungstensor	91
B	Freie Energie	93
C	Longitudinal deformierte Platten	97
D	Elastisches Medium	99
	Literaturverzeichnis	102
	Liste der Veröffentlichungen	115
	Danksagung	117
	Erklärung	119

Verwendete Ausdrücke und Buchstaben

A	Fläche	[m ²]
A_0	Amplitude der Störung (stationärer Fall)	[m]
$A(t)$	Amplitude der Störung	[m]
a	Länge	[m]
α (Kapitel 3.1.3)	Konstante	[s ⁻¹]
α (Kapitel 3.4.1)	Lagrange-Multiplikator	[J]
α (Kapitel 6.1.1)	Dämpfungsterm	[m ⁻¹]
α (Anhang B)	Öffnungswinkel	[°]
$B(t)$	Amplitude der Störung	[m]
b	Länge	[m]
b_c	Cut-Off Länge	[m]
β (Kapitel 3.1.3)	Konstante	[s ⁻¹]
β (Kapitel 6.1.1)	Phasenterm	[m ⁻¹]
C	(positive) Konstante	[m ⁵ s ⁻¹ N ⁻¹]
$C_i, i = 1, 2$	Koeffizient	[1]
c_V	Konstante	[1]
D	Biege­widerstand bzw. Biege­steifigkeit $D = \frac{Eh^3}{12(1-\nu^2)}$	[Nm]
D_B	Diffusionskoeffizient	[m ² /s]
d_{elast}	Dicke der organischen Schicht	[m]
df	(differentielles) Flächenelement	[m ²]
d_{visk}	Dicke der viskosen Schicht	[m]
Δ	(zweidimensionaler) Laplace-Operator	[m ⁻²]
δ_{ik}	Einheitstensor	[1]
E	Elastizitätsmodul	[N/m ²]
E_{deck}	Elastizitätsmodul der Deckschicht	[N/m ²]
E_{elast}	Elastizitätsmodul der organischen Schicht	[N/m ²]
E_k, E_i	Energie(eigen)werte	[J]
ΔE	Energiedifferenz	[J]
ϵ_0 (Kapitel 3.1.2)	Verformung/Verschiebung	[1]
ϵ_0 (Kapitel 6.2.1)	elektrische Feldkonstante	[AsV ⁻¹ m ⁻¹]
ϵ_k	Dielektrizitätszahl	[1]
ϵ_x	Verformung/Verschiebung	[1]
f	lokale Freie Energiedichte	[J/m ³]

F	Freie Energie	[J]
F_D	Dispersionskraft	[N]
F_1	Energie der reinen Biegung	[J]
F_2	Dehnungsenergie	[J]
F_{abc}	Freie Energie	[J]
F_i	Kraft pro Volumen	[N/m ³]
G	Mischungsenthalpie	[J]
γ_{ij}	Koeffizienten	[1]
h	Dicke der Deckschicht	[m]
η	Viskosität	[Pa s]
J	Flußdichte	[m ² s ⁻¹]
j_i	Diffusionsstrom	[m ⁻² s ⁻¹]
K	Kompressionsmodul	[N/m ²]
k	Wellenzahl	[m ⁻¹]
κ	Entwicklungskoeffizient	[J m ⁵]
k_B	Boltzmann-Konstante	[J/K]
k_c	kritische Wellenzahl	[m ⁻¹]
$k_i, i = x, y, z$	Komponenten der Wellenzahl	[m ⁻¹]
$k_c^{m,n}$	Cut-Off Wellenzahl	[m ⁻¹]
λ	Wellenlänge, Periodizität	[m]
λ_l	Lamé-Koeffizient	[N/m ²]
M	Multiplizität	[1]
m	Beugungsordnung	[1]
M_B	Beweglichkeit	[J ⁻¹ m ⁻¹ s ⁻¹]
μ	Torsions- oder Schubmodul	[N/m ²]
μ_i	chemisches Potential	[J/m ²]
M_W	Molekulargewicht	[g/mol]
N	Kraft pro Länge (engl.: in-plane membrane force)	[N/m]
n_{eff}	(effektiver) Brechungsindex	[1]
n_{glas}	Brechungsindex des Glassubstrats	[1]
n_{org}	Brechungsindex des organischen Materials	[1]
ν_{deck}	Poissonzahl oder Querkontraktionszahl der Deckschicht	[1]
ν_i	Konzentration	[m ⁻³]
P	Kraft pro Fläche	[N/m ²]
p	Druck	[Pa]
Ψ_1	Energie pro Fläche (reine Biegung)	[J/m ²]
Ψ_2	Energie pro Fläche (Dehnung)	[J/m ²]
q	Verspannung an der Film/Substrat Grenzfläche (normal zu ihr)	[N/m ²]
$q\Phi$ (Kapitel 1.2.1)	Barrierrhöhe	[eV]
$q_0(t)$	Amplitude der Oberflächenverspannung	[N/m ²]
$R(k)$	Zeitkonstante	[s ⁻¹]
r	Kernabstand	[m]
r (Anhang B)	Radius	[m]
S	Gesamtspin	[1]
s	Länge	[m]
s_1	Wachstumsrate	[s ⁻¹]

s_2	Wachstumsrate	[s ⁻¹]
σ	Oberflächenspannung	[J/m ²]
σ_{ik}	Spannungstensor	[N/m ²]
T	Temperatur	[°C]
t	Zeit	[s]
T_g	Glasübergangstemperatur	[°C]
$\tau_0(t)$	Amplitude der Oberflächenverspannung	[N/m ²]
U	Spannung	[V]
$u_i, i = x, y, z$	Verschiebung	[m]
u_{ik}	Verzerrungs- oder Verschiebungstensor	[1]
V	Volumen	[m ³]
V	Grenzflächenpotential	[J/m ²]
$V(h)$	Potential	[J]
v	Geschwindigkeit	[m/s]
\bar{v}	Amplitude der Geschwindigkeit	[m/s]
x_i	Molenbruch	[1]
x	Länge	[m]
y	Länge	[m]
z	Länge	[m]
ζ	Deformation in z-Richtung	[m]

Akronyme

AFM	Raster-Kraft-Mikroskop (engl.: A tomic- F orce- M icroscope)
AM	a ktives M aterial
ASE	verstärkte spontane Emission (engl.: A mplified S pontaneous E mission)
CCD	ladungsgekoppeltes Bauelement (engl.: C harge C oupled D evice)
CVD	engl.: C hemical V apor D eposition
DBR	d istributed B ragg r eflector
DDK	D ynamische D ifferenz k alorimetrie
DFB	verteilte Rückkopplung (engl.: d istributed f eed b ack)
DSC	englische Bezeichnung für DDK (engl.: D ifferential S canning C alorimetry)
DTA	D ifferenz t hermo a nalyse
FIB	engl.: F ocused I on B eam
FRET	Strahlungsloser Energietransfer zwischen Molekülen (engl.: f luorescence r esonance e nergy t ransfer)
FTIR	F ourier T ransform I nfrarot Spektroskopie
FWHM	Halbwertsbreite (engl.: F ull W idth at H alf M aximum)
HL	H albleiter
HMDS	H examethyl d isilazan
HOMO	Valenzband (engl.: h ighest o ccupied m olecular o rbital)
IC	Interne Konversion (engl.: I nternal C onversion)
ICS	Interkombinationsübergang (engl.: I ntersystem C rossing)
ITO	Indium-Zinn-Oxid (engl.: I ndium- T in- O xide)
Laser	engl.: L ight a mplification by s timulated e mission of r adiation
LB	L eitungs b and
LCD	Flüssigkristallanzeige (engl.: L iquid C ystal D isplay)
LIMIT	Implantieren organischer Moleküle mittels Laserpulsen (engl.: l aser i nduced m olecular i mp l antation)
LUMO	Leitungsband (engl.: l owest u noccupied m olecular o rbital)
MIMIC	engl.: m icromolding in capillaries
OLED	organische Leuchtdiode (engl.: O rganic L ight E mitting D evice)
PDMS	P oly d imethylsiloxan
PECVD	Plasma-induzierte CVD-Prozesse (engl.: P lasma E nhanced C hemical V apor D eposition)
PET	Polyäthylenterephthalat
PLED	engl.: P olymer L ight E mitting D iode

PMMA	P olymethyl m ethacrylat
PMT	engl.: P hotomultiplier t ube
REM	R aster- E lektronen- M ikroskop
RKM	R aster- K raft- M ikroskop
S_0, S_1, S_2	Singulettzustände (Grundzustand, erster angeregter Zustand, ...)
T_1	Triplettzustand
sccm	engl.: s tandard c ubic c entimetre per m inute
SNOM	optische Raster-Nahfeld-Mikroskopie (engl.: S canning- N earfield- O ptical- M icroscopy)
SPM	Raster-Sonden-Mikroskopie (engl.: S canning- P robe- M icroscopy)
SP6	Spiro-Sexiphenyl: 2,2',7,7'-Tetrakis-(biphenyl-4-yl)-9,9'- spirobifluoren
SPQ	4-Spiro ² : 2,2',7,7'-Tetra(9,9'-spirobifluoren-2-yl)-9,9'-spirobifluoren
STD	Spiro-TAD: 2,2',7,7'-Tetrakis-(diphenylamino)- 9,9'-spirobifluoren
UCST	engl.: U pper C ritical S olution T emperature
VB	V alenz b and
VCSEL	Oberflächenemittierender Laser (engl.: V ertical C avity S urface E mitting L aser)

Einleitung

Im Bereich der Mikro- und der Optoelektronik gewinnen organische Materialien immer mehr an Bedeutung. Durch gezielte Modifikation der Moleküle und ihrer Funktionalitäten ist es möglich, ihre Eigenschaften im Hinblick auf die Anforderungen der jeweiligen Anwendung zu optimieren. Es lassen sich eine Vielzahl lumineszierender, organischer Emitter synthetisieren, deren Spektren den gesamten sichtbaren Spektralbereich abdecken; eine Eigenschaft, die diese Materialien für die Anwendung in der Optoelektronik prädestiniert. Daneben weisen die organischen Schichten in der Regel eine hohe mechanische Flexibilität auf. Durch die Wahl geeigneter Substrate lassen sich so leuchtstarke und großflächige organische Leuchtdioden (sog. OLEDs, engl.: **o**rganic **l**ight **e**mitting **d**evice's) herstellen, die falt- bzw. rollbar sind.

Ohne näher auf die technischen Einzelheiten einzugehen, läßt sich feststellen, daß optoelektronische Bauelemente, wie etwa organische Leuchtdioden oder hierauf beruhende Displays eine Vielzahl von Vorteilen gegenüber konventionellen Bauteilen aufweisen. Vergleicht man z.B. die Leistungsaufnahme heute üblicher Flüssigkristallanzeigen (sog. LCDs, engl. liquid crystal display's), die eine zusätzliche Rückseitenbeleuchtung benötigen, mit der organischer Displays, so liegt sie bei den LCDs um einen Faktor 10 höher [1, 2]. Darüber hinaus wird eine große Anzahl anderer Anwendungen auf der Basis organischer Moleküle entwickelt, z.B. Transistoren, Solarzellen, etc. [3]. Es steht also außer Frage, daß dieses große Interesse an dünnen organischen Schichten eine systematische Untersuchung der Systeme und ihrer physikalischen Eigenschaften erfordert.

Alle angesprochenen, auf organischen Materialien beruhenden Bauteile sind aus dünnen organisch/anorganischen Mehrschichtsystemen aufgebaut. Vor allem die Stabilität dieser Schichten ist von entscheidender Bedeutung für die Eigenschaften und die Funktion der entsprechenden Bauteile. Vorversuche zu dieser Arbeit haben gezeigt, daß sich Instabilitäten in den Schichtsystemen durch die Ausbildung periodischer Strukturen äußern können. Hieraus entwickelt sich die Fragestellung dieser Arbeit. Von Interesse ist die theoretische und experimentelle Untersuchung der Strukturbildung in organisch/anorganischen Doppelschichtsystemen, und zwar insbesondere unter dem Aspekt der gezielten Realisierung von Strukturen mit vorgegebener Periode und Ausrichtung. Die gezielte Ausnutzung dieses Effektes stellt ein Werkzeug zur Realisierung von Strukturen in Größenbereichen zur Verfügung, die mit Hilfe konventioneller Techniken, wie etwa der optischen Lithographie¹, nur mit großem apparativen und finanziellen Aufwand erzielt werden können. Andere Verfahren, wie etwa die Elektronenstrahl-Lithographie, erlauben zwar die Realisierung kleinerer Strukturen, allerdings nur in einem seriellen Prozeß mit entsprechend

¹Hier werden derzeit Strukturgrößen bis hinunter zu etwa 100 - 150 nm realisiert.

langen Produktionszeiten. Die Ausnutzung spontaner Strukturbildungsprozesse kann hier Abhilfe schaffen. Ziel dieser Arbeit ist damit die systematische Untersuchung und Erfassung der physikalischen Mechanismen, die eine gezielte Nutzung dieser Strukturbildung ermöglichen. Es eröffnet sich auf diese Weise ein Weg, ohne eine aufwendige Infrastruktur z.B. lumineszierende Schichten direkt zu strukturieren.

Die Arbeit ist wie folgt gegliedert:

Im ersten Kapitel wird das Ziel verfolgt, aus der Vielzahl an organischen Materialien eine Auswahl für die sich anschließenden Untersuchungen zu treffen. Die Kriterien, die hierbei eine Rolle spielen, orientieren sich an einem möglichen Einsatz der Materialien in optoelektronischen Bauteilen. In diesem Zusammenhang wird kurz auf wichtige Begriffe aus dem Bereich der Lumineszenz von Atomen und Molekülen eingegangen. Sie bilden die Grundlage der sich anschließenden Diskussion über die physikalischen Prinzipien und den Aufbau möglicher technischer Anwendungen, wie z.B. organischer Leuchtdioden und organischer Laser. Aus dieser Diskussion folgt u.a., daß die sog. *Glasübergangstemperatur* der organischen Materialien eine wichtige Rolle in Bezug auf die Stabilität der dort verwendeten Schichtsysteme spielt. Auf sie wird daher näher eingegangen.

Diese Betrachtungen liefern die physikalischen Kriterien, die bei der Auswahl geeigneter organischer Materialien berücksichtigt werden müssen. Sie führen schließlich auf die Materialklasse der *Molekularen Gläser*. Aus dieser Substanzklasse werden drei Materialien ausgewählt und näher vorgestellt. Schichtsysteme mit diesen organischen Materialien werden bei den folgenden Versuchen verwendet.

Im darauf folgenden Kapitel 2 wird die Herstellung der Schichtsysteme beschrieben und diese werden anschließend im Hinblick auf ihre Topographie und optischen Eigenschaften charakterisiert. Verwendung findet hierbei als Testsystem ein Doppelschichtsystem, bestehend aus einem Molekularen Glas und einer Deckschicht aus Siliziumnitrid auf einem Glassubstrat.

Die bei diesen Schichtsystemen unter bestimmten Umständen beobachtbaren strukturellen Instabilitäten werden in Kapitel 3 näher theoretisch untersucht. Auf der Basis der Elastizitätstheorie wird ein Modell zur theoretischen Beschreibung der Strukturbildung entwickelt. Diese Theorie beschreibt sowohl das statische als auch das dynamische Verhalten der Schichtsysteme und weist den Weg zu einer gezielten Ausrichtung der Strukturen. Daran anschließend werden thermodynamische Konzepte erörtert, die in der Literatur insbesondere zur Beschreibung von Entnetzungsphänomenen einzelner dünner Schichten auf Substraten herangezogen werden.

Es schließt sich in Kapitel 4 eine umfassende systematische Untersuchung der Strukturbildung innerhalb dieser Schichtsysteme an. Hierbei werden vor allem Einflüsse auf die Periodizität der Strukturen untersucht. Ziel ist ein Vergleich der experimentell gewonnenen Daten mit den theoretischen Vorhersagen, um die Herstellung von Strukturen mit gewünschten Periodizitäten zu ermöglichen.

Im darauf folgenden Kapitel wird die Fähigkeit der gezielten Ausrichtung der Strukturen an vorstrukturierten Substraten demonstriert. Zu Beginn des Kapitels werden zunächst einige bereits existierende Verfahren zur Realisierung von Mikro- und Nanostrukturen insbesondere in organischen Schichten und ihr technologisches Potential vorgestellt. Einige dieser Verfahren erlauben eine Übertragung von Strukturen auf beliebige andere Materialien. Eventuell lassen sich diese Verfahren zusammen mit den hier beschriebenen periodischen Strukturen nutzen. Auf diese Weise erschlosse sich ein weites Anwendungsfeld.

Auch im Bereich der optoelektronischen Bauelemente ließe sich durch gezielte Ausnutzung der Strukturbildung unter Umständen eine Verbesserung der Eigenschaften erzielen, z.B. bei organischen Leuchtdioden durch die Realisierung von Gittern zur effizienteren Auskopplung von Licht.

Ein anderer Anwendungsbereich für diese Materialsysteme erschließt sich über die Raster-Sonden-Mikroskopie. Die Entwicklung neuartiger Sonden für die optische Raster-Nahfeld-Mikroskopie bildet einen Forschungsschwerpunkt des Instituts für Technische Physik. Insbesondere die Realisierung miniaturisierter Lichtquellen ist hier von Interesse. Auf Grund der im ersten Kapitel vorgestellten Eigenschaften der organischen Materialien sind diese für die Herstellung aktiver Sensoren prädestiniert. Aus diesem Grund wird in Kapitel 6 ein Konzept – basierend auf diesen organisch/anorganischen Schichtsystemen – zur Realisierung eines photolumineszierenden Sensors entwickelt. Numerische Simulationen und erste experimentelle Ergebnisse unterstützen dieses Sondenkonzept.

Kapitel 1

Organische Materialien für optoelektronische Anwendungen

Zu Beginn dieses Kapitels werden nun einige wichtige Begriffe aus dem Bereich der Lumineszenz von Atomen bzw. Molekülen vorgestellt. Einem kurzen Überblick über Absorptions- und Emissionsvorgänge in Atomen bzw. Molekülen folgt die Erläuterung des Mechanismus der *verstärkten spontanen Emission*. Diese Prozesse bilden die physikalische Grundlage diverser technischer Anwendungen. Deren Aufbau und Funktion wird exemplarisch am Beispiel organischer Leuchtdioden und Laser diskutiert. Eine entscheidende physikalische Größe bei der Auswahl geeigneter organischer Materialien für diese Anwendungen stellt die *Glasübergangstemperatur* dar, auf die dann eingegangen wird. Zum Abschluß dieses Kapitels werden alle für die weiteren Untersuchungen relevanten Anforderungen an die organischen Materialien zusammengefaßt und darauf beruhend eine Auswahl geeigneter Substanzen getroffen.

1.1 Lumineszenz

Definition [4]: „Unter **Lumineszenz** versteht man ganz allgemein die Lichtaussendung elektronisch angeregter Atome und Moleküle.“

Obwohl also der Begriff der Lumineszenz unabhängig von der Art der Anregung der Atome oder Moleküle definiert ist, nimmt man in der Regel eine Einteilung basierend auf dem Anregungsmechanismus vor, die sich durch die Verwendung entsprechender Präfixe wie z.B. *Photo-*, *Elektro-*, *Bio-*, *Mechano-*, *Thermo-*, *Radio-* oder *Chemo-* äußert [5]. Im Rahmen dieser Arbeit wird lediglich die sog. *Photolumineszenz* bestimmter organischer Materialien, die in Abschnitt 1.4 vorgestellt werden, untersucht.

Definition [4]: „Unter **Photolumineszenz** versteht man ganz allgemein die spezifische Lichtemission vieler Moleküle und molekularer Systeme bei Lichtbestrahlung – besonders bei Verwendung von energiereicher UV-Strahlung.“

Im Folgenden wird ein kurzer Überblick über Anregungs- und Relaxationsprozesse in atomaren bzw. molekularen Systemen gegeben.

1.1.1 Absorption und Emission

Das Absorptions- und Emissionsverhalten eines einfachen molekularen Systems wird im Folgenden qualitativ mit Hilfe der Abb. 1.1 und 1.2 erläutert. Die zur Anregung nötige Energie werde durch die Einstrahlung geeigneten Lichts erhalten, d.h. die Betrachtung wird auf den Bereich der Photolumineszenz beschränkt.

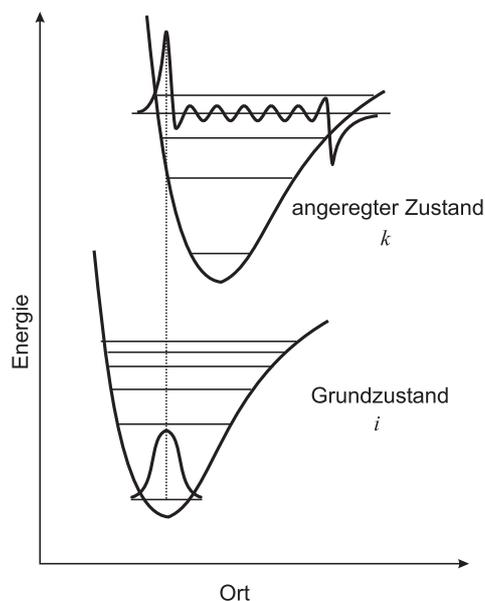


Abbildung 1.1: Bei der Abbildung handelt es sich um eine vereinfachte schematische Darstellung möglicher Potentialkurven eines Moleküls im Grund- bzw. im angeregten Zustand [6]. Die Anzahl und Lage der vibratorischen Niveaus ist nicht exakt. In der Regel ist die Potentialkurve des elektronisch angeregten Zustands gegenüber der des Grundzustands nach rechts zu größeren Kernabständen hin verschoben [7]. Nach dem Franck-Condon-Prinzip finden die Übergänge aus dem Grund- in den angeregten Zustand senkrecht nach oben statt. Am wahrscheinlichsten ist der Übergang von einem Maximum der Schwingungswellenfunktion im Grundzustand zu einem Maximum im angeregten Zustand. Das ist mit der gepunkteten, senkrechten Linie angedeutet.

Damit durch Absorption eines Photons der Übergang eines Elektrons vom Grundzustand i in einen angeregten Zustand k erfolgen kann (vgl. Abb. 1.1), muß dieses Photon eine Energie besitzen, die mindestens der Energiedifferenz ΔE der beiden Zustände entspricht:

$$\Delta E = E_k - E_i \quad (1.1)$$

Man spricht demzufolge von *induzierter* oder *stimulierter Absorption*. Für diesen Prozeß – aber auch für die weiter unten zu behandelnden Emissionsprozesse – gelten bestimmte quantenmechanische *Auswahlregeln* [4]. Erlaubt sind z.B. nur Übergänge bei denen sich der Gesamtspin S und somit die Multiplizität M ($M = 2S + 1$) des Systems nicht ändert. Für alle diamagnetischen Moleküle, also Moleküle, die Elektronen mit paarweise abgesättigtem Spin besitzen, ist auf Grund der Auswahlregel dann auch für die möglichen Anregungszustände der Gesamtspin Null. Jedes dieser elektronischen Niveaus besitzt vibratorische und diese wieder rotatorische Zustände. Das ist in Abb. 1.2 angedeutet. Ein Beispiel eines solchen erlaubten Übergangs stellt die *Fluoreszenz* dar. Hierbei handelt es sich um einen Singulett-Singulett-Übergang¹ und zwar vom ersten angeregten Singulettzustand S_1 in den Grundzustand S_0 . Die Form und Lage molekularer Lumineszenzspektren wird nun dadurch beeinflusst, welches vibratorische Niveau des jeweiligen elektronischen Zustands bei der Absorption bzw. Emission bevorzugt wird (vgl. Abb. 1.1). Das sind

¹Ein Singulett-Zustand ist dadurch gekennzeichnet, daß der Gesamtspin des Systems Null ist: $S = 0$

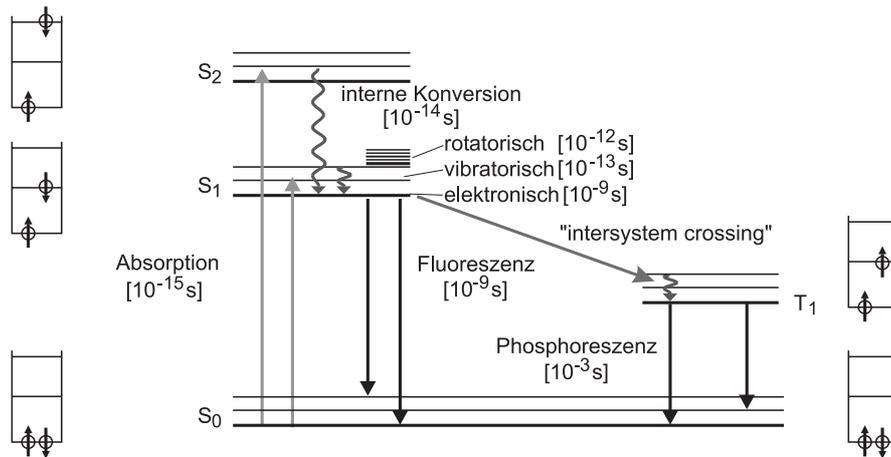


Abbildung 1.2: Jablonski-Energiediagramm nach [4]. Die Rechtecke links und rechts neben dem Energieschema geben die Orientierung der Spins der beteiligten Elektronen im jeweiligen Zustand an. In den eckigen Klammern sind die Größenordnungen der Lebensdauern bzw. Zeitkonstanten der einzelnen Zustände/Prozesse angegeben.

also die Übergänge, die die größten Intensitäten in den Bandenspektren aufweisen. Das *Franck-Condon-Prinzip* formuliert zwei Bedingungen, mit deren Hilfe die wahrscheinlichsten Übergänge identifiziert werden können. Es gilt sowohl für die Absorption als auch für die Emission und läßt sich wie folgt wiedergeben [8]:

1. „Der Kernabstand r ändert sich während des schnellen Absorptionsvorganges (10^{-15} s) nicht, d.h. der in der Abb. 1.1 eingezeichnete Übergang erfolgt senkrecht nach oben².“
2. „Der Übergang geschieht bevorzugt von einem Maximum der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Kerne im S_0 -Zustand zu einem Maximum im S_1 -Zustand³.“

Diese Punkte zusammen mit der Tatsache, daß Grund- und Anregungszustand unterschiedliche Kernabstände aufweisen (vgl. Abb. 1.1), haben zur Folge, daß die Absorptionsübergänge im Vergleich zu den Emissionsübergängen bei größeren (oder allenfalls gleichen) Quantenenergien liegen. Das ist insbesondere am Beispiel eines zweiatomigen Moleküls verständlich. In der Regel sind die Gleichgewichtsabstände der Atome im Molekül im angeregten Zustand größer als im Grundzustand. Somit ist die Bindung im angeregten Zustand schwächer und damit nimmt die Frequenz der Dehnungsschwingung ab [6]. Man bezeichnet diese *bathochrome* Verschiebung der Emissions- gegenüber den Absorptionsübergängen auch als *Stokes'sche Verschiebung* (engl. *Stokes shift*). Sie ist charakteristisch für das jeweilige Molekül. Für technische Anwendungen sind in der Regel Materialien mit einer großen Stokes'sche Verschiebung von Interesse, da in diesem Fall der Überlapp der Spektren und damit die *Selbstabsorption* gering ist. Nur wenige emittierte Photonen besitzen in diesem Fall eine genügend hohe Energie, um erneut vom Material absorbiert werden zu können.

²Die Reorientierung der Kerne braucht mit etwa 10^{-12} s wesentlich länger [9].

³In diesem Fall ist der Überlapp der (Schwingungs-)Wellenfunktionen am größten.

Äußere Einflüsse beeinflussen unter Umständen jedoch den Betrag der Stokes'schen Verschiebung. Das wird insbesondere bei in Lösung befindlichen fluoreszierenden Substanzen beobachtet. Hier haben vor allem die Viskosität und die Polarität des Lösungsmittels als auch die Polarität des fluoreszierenden Moleküls bzw. seines angeregten Zustands Einfluß auf die Intensität und die Lage der Emissionsspektren [4]. Dieser Effekt wird bei der Diskussion der Spektren von dünnen organischen Filmen in Kapitel 2.2.2 noch wichtig sein.

Singulett-Triplett-Übergänge, wie sie z.B. die *Phosphoreszenz* kennzeichnen, sind mit dem Umklappen des Elektronenspins des beteiligten Elektrons verbunden. Das ist im rechten Teil der Abb. 1.2 angedeutet. Dieser nach den Auswahlregeln für optische Übergänge eigentlich verbotene Prozeß wird durch die sog. *Spin-Bahn-Kopplung* möglich [10]. Auf Grund dieses Verbots sind die Zeitkonstanten bei diesen Prozessen mit Werten im Millisekundenbereich allerdings erheblich größer, als bei Singulett-Singulett-Übergängen. Die Wahrscheinlichkeit für solche Übergänge steigt jedoch mit der Kernladungszahl der Atome im Molekül [11].

Neben der Fluoreszenz und der Phosphoreszenz gibt es eine Vielzahl anderer Relaxationskanäle, die einen strahlungslosen Übergang von einem angeregten in einen anderen angeregten Zustand oder in den Grundzustand zur Folge haben. Einige sind in Abb. 1.2 dargestellt und werden hier kurz erläutert.

Im allgemeinen unterscheidet man zwei Prozesse der Energieumverteilung innerhalb der Moleküle, die *interne Konversion (IC)* und den *Interkombinationsübergang (ICS)*⁴. Bei der sog. *internen Konversion* gibt das Molekül Energie in Form von Schwingungsenergie (Wärme) an Nachbarmoleküle ab und behält seinen Spinzustand bei. Auf diese Weise kann es z.B. nach Anregung aus dem Grundzustand in einen vibratorischen Zustand eines höheren elektronischen Niveaus (z.B. S_2) strahlungslos in den ersten angeregten Singulettzustand (S_1) übergehen. Diese Übergänge sind in Abb. 1.2 in Form von Wellenlinien angedeutet. Von dort relaxiert es z.B. unter Aussendung von Licht in den Grundzustand S_0 . Es handelt sich hierbei um einen Prozeß, der z.B. im Zusammenhang mit Fluoreszenz auftritt. Unter einem *Interkombinationsübergang* versteht man hingegen den Übergang von einem angeregten Singulett- in ein vibronisches Niveau eines angeregten Triplettzustands, also einen Übergang, der mit einem Umklappen des Spins des Elektrons verbunden ist. Von dort kann es unter Umständen z.B. wieder mittels interner Konversion in den tiefsten Vibrationszustand gelangen und dann unter Aussendung eines Photons und erneutem Umklappen des Spins in den Grundzustand relaxieren, also Phosphoreszenz zeigen. Die Zeitkonstanten für die jeweiligen Prozesse sind in eckigen Klammern in Abb. 1.2 angegeben.

Darüber hinaus kann die eingestrahlte Energie auch als Aktivierungsenergie für chemische Reaktionen dienen. Im Prinzip lassen sich deshalb alle photochemischen Reaktionen als strahlungslose Relaxationsprozesse auffassen. Desweiteren existieren noch weitere Mechanismen, bei denen eine Energieübertragung auf andere Moleküle stattfindet, wie z.B. der sog. *Elektronen-Austauschmechanismus* oder aber der sog. *Förster-Transfermechanismus* [4, 5, 6]. Insbesondere der Förster-Mechanismus, der auf einer Dipol-Dipol-Wechselwirkung beruht, und eine Energieübertragung über relativ große Entfernungen ($\sim 5\text{nm}$) [6]

⁴Üblich ist hier die Verwendung der englischen Bezeichnungen "*internal conversion*" und "*intersystem crossing*" bzw. der Akronyme IC und ICS.

auf andere Atome oder Moleküle erlaubt, wird auf verschiedene Arten technisch genutzt. So kann durch Einbringen geeigneter Atome/Moleküle in eine organische Matrix ein Energieübertrag auf diese stattfinden, die dann z.B. bei einer anderen Wellenlänge emittieren als das ursprünglich absorbierende Molekül [6]. Der technische Nutzen hierin besteht also zum einen in der Möglichkeit, Emittier mit verschiedenen Farben zu realisieren, zum anderen führt dieser Energietransfer zu einer Vergrößerung des Abstands von Absorptions- und Emissionsübergängen, was auch hier die Wahrscheinlichkeit für Selbstabsorption verringert und somit die Effizienz der Fluoreszenz erhöht. In der Regel werden alle Mechanismen, die die Fluoreszenz unterdrücken als Fluoreszenzlöschung bzw. als Quenching⁵ bezeichnet.

1.1.2 Verstärkte spontane Emission (ASE)

Bei den im vorigen Abschnitt beschriebenen Emissionsprozessen handelt es sich um *spontane Emission*, d.h. der angeregte Zustand des Elektrons hat eine statistisch definierte Lebensdauer nach der er ohne äußere Einflüsse – also spontan – unter Aussendung eines Photons in den Grundzustand übergeht. Daneben existiert noch der Prozeß der *stimulierten* oder *induzierten Emission*. Hier wird der Übergang des Elektrons vom angeregten in den Grundzustand von einem Photon entsprechender Energie induziert (vgl. Abb. 1.3). Die Dominanz dieses Prozesses über die spontane Emission ist grundlegende Voraussetzung für die im Folgenden diskutierte *verstärkte spontane Emission (ASE, engl.: Amplified Spontaneous Emission)* und generell für jede Art von Laser. Die ASE zeichnet sich durch

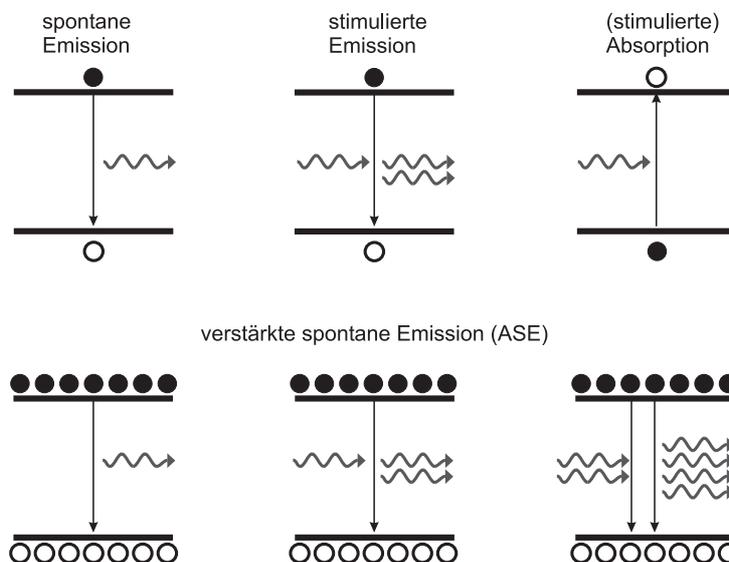


Abbildung 1.3: Vereinfachtes Energieniveauschema zur Veranschaulichung der Absorptions- und Emissionsprozesse eines Atoms oder Moleküls. Die offenen Kreise symbolisieren 'fehlende' Elektronen (sog. Löcher).

eine kohärente Kopplung verschiedener strahlender Dipole während des Emissionsprozesses

⁵Von engl. to quench - löschen, unterdrücken

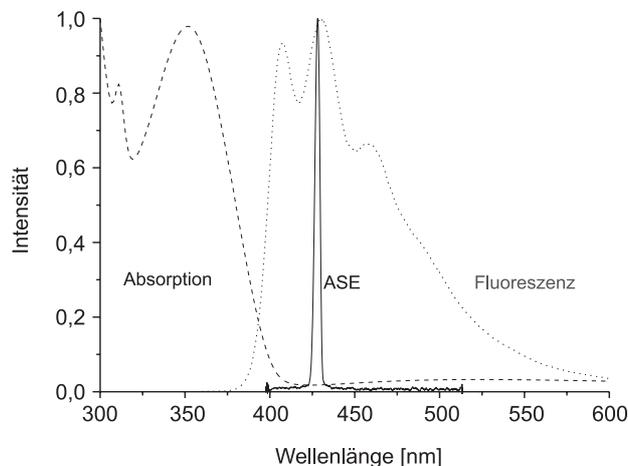


Abbildung 1.4: Absorption- und Emissionsspektrum eines organischen Materials (SPQ, vgl. hierzu Abschnitt 1.4). Desweiteren ist das ASE-Spektrum eingezeichnet, welches bei hohen Leistungen des Anregungslasers (N_2 -Laser @ 337 nm, Energiedichte $676 \mu\text{J}/\text{cm}^2$) erhalten wird. Die Maxima der drei Spektren sind jeweils auf 1 normiert.

ses aus. Das führt zu einer spektral sehr schmalen Emissions-Bande, die deutlich schmäler als bei spontaner Emission unabhängiger Dipole ist [12]. Dieses Verhalten tritt ab einer gewissen Schwellenleistung des Anregungslasers auf, denn Grundvoraussetzung ist eine *Besetzungsinversion*, also eine höhere Besetzung des angeregten Zustands im Vergleich zum Grundzustand. Abbildung 1.4 zeigt das Absorptions- und Emissionsspektrum des im Rahmen dieser Arbeit verwendeten organischen Materials SPQ (vgl. Kapitel 1.4). Zusätzlich ist die bei hohen Leistungen des Anregungslasers erhaltene ASE-Linie eingezeichnet. Einzelheiten zu der Messung finden sich in Kapitel 2.2.3. Man erkennt die oben angesprochene Einengung der Emission auf einen spektral sehr schmalen Bereich auf Grund der Dominanz der induzierten über die spontane Emission. Die Halbwertsbreite (FWHM⁶) der ASE-Linie beträgt etwa 5 nm und liegt damit in der gleichen Größenordnung, wie sie für verschiedene Materialien in der Literatur angegeben wird [13, 14, 15]. Es ist zu beachten, daß bei der Darstellung der Spektren jeweils auf die maximale Intensität des entsprechenden Spektrums normiert wurde.

Man kann sich den Prozeß der verstärkten spontanen Emission mit Hilfe der Bilderfolge im unteren Teil von Abb. 1.3 anschaulich plausibel machen: Auf ihrem Weg durch das angeregte Material – es liegt wie erwähnt Besetzungsinversion vor – wechselwirken spontan emittierte Photonen mit angeregten Zuständen und induzieren strahlende Übergänge. Es findet also stimulierte Emission statt. Wird das Licht nun über eine längere Strecke im aktiven Material geführt, so können auch diese Photonen wieder Übergänge induzieren. Es wächst nun die Anzahl der Photonen der Wellenlänge am stärksten an, die im Fluoreszenz-Spektrum (d.h. bei niedrigen Anregungsenergien) die maximale Intensität zeigt, weil für sie der Übergang am wahrscheinlichsten ist. Es handelt sich hierbei also um eine Art

⁶FWHM engl.: **F**ull **W**idth at **H**alf **M**aximum

lawinenartigen Prozeß, der zur Verstärkung einer spektral sehr schmalen Bande führt. Aus dieser Betrachtung kann man schließen, daß die Intensität der emittierten Strahlung nach Durchlaufen des aktiven Mediums von der Länge der durchlaufenen Strecke abhängig ist. Dieser Prozeß wird auch als *resonatorloses Lasing* bezeichnet [16]. Im Gegensatz zum Laser bildet sich aber hier auf Grund des fehlenden Resonators keine stehende Welle aus.

Die diskutierten physikalischen Effekte bilden die Grundlage für technische Anwendungen, wie etwa Leuchtdioden und Laser, auf die im Folgenden näher eingegangen wird.

1.2 Organische Leuchtdioden und Laser

Wie bereits in der Einleitung diskutiert, besteht ein großes kommerzielles Interesse an organischen Leuchtdioden und Displays. Ihr großer Vorteil begründet sich vor allem in der Tatsache, daß sie kostengünstig und großflächig produziert werden können. Nach der Entdeckung der Elektrolumineszenz bei organischen Materialien in den sechziger Jahren [17, 18] gab es bis etwa Ende der achtziger keinen nennenswerten Fortschritt auf diesem Gebiet. Dann allerdings gelang die Realisierung erster leuchtstarker OLEDs [19, 20]. Seit dieser Zeit verläuft die Entwicklung auf diesem Gebiet sehr rasant. So gelang der erste Nachweis von Lasertätigkeit in einem optisch gepumpten Polymerlaser 1996 in der Gruppe um R. H. Friend [21]. In diesem Kapitel soll nun der prinzipielle Aufbau solcher Bauteile kurz erläutert werden.

1.2.1 Organische Leuchtdioden (OLEDs) und organische Displays

Heute gefertigte Leuchtdioden besitzen einen sehr komplexen Aufbau. Ausgehend von den ersten Einzelschichtanordnungen über Doppelschichtanordnungen [19], bestehen sie derzeit in der Regel aus Multilagensystemen von 7 oder mehr Schichten [22]. Dies führt zu einer erheblichen Steigerung ihrer Effizienz in Bezug auf die Leuchtstärke. So konnten bereits OLEDs mit Leuchtdichten von bis zu 1000 cd/m^2 realisiert werden⁷ [2, 19, 23]. Für die Thematik dieser Arbeit ist es ausreichend die Funktionsweise an einem vereinfachten Schema einer Leuchtdiode, wie es in Abb. 1.5 skizziert ist, zu erläutern.

Auf ein transparentes Substrat (Glas oder aber ein flexibles Polymer) wird eine Elektrode aufgebracht. Gebräuchlich ist hier vor allem ITO⁸, das als Anode fungiert. Es folgen die organischen Schichten bzw. im einfachsten Fall nur eine elektrolumineszierende Schicht mit einer Dicke von etwa 100 nm. Auf diese wird zum Abschluß noch die zweite Elektrode aufgebracht [15]. Hier finden häufig Metalle wie Ca oder Al Verwendung. Je nach Art der organischen Schicht unterscheidet man in der Regel zwischen PLEDs (engl.: **P**olymer **L**ight **E**mitting **D**iode) und OLEDs. So wird bei Verwendung von langkettigen Polymeren von PLEDs, bei niedermolekularen organischen Emittlern von OLEDs gesprochen [24].

Als emittierende Materialien kommen organische Halbleiter zum Einsatz, die analog zum anorganischen Halbleiter eine Energie- oder Bandlücke E_G zwischen dem Valenz-

⁷Leider findet sich nicht immer eine Angabe über die Lebensdauer der Bauteile bei diesen hohen Leuchtdichten.

⁸ITO: (engl.: **I**ndium-**T**in-**O**xide) Indium-Zinn-Oxid

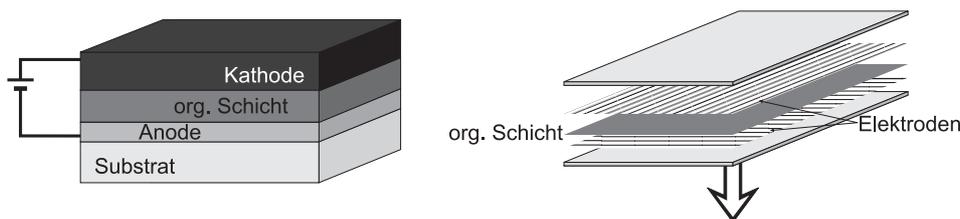


Abbildung 1.5: Links: Schematischer Aufbau einer organischen Leuchtdiode (OLED). Es handelt sich hier um eine Einzelschichtanordnung, d.h. es findet nur eine organische Schicht Verwendung. Rechts: Schematischer Aufbau eines organischen Displays. Bei der mittleren Schicht handelt es sich um das elektrolumineszierende Material. Direkt darüber und darunter sind streifenförmig die Elektroden angebracht. Über die Elektroden können nun gezielt die einzelnen Bildpunkte adressiert werden. Die beiden äußeren Schichten dienen dem Schutz des Bauteils.

band VB und dem Leitungsband LB aufweisen. In der Chemie ist die Bezeichnung dieser Bänder als HOMO (engl.: **h**ighest **o**ccupied **m**olecular **o**rbital) bzw. LUMO (engl.: **l**owest **u**noccupied **m**olecular **o**rbital) üblich. Verwendung finden hier Materialien, deren Bandlücken im sichtbaren Bereich (1,5 eV-3,5 eV) liegen.

Entscheidend für die Auswahl der Elektrodenmaterialien ist die Höhe der jeweiligen Austrittsarbeiten. Hierunter versteht man die Energiedifferenz zwischen Fermi-Niveau und Vakuum-Niveau. Die Anode, also die Löcher injizierende Elektrode sollte eine möglichst hohe, die Elektronen injizierende Kathode eine möglichst niedrige Austrittsarbeit aufweisen, um den Übergang der Ladungsträger in den organischen Halbleiter zu erleichtern. Das Erzeugen von Elektron-Loch-Paaren im organischen Material (sofern sich beide im gleichen Molekül befinden) stellt nichts anderes als einen angeregten Zustand des Moleküls dar, wie er weiter vorn bereits besprochen wurde. Dieser angeregte Zustand kann unter Aussendung von Licht (Fluoreszenz) relaxieren, d.h. die Ladungsträger rekombinieren. Abb. 1.6 zeigt ein vereinfachtes Bänderschema einer solchen Einzelschichtanordnung. Dieses Schema auf der Basis der Bändermodelle der Halbleiterphysik ist stark vereinfacht. Als solches kann es das System nicht vollständig beschreiben. Es existieren darüber hinaus weitere Modelle, wie z.B. der sog. 'Hopping'-Mechanismus, die jeweils zur Beschreibung einzelner Phänomene dienen, auf die hier nicht näher eingegangen wird [25, 26]. Eine einheitliche Beschreibung existiert nicht.

Es wurde gezeigt, daß die Rekombination örtlich in einer sehr schmalen Zone abläuft. Verschiedene Arbeitsgruppen geben die Breite dieser Rekombinationszone mit 5 – 10 nm an [22]. Eine Rekombination ist allerdings nur möglich, wenn es sich beim angeregten Zustand um einen Singulett-Zustand handelt (vgl. Auswahlregeln in Abschnitt 1.1.1). Auf Grund des Fehlens der entsprechenden optischen Auswahlregel bei der elektronischen Anregung ist das hier im Gegensatz zur optischen Anregung nicht sichergestellt. Es entstehen sowohl Singulett- als auch Triplett-Zustände und zwar in einem Verhältnis von 1:3. Das heißt, nur 25% der angeregten Zustände können durch spontane Emission relaxieren. Die anderen Elektronen tragen zum Stromfluß zwischen Anode und Kathode bei. Es gibt allerdings Hinweise darauf, daß unter Umständen der Anteil an Singulett-Zuständen höher als 25% ist [28]. Ein weiterer Effekt, der zu einer Verminderung der Effizienz der Leuchtdiode führt, ist, daß viele Ladungsträger ohne zu rekombinieren zur gegenüberliegenden Elektrode wandern, obwohl sie sich in einem S_1 -Zustand befinden. Die Auswahlregeln ver-

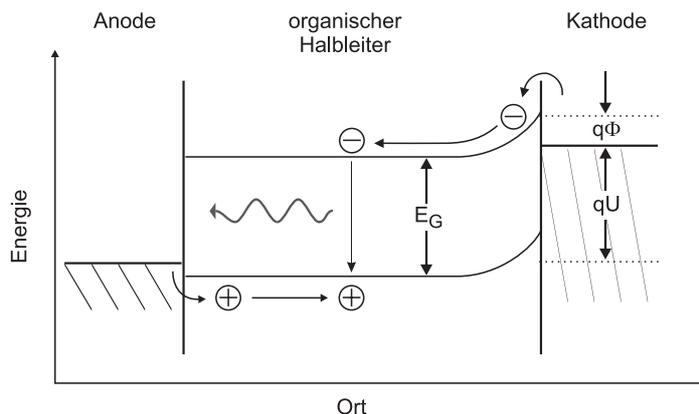


Abbildung 1.6: Vereinfachtes Niveauschema einer organischen Leuchtdiode im Einschichtaufbau nach [27] bei angelegter Spannung U . Rechts bildet sich ein gleichrichtender Schottky-Kontakt mit einer Barrierenhöhe $q\Phi$ aus. Der zweite elektrische Kontakt (links) ist als ohmscher Kontakt ausgeführt.

hindern hier also nicht die strahlende Relaxation in den Grundzustand. Auslöser hierfür sind unter anderem die im organischen Material im allgemeinen stark unterschiedlichen Beweglichkeiten der Ladungsträger (Elektron/Loch), die zu einer Verlagerung der Rekombinationszone dicht an eine Elektrode führen [22]. Aus diesem Grund führt man durch das Einbringen zusätzlicher geeigneter Schichten Barrieren ein, die diesen strahlungslosen Prozeß behindern [1]. Man paßt damit die Driftgeschwindigkeit der Ladungsträger an die Lebensdauer der angeregten Zustände an, so daß strahlende Übergänge wahrscheinlicher werden. Diese Optimierung des Systems führt zu heute üblichen Bauteilen mit einer Schichtfolge von mehr als 7 Schichten. Desweiteren ließe sich durch die Möglichkeit, die angeregten Triplett-Zustände mit zur Emission zu nutzen, eine weitere Erhöhung der Effizienz der organischen Leuchtdioden erreichen [29]. Neben diesen durch die Wahl der Materialien zu kontrollierenden Eigenschaften der Bauteile, bestehen auch weitere physikalische Probleme. So behindert z.B. der Brechzahlsprung zwischen der lumineszierenden Schicht und dem Außenraum, in den das Licht abgestrahlt werden soll, eine effiziente Auskopplung des Lichts. Diese kann durch Verwendung vorstrukturierter Substrate deutlich verbessert werden [29, 30, 31].

Auf der rechten Seite in Abb. 1.5 ist schematisch der Aufbau eines Displays bestehend aus einer Vielzahl organischer Leuchtdioden dargestellt. Die beiden Elektroden sind hier streifenförmig ausgeführt, so daß einzelne Bildpunkte direkt adressiert werden können. Displays, die organische Materialien nutzen, sind bereits auf dem Markt erhältlich [1, 2]. Auf die Entwicklung anderer Bauelemente, wie etwa organische Solarzellen, Photodioden [32, 33, 34, 35, 36] oder organische Transistoren [37, 38, 39, 40, 41] soll hier nicht näher eingegangen werden. Es wird auf die angegebene Literatur verwiesen. Eine kompakte Beschreibung des Aufbaus und der Funktion anorganischer optoelektronischer Bauteile findet sich z.B. in [5, 42].

Polymer-Leuchtdioden zeigen inzwischen Lichtausbeuten größer 20 Lumen/Watt und hohe Quanteneffizienzen [43], so daß sich als logische Konsequenz die Frage nach der Möglichkeit der Realisierung eines organischen Lasers – analog zum Halbleiterlaser – stellt.

Unabdingbare Voraussetzung hierfür ist, daß die *stimulierte Emission* (vgl. Abb. 1.3) der dominierende Deaktivierungsprozeß im aktiven Material ist. Der prinzipielle Aufbau eines solchen Lasers wird im nächsten Abschnitt erläutert.

1.2.2 Organische Laser

Zur Realisierung der für einen Laser nötigen Besetzungsinversion zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand ist ein Mehr-Niveau-System – bestehend aus mindestens drei Niveaus⁹ – nötig. Bei den meisten organischen Materialien hat man es mit sog. Vier-Niveau-Systemen zu tun. Hier werden dementsprechend vier energetische Zustände genutzt, um eine Besetzungsinversion zwischen zwei Zuständen – dem sog. *Laserübergang* – zu realisieren. Ein solches System ist in Abb. 1.7 schematisch dargestellt.

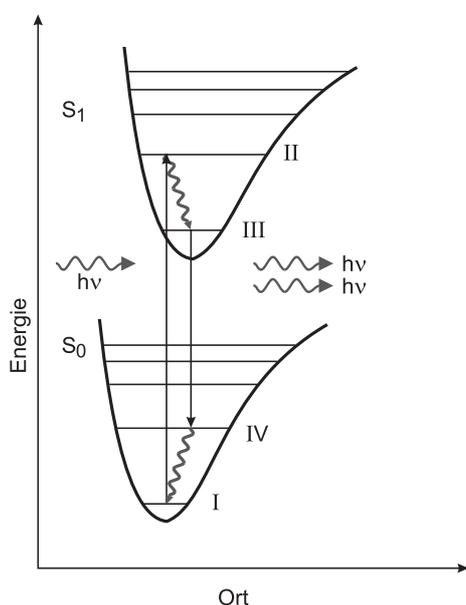


Abbildung 1.7: Schematische Darstellung eines typischen Vier-Niveau-Lasers. Die strahlungslosen Übergänge zwischen den Niveaus II \rightarrow III und IV \rightarrow I erfolgen mit Zeitkonstanten, die einige Größenordnungen kleiner sind, als die Lebensdauer des Niveaus III. Auf diese Weise kann sich eine Inversion der Besetzung zwischen Niveau III und IV ausbilden [8].

Durch Absorption von Strahlung eines externen Pumpasers wird ein Elektron in einen höheren Vibrationszustand des ersten angeregten Singulett-Zustands angeregt. Der ist in der Abbildung mit II gekennzeichnet. Der wahrscheinlichste Übergang ergibt sich auch hier wieder unter Berücksichtigung des Franck-Condon-Prinzips (vgl. Abschnitt 1.1.1). Wie bereits weiter vorn erläutert, relaxiert das System von dort strahlungslos in den tiefsten Vibrationszustand (III). Die Zeitkonstante für einen solchen Übergang liegt in der Größenordnung von 10^{-13} s. Danach erfolgt der Laserübergang in ein vibronisches Niveau des Grundzustands (IV) durch stimulierte Emission eines Photons, das dementsprechend kohärent zu dem den Übergang induzierenden Photon ist. Zum Schluß relaxiert es strahlungslos in das tiefste vibronische Niveau. Auch hier liegt die Zeitkonstante für den Übergang im Bereich von 10^{-13} s. Betrachtet man dementsprechend die Zeitkonstanten für die jeweiligen Übergänge (vgl. Abb. 1.2), so zeigt sich, daß sich selbst bei niedrigen Anregungsleistungen auf Grund der geringen Lebensdauer der Zustände II und IV eine Besetzungsinversion zwischen den mit III und mit IV gekennzeichneten Niveaus aufbauen

⁹Es existieren auch spezielle Systeme, die mit zwei Niveaus auskommen.

kann [8, 43]. Eine detaillierte Beschreibung der Lasertätigkeit in verschiedenen Systemen (Gas, Festkörper, HL, ...) findet sich in der einschlägigen Literatur (z.B. in [5, 8, 44, 45]).

Bis zu diesem Punkt hat man es mit demselben Prozeß zu tun, der in Abschnitt 1.1.2 als verstärkte spontane Emission beschrieben wurde. Um nun eine kohärente Lichtquelle hoher Leistung und Güte zu erhalten, ist es entscheidend, eine Rückkopplung des emittierten Lichts auf die Emission neuer Photonen zu realisieren. Aus diesem Grund bringt man das aktive Medium in einen Resonator ein, dessen Dimensionen die Ausbildung einer stehenden Welle entsprechender Wellenlänge erlaubt. Bedingt durch diese Rückkopplung durchläuft das emittierte Licht das aktive Material viele Male und induziert wieder Übergänge von Niveau III in den Zustand IV, wobei die emittierten Lichtquanten kohärent zu den sie induzierenden sind.

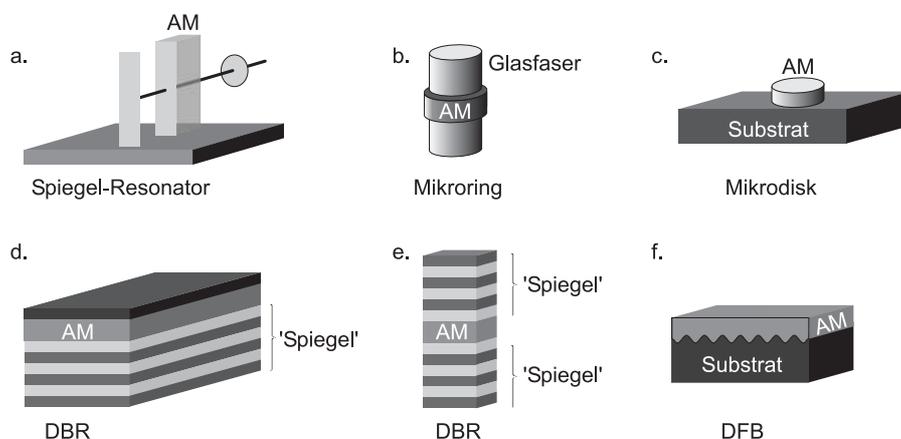


Abbildung 1.8: Schematische Darstellung der Vielfalt an Resonatorstrukturen, die für die Realisierung von organischen Lasern in Betracht kommen bzw. bereits genutzt werden. Das aktive Material ist mit AM gekennzeichnet.

Es wurde eine Vielzahl von Resonatoren entwickelt, von denen einige schematisch in Abb. 1.8 dargestellt sind. Neben der Verwendung externer Resonatoren in Form von Spiegeln (Abb. 1.8 a.), wie sie z.B. auch bei Gaslasern üblich sind, gibt es auch einige Ansätze, die die Totalreflexion des Lichts in geschlossenen Geometrien nutzen (Abb. 1.8 b. und c.). Diese Systeme werden als sog. *Mikroring-* oder *Mikrodisk-Laser* bezeichnet [46, 47, 48]. Es soll an dieser Stelle jedoch lediglich kurz auf sog. *DBR-* und *DFB-Strukturen* eingegangen werden, die periodische Strukturen zur Rückkopplung nutzen.

DBR-Anordnungen (engl.: **d**istributed **B**ragg **r**eflector) [21], wie sie schematisch in Abb. 1.8 d. und e. dargestellt sind, gehen im Prinzip auf einfache Spiegelanordnungen zurück, wie sie z.B. bei Festkörper- oder Gaslasern genutzt werden. Allerdings werden hier die Spiegel durch Vielschichtsysteme mit alternierenden Brechzahlen direkt auf dem aktiven Medium realisiert. Das ist in der Abbildung durch die Wahl verschiedener Grautöne angedeutet. Man erhält bei Verwendung einer entsprechenden Anzahl von Lagen auf diese Weise hohe Reflektivitäten [49].

Wird das organische Material auf ein Glassubstrat aufgebracht, so erzeugt man auf Grund seines hohen Brechungsindices (in unserem Fall gilt: $n_{\text{org}} > 1,74$) im Vergleich zum

Glassubstrat ($n_{\text{glas}} \approx 1,53$) und zur Luft bzw. Vakuum ($n_{\text{vak}}=1,0$) einen asymmetrischen Wellenleiter, das heißt das Licht wird in der organischen Schicht geführt. Eine Möglichkeit, die nötige Rückkopplung des durch induzierte Emission entstandenen Lichts zu erhalten, ist nun durch Einbringen periodischer Strukturen die Dicke des aktiven Materials zu variieren (vgl. hierzu Abb. 1.8 f.). Das sorgt bei geeigneter Wahl der Periodizität Λ gemäß der *Bragg-Bedingung*:

$$\lambda_0 = 2n_{\text{eff}} \cdot \Lambda/m \quad (1.2)$$

für die nötige Rückkopplung der Laserstrahlung. λ_0 bezeichnet hier die zu verstärkende Wellenlänge, n_{eff} den effektiven Brechungsindex [44] und m die Beugungsordnung. Dieser als verteilte Rückkopplung (DFB: engl.: **d**istributed **f**eed**b**ack) bezeichnete Prozeß findet insbesondere bei Halbleiterlasern Verwendung [8]. Einige Gruppen versuchen nun mittels externer Gitter, auf die sie ihre aktiven organischen Schichten abscheiden, oder mit der Hilfe von Stempeln, die das Gitter in die organische Schicht übertragen, solche DFB-Strukturen für organische Laser zu realisieren [50, 51, 52, 53, 54, 55, 56].

Die vorgestellten optischen Eigenschaften stellen ein wichtiges Kriterium bei der Auswahl der aktiven organischen Materialien dar. Diese Materialien werden in der technischen Anwendung immer in Mehrschichtsystemen eingesetzt, wie am Beispiel der Leuchtdioden und Laser gezeigt. Aus diesem Grund bildet bei der Auswahl der organischen Substanzen insbesondere auch die Stabilität der Schichtsysteme ein entscheidendes Auswahlkriterium. In diesem Zusammenhang ist insbesondere bei der Verwendung niedermolekularer organischer Materialien ein gegenüber Erwärmung stabiler amorpher Zustand des organischen Materials unabdingbar. Diese Stabilität läßt sich an der Glasübergangstemperatur festmachen, auf die im nächsten Abschnitt eingegangen wird.

1.3 Glasübergang

Zur Realisierung der in Abschnitt 1.2 vorgestellten technischen Anwendungen finden amorphe Schichten niedermolekularer organischer Materialien Verwendung. Für die Funktion und Stabilität dieser Systeme ist der amorphe Zustand des organischen Materials von entscheidender Bedeutung, wie weiter hinten ausgeführt wird. Durch schnelles Abkühlen aus der flüssigen Phase läßt er sich realisieren. Man spricht aus diesem Grund auch von einer *eingefrorenen Flüssigkeit* oder bezeichnet ihn als *Glas* bzw. *Glaszustand*. Es ist an dieser Stelle anzumerken, daß es sich bei dem Übergang von der flüssigen in die amorphe Phase nicht um einen Phasenübergang zweiter Ordnung handelt, sondern vielmehr um einen rein kinetischen Prozeß [11]. In Abb. 1.9 ist die spezifische Wärmekapazität für diese beiden Prozesse schematisch dargestellt. Man erkennt dort einen deutlichen Unterschied im Verlauf der Kurven.

Im amorphen Zustand befindet sich das System im Gegensatz zum Kristall nicht im thermodynamischen Gleichgewicht [57]. Die hohe Viskosität im amorphen Zustand verhindert hierbei die Ordnung der Moleküle in einem Kristallgitter und damit den Übergang zum Kristall. Durch thermische Beanspruchung, wie sie z.B. beim Laserbetrieb auftritt, wird der Übergang zum thermodynamisch stabileren Kristall jedoch möglich. Ursache hierfür ist eine starke Änderung der Viskosität und eine damit verbundene Erhöhung der Mobilität der Moleküle bei der *Glasübergangstemperatur* T_g [11]. Diese ist wie folgt definiert:

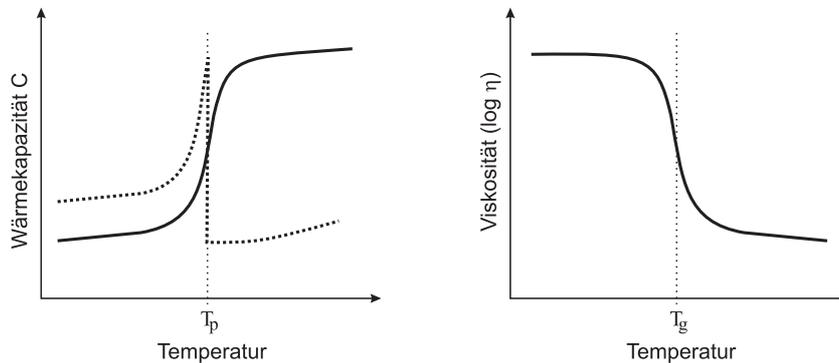


Abbildung 1.9: Links ist schematisch die spezifische Wärmekapazität als Funktion der Temperatur aufgetragen. Im Fall des Glasübergangs (durchgezogene Linie) findet eine starke Zunahme der Wärmekapazität bei der Glasübergangstemperatur statt [57]. Die gepunktete Linie zeigt die Abhängigkeit der Wärmekapazität von der Temperatur für einen Phasentübergang zweiter Ordnung [11]. Rechts: Aufgetragen ist die Viskosität η (logarithmisch) als Funktion der Temperatur für ein fiktives Material nach [59]. Im Bereich der Glasübergangstemperatur T_g ändert sich der Wert der Viskosität sehr stark.

Definition [58]: „Man bezeichnet die Temperatur als Glasübergangstemperatur, bei der die Viskosität des entsprechenden Materials einen Wert von 10^{12} Pa s annimmt.“

Die Änderung der Viskosität als Funktion der Temperatur ist schematisch in Abb. 1.9 skizziert.

Die Ausbildung der Kristalle führt im allgemeinen zu einer Zerstörung des technischen Bauteils. Durch die Entwicklung der einzelnen Kristallite können sowohl die Ladungsträger (interessant insbesondere bei Schichten, die dem Ladungstransport dienen) als auch das entstehende Licht an den einzelnen Korngrenzen gestreut werden. Desweiteren führt die Ausbildung der Kristallite zu einer Verschlechterung des Kontakts der Schichten untereinander. Diese Punkte beeinträchtigen die Effizienz der Bauteile oder unterbinden deren Funktion sogar vollständig. Ein Kriterium bei der Auswahl der organischen Materialien für den technischen Einsatz ist damit die Höhe der Glasübergangstemperatur. Für die meisten Anwendungen sind demnach Materialien mit einer möglichst hohen Glasübergangstemperatur von Interesse. Bei Polymeren ist sie in der Regel höher als bei niedermolekularen Materialien, die aber aus technologischer Sicht Vorteile aufweisen. Eine Diskussion hierüber und eine Möglichkeit zur Erhöhung der Glasübergangstemperatur durch Veränderung der molekularen Struktur der niedermolekularen Materialien wird in Kapitel 1.4 vorgestellt.

Verschiedene theoretische und experimentelle Untersuchungen haben gezeigt, daß eine mitunter starke Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur von der Schichtdicke des verwendeten Materials besteht [60]. Desweiteren zeigen experimentelle Beobachtungen, daß auch Wechselwirkungen zwischen dem organischen Material und der Substratoberfläche den Wert der Glasübergangstemperatur beeinflussen [61]. Für dünne Polystyrol-Schichten ($\leq 400\text{\AA}$) auf einem wasserstoffpassivierten Silizium(111)-Substrat wurden geringere Glas-

übergangstemperaturen als beim entsprechenden Festkörper ermittelt. Bei PMMA-Schichten¹⁰ auf Si(111) mit nativem Oxid (SiO_x) nehmen hingegen die Werte für T_g mit abnehmender Schichtdicke zu. Befindet sich das PMMA jedoch auf Gold, so nimmt auch hier die Glasübergangstemperatur ab. Es gibt also einen Einfluß des Substrats auf sie.

Eine mögliche Ursache für das Verhalten der PMMA-Schichten auf dem Si(111)-Substrat ist in Wasserstoff-Brückenbindungen zwischen Polymer und der SiO_x -Oberfläche zu suchen. Daneben hat das Vorhandensein einer freien Oberfläche ebenfalls einen Einfluß auf T_g . Sie bewirkt eine Verminderung der Glasübergangstemperatur, wohingegen der Einfluß des Substrats diese erhöht [60]. Das Verhalten von Schichten auf Substraten wird nun dadurch bestimmt, welche dieser beiden Effekte überwiegt.

Es existieren verschiedene Möglichkeiten die Glasübergangstemperatur zu bestimmen, insbesondere auch Methoden, die auf der Raster-Sonden-Mikroskopie beruhen und somit eine hohe Ortsauflösung aufweisen [62, 63], auf die hier aber nicht näher eingegangen werden soll. Die Bestimmung der Glasübergangstemperatur von dünnen Filmen auf Substraten sollte in einigen Fällen auch durch direkte Beobachtung des Auftretens von den bereits angesprochenen Instabilitäten möglich sein, sofern diese beobachtbar sind. Um reproduzierbare Werte zu erhalten, müßten die Versuchsbedingungen, wie etwa Heizrate, thermischer Kontakt Probe-Heizplatte, u.ä. exakt definiert werden, da Experimente [15, 64] gezeigt haben, daß die Instabilitäten bereits deutlich unterhalb von T_g einsetzen, wenn auch mit wesentlich kleineren Zeitkonstanten. In diesem Zusammenhang ist zu beachten, daß auch bei anderen weit verbreiteten Methoden zur Bestimmung von T_g – wie etwa der DTA oder DDK¹¹ – der ermittelte Wert empfindlich von den Versuchsbedingungen abhängt.

Die Auswahl der im Folgenden näher untersuchten Substanzen aus dem Bereich der *Molekularen Gläser* orientiert sich unter anderem an den Anforderungen, die mögliche technische Anwendungen stellen, wie sie bereits diskutiert wurden.

1.4 Molekulare Gläser

Wie bereits in der Einleitung dieser Arbeit motiviert, gibt es einen weiten Anwendungsbe-
reich für fluoreszierende – insbesondere für elektrolumineszierende – organische Materialien. Bei der Auswahl der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten organischen Materialien waren deshalb diese Kriterien ausschlaggebend:

- Die organischen Materialien sollen sowohl Photo- als auch Elektrolumineszenz zeigen.
- Sie müssen mit Methoden der Halbleitertechnologie kompatibel sein. Das bedeutet hier, daß die Möglichkeit besteht, sie mittels eines (Standard-)Aufdampfprozesses auf beliebige Substrate aufzubringen, um auf diese Weise Mehrschichtsysteme mit anderen in der (Silizium-) Halbleitertechnologie üblichen anorganischen Materialien realisieren zu können (vergleiche hierzu Kapitel 2.1).

¹⁰PMMA: Polymethylmethacrylat

¹¹Thermische Analysetechniken: DTA Differenzthermoanalyse und DDK Dynamische Differenzkalorimetrie. Letztere wird im englischen Sprachraum auch als DSC Differential Scanning Calorimetry bezeichnet. Einzelheiten hierzu finden sich z.B. in [58].

- Die organischen Materialien sollen, wie weiter vorn motiviert, eine hohe Glasübergangstemperatur aufweisen.

Die Forderung nach photo- bzw. elektrofluoreszierenden Materialien hat ihren Ursprung in ihrer hohen technologischen Relevanz in Bezug auf organische Leuchtdioden und Laser (vgl. Kapitel 1.2.1) und – speziell in dieser Arbeit – der Suche nach neuen Konzepten zur Realisierung aktiver Sensoren für die optische Raster-Nahfeld-Mikroskopie (SNOM), wie sie in Kapitel 6.2 vorgestellt werden. Die Kompatibilität der organischen Materialien mit Methoden der Siliziumtechnologie, erlaubt die Adaption bewährter technologischer Methoden und die Integration in bereits entwickelte Systeme. Die Ausnutzung dieser Synergieeffekte beschleunigt die Entwicklung auf diesem Gebiet. Insbesondere die Möglichkeit der Herstellung von Schichten bzw. von Schichtsystemen durch thermisches Verdampfen der organischen Materialien ist für hochwertige Anwendungen von technischer Relevanz. So zeigen Leuchtdioden, die Polymere als Lumineszenzschichten verwenden, eine geringere Effizienz [2]. Auf Grund ihrer Größe können diese langkettigen Moleküle nicht aufgedampft werden, sie werden durch den Aufdampfprozeß zerstört. Deshalb werden sie in der Regel aus Lösungen auf das Substrat aufgebracht. Genau hier liegt aber das Problem. Durch die Verwendung von Lösungsmitteln ist die Realisierung von organischen Mehrschichtsystemen nur durch zusätzliche Modifikationen der Polymere zu erreichen, da weiter aufzubringende Schichten bestehende auflösen können [15].

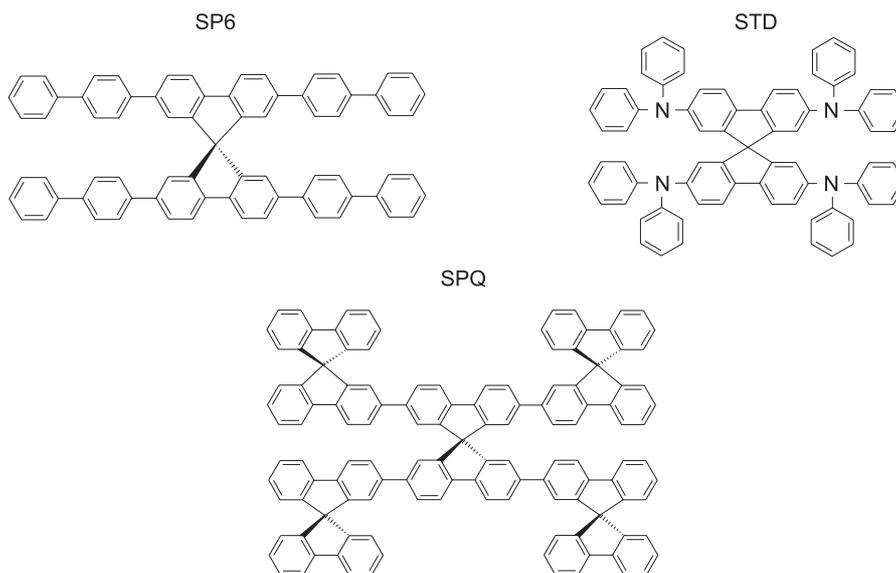


Abbildung 1.10: Strukturformeln der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten organischen Materialien: SP6: 2,2',7,7'-Tetrakis-(biphenyl-4-yl)-9,9'-spirobifluorene; STD: 2,2',7,7'-Tetrakis-(diphenylamino)-9,9'-spirobifluorene und SPQ: 2,2',7,7'-Tetra(9,9'-spirobifluorene-2-yl)-9,9'-spirobifluorene [15].

Diese Anforderungen führten zur Materialklasse der *Molekularen Gläser*. Hierbei handelt es sich um niedermolekulare organische Verbindungen, die sowohl in Form von Suspensionen aber auch durch thermisches Verdampfen auf eine Vielzahl von Oberflächen aufgebracht werden und dort amorphe Schichten ausbilden können. Die Arbeitsgruppe

'Makromolekulare Chemie und molekulare Materialien' der Universität Kassel (Leitung: Prof. Dr. Salbeck) beschäftigt sich u.a. mit der Synthese solcher niedermolekularen Gläser. Hierbei werden deren Eigenschaften für den Einsatz in organischen Leuchtdioden und Laser gezielt optimiert. In Zusammenarbeit mit dieser Arbeitsgruppe konnte eine Auswahl für die Optoelektronik relevanter Materialien getroffen werden. Bei den im Rahmen dieser Arbeit beschriebenen Versuchen werden dünne Schichten verschiedener niedermolekularer Gläser untersucht. Es finden insbesondere die drei Substanzen:

- 2,2',7,7'-Tetrakis-(biphenyl-4-yl)-9,9'-spirobifluoren (Akronym: Spiro-6 Φ oder SP6),
- 2,2',7,7'-Tetrakis-(diphenylamino)- 9,9'-spirobifluoren (Akronym: Spiro-TAD oder STD) und
- 2,2',7,7'-Tetra(9,9'-spirobifluoren-2-yl)-9,9'-spirobifluoren (Akronym: 4-Spiro² oder SPQ)

Verwendung [13, 65]. Die zugehörigen Strukturformeln sind in Abb. 1.10 dargestellt.

Entwickelt wurden diese Substanzen unter anderem zur Realisierung *organischer Leuchtdioden (OLED)* und organischer Laser. So handelt es sich z.B. beim SP6 um ein Material, das besonders als aktives Material für Laser in Betracht kommt, da es eine relativ hohe Glasübergangstemperatur aufweist. Das STD findet im allgemeinen Verwendung als Ladungstransportschicht und zwar für Defektelektronen (Löcher) [66]. Für die Verwendung der niedermolekularen Materialien in Leuchtdioden und Lasern ist eine ausreichende Stabilität des amorphen Zustands unabdingbar. Diese Stabilität läßt sich, wie bereits angesprochen (vgl. Kapitel 1.3), an der Glasübergangstemperatur festmachen, da in einem kleinen Temperaturintervall um T_g die Beweglichkeit der Moleküle sehr stark zunimmt, wodurch eine Kristallisation der Verbindung ermöglicht wird. Kristallbildung muß innerhalb der technischen Anwendungen wie erwähnt aber ausgeschlossen werden. Die Glasübergangstemperatur sollte daher möglichst hoch sein, um diese Effekte zu vermeiden. Salbeck, et.al. entwickelten hierzu das Konzept der spiroverknüpften Materialien, das zu einer Erhöhung der Glasübergangstemperatur von niedermolekularen Verbindungen führt. Einzelheiten hierzu finden sich in [13, 15, 65]. Genau um diesen Materialtyp handelt es sich bei den drei vorn vorgestellten Materialien SP6, STD und SPQ. Bach, et. al. geben z.B. für TAD – die unverknüpfte Komponente des STD – eine Glasübergangstemperatur von 70° C an, also deutlich weniger als für STD mit 133° C [26].

Wie aus den Daten in der Tabelle am Ende des Kapitels ersichtlich verschieben sich die Emissionsmaxima bei dünnen Schichten im Vergleich zur Lösung zu größeren Wellenlängen. Eine Diskussion dieses Effektes folgt in Kapitel 2.2.2. Die Fluoreszenzlebensdauern wurden für verdünnte Lösungen der jeweiligen Substanz in Dichlormethan bestimmt. Sie betrug 785 ps für SP6 und 831 ps für SPQ [15]. Die Quantenausbeute beträgt bei dünnen amorphen Filmen etwa 38% für SP6 und etwa 70% für SPQ [15].

Bei der experimentellen Bestimmung der Lumineszenzspektren dünner organischer Filme ist ferner zu beachten, daß hohe Bestrahlungsstärken des Anregungslasers häufig zu einer Degradation der Fluoreszenzintensität führen. Man spricht in diesem Zusammenhang von sog. *Photo-Degradation*. Als Ursache hierfür kommt eine durch die Reaktion des organischen Materials mit Sauerstoff bedingte Ausbildung von *Quenchzentren* in Betracht [67]. Diese Quenchzentren führen in einem begrenzten Volumen zu strahlungslosen

Übergängen von angeregten Zuständen in den elektronischen Grundzustand und schließlich zum vollständigen Verlust der Fluoreszenz [4]. Aus diesem Grund werden diese Messungen in der Regel unter Vakuum oder einer Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Eine andere Möglichkeit, die Photo-Degradation des Materials zu verhindern, ist die Verwendung geschlossener oder gekapselter Systeme. Im Rahmen dieser Arbeit wird ein solches geschlossenes System durch Aufbringen einer anorganischen Schutzschicht direkt auf das jeweilige organische Material realisiert. Ähnlich wie bei den technischen Anwendungen aus Abschnitt 1.2 kommen also auch hier Schichtsysteme zum Einsatz. Diese Schichtsysteme werden im folgenden Kapitel vorgestellt.

Die wichtigsten physikalischen Eigenschaften der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten organischen Materialien sind im Folgenden tabellarisch zusammengefaßt:

Eigenschaften der organischen Materialien	SP6	STD	SPQ
Glasübergangstemperatur [°C]	212	133	273
Schmelztemperatur [°C]	408	275	447
Absorptionsmaximum [nm]	341	382	352
Emissionsmaximum [nm] (in Lösung) ¹²	385, 406	403	396, 418
Emissionsmaximum [nm] (als dünner Film) ¹³	400, 418	405, 427	408, 430
Brechungsindex (Wellenlänge [nm])	1,87 (@ 500)	1,744 (@ 633)	1,785 (@ 428)

Tabelle 1.1: Zusammenfassung der für die weiteren Betrachtungen wichtigen physikalischen Eigenschaften der untersuchten organischen Gläser.

¹²Verdünnte Lösung in Dichlormethan (CH₂Cl₂)

¹³Messungen siehe Kapitel 2.2.2

Kapitel 2

Präparation organisch/anorganischer Schichtsysteme

Im Folgenden wird die Herstellung der organisch/anorganischen Schichtsysteme erläutert. Die anorganische Schicht wird mittels Infrarotspektroskopie auf ihre Zusammensetzung hin untersucht und das Schichtsystem mit Hilfe eines Raster-Kraft-Mikroskops charakterisiert. Im Rahmen der optischen Untersuchungen der Schichten werden die Lumineszenzspektren von dünnen organischen Filmen bestimmt. Es findet ein Vergleich mit Spektren der in Lösung befindlichen organischen Substanzen statt.

Die Möglichkeit, an den durch eine optisch transparente Deckschicht geschützten amorphen, organischen Filmen unter Luft verstärkte Emission zu beobachten, wird demonstriert. Auch eignen sich diese Systeme zur Anregung mittels Zwei-Photonen Prozessen. Die Spektren werden vorgestellt und mit den zu Beginn erhaltenen Lumineszenzspektren verglichen.

2.1 Realisierung der Schichtsysteme

Der Aufbau der organisch/anorganischen Schichtsysteme ist in Abb. 2.1 schematisch skizziert. Das organische Material wird auf ein Substrat aufgebracht und mit einer anorganischen Deckschicht versehen. Als Substrat fand ein spezielles Deckglas¹ Verwendung, das auch im Bereich von 337 nm – der Wellenlänge des N₂-Lasers – eine ausreichende Transmission aufweist. Dieser Laser wird im Folgenden zur Fluoreszenzanregung genutzt. Die Kriterien, die zur Auswahl der organischen Materialien führten, wurden bereits in Kapitel 1.4 ausführlich diskutiert. So lassen sich die drei untersuchten Materialien SP6, SPQ und STD mittels eines thermischen Aufdampfprozesses in Form von homogenen, amorphen Filmen auf dem jeweiligen Substrat abscheiden. Der Druck in der Aufdampfkammer betrug während der Abscheidung der organischen Schichten etwa 10⁻⁵ Torr. Das Substrat wurde während dieses Prozesses weder geheizt, noch gekühlt.

¹Deckglas D263M farbloses Borosilikatglas: Brechungsindex $n = 1,53$ (@ 546 nm), Dicke $d = 160 \mu\text{m}$, Transmission bei $\lambda = 325 \text{ nm}$ ungefähr 80%

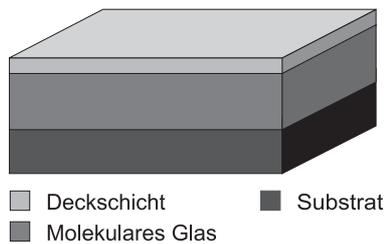


Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau des Schichtsystems, das im Folgenden näher charakterisiert wird.

Wie bereits in Kapitel 1.4 erwähnt, liegen die Glasübergangstemperaturen der organischen Materialien im Bereich zwischen 133°C und 273°C , so daß als Deckschicht nur ein Material in Frage kommt, das auch bei deutlich niedrigeren Temperaturen abgeschieden werden kann. Siliziumnitrid Si_3N_4 erfüllt diese Anforderung. Es wird im Bereich der Siliziumtechnologie z.B. als elektrischer Isolator genutzt und ist zudem im für die organischen Materialien relevanten Spektralbereich transparent. Wie aus der Literatur bekannt, ist es gelungen, Siliziumnitrid-Schichten mittels PECVD² bei Temperaturen unterhalb von 250°C abzuscheiden [68, 69, 70, 71, 72]. Im Gegensatz zu CVD-Prozessen wird bei der PECVD die für die Spaltung der Ausgangsmoleküle nötige Energie nicht thermisch zugeführt, sondern in einer Gasentladung übertragen. Daher sind bei diesen Prozessen die Abscheidetemperaturen für Siliziumnitrid relativ niedrig im Bereich von etwa $200\text{--}300^{\circ}\text{C}$ [73]. Im Vergleich hierzu beträgt sie bei Standard-CVD-Prozessen $T_{\text{Substrat}} \geq 750^{\circ}\text{C}$ [74].

Smith et. al. [70] schlagen ein Modell vor, daß den Mechanismus der Siliziumnitrid-Bildung beschreibt und in Abb. 2.2 skizziert ist. Es läßt sich wie folgt zusammenfassen: Mittels eines Gasstroms werden dem System Silan (SiH_4) und Ammoniak (NH_3) in entsprechender Menge zugeführt. Es wird davon ausgegangen, daß durch die Gasentladung Triaminosilan-Radikale ($\text{Si}(\text{NH}_2)_3$) gebildet werden. Diese Radikale reagieren dann mit bereits an der Oberfläche befindlichen $\text{Si}(\text{NH}_x)_y$ -Molekülen. Aminogruppen (NH_2) benachbarter auf der Oberfläche sitzender $\text{Si}(\text{NH}_2)_3$ können miteinander reagieren und dabei Ammoniak freisetzen. Auf diese Weise bildet sich ein Si–N Netzwerk aus. Insbesondere auch weiter unter der Oberfläche – in der sog. Kondensationszone – befinden sich in diesem Netzwerk noch freie nicht ausgebildeten Si–N Verknüpfungen. So ist z.B. – wie in der Abbildung durch eine gepunktete Linie angedeutet – eine Bindung eines Siliziumatoms durch eine Aminogruppe und beim benachbarten Stickstoff durch ein Wasserstoffatom besetzt. Die Kondensation kann unter Abgabe von Ammoniak fortlaufen, sofern die Spezies auf Grund ihrer räumlichen Anordnung miteinander wechselwirken können. Ist dies nicht möglich, so verbleibt ein gewisser Anteil an Wasserstoff in den Schichten. Die auf diese Weise hergestellten Siliziumnitrid-Schichten sind somit nicht stöchiometrisch, weshalb im Folgenden unter Siliziumnitrid immer SiN_xH_y verstanden wird. Daher variieren die Werte für x und y mit den Abscheideparametern.

Die Arbeitsgruppe *Technische Elektronik* der Universität Kassel hat zahlreiche Experimente zur Abscheidung von Siliziumnitrid-Schichten bei tiefen Temperaturen durchgeführt [75]. Es ist dabei gelungen, die Substrattemperatur auf etwa 60°C zu reduzieren. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Schichten wurden alle bei Substrattemperaturen zwischen $60\text{--}70^{\circ}\text{C}$ abgeschieden, also bei Temperaturen, die weit von den Glasüber-

²PECVD: Plasma-induzierte CVD-Prozesse, engl.: Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition

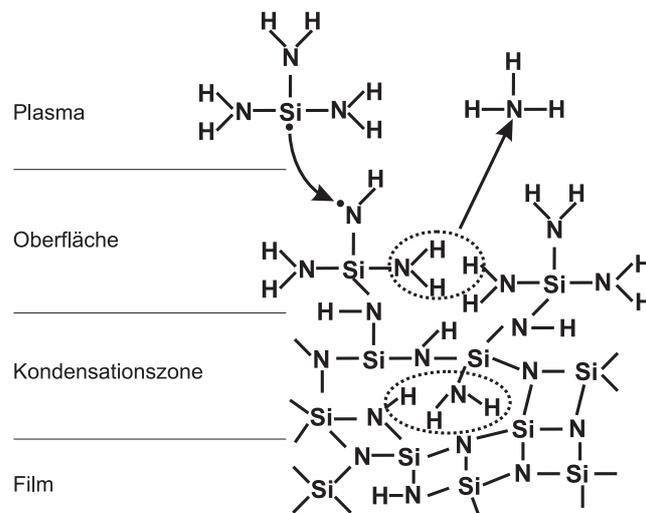


Abbildung 2.2: Das von Smith et. al. [70] vorgeschlagene Modell zur Deposition von SiN_xH_y .

gangstemperaturen der organischen Materialien ($T_g \geq 133^\circ\text{C}$) entfernt sind. Bei der PECVD-Anlage handelt es sich um eine *Plasmalab 80 der Firma Oxford*. Die Abscheidung erfolgt mit einer Rate von etwa 16 nm/min. Der Druck in der Kammer beträgt 0,650 Torr. Zur Erzeugung des Plasmas wird eine Frequenz von 130 kHz mit einer Leistung von 20 W genutzt. Als Reaktionsgase dienen Silan (1500 sccm³ 2 Vol.% SiH_4 in N_2 , Stickstoff als Trägergas) und Ammoniak (5 sccm NH_3).

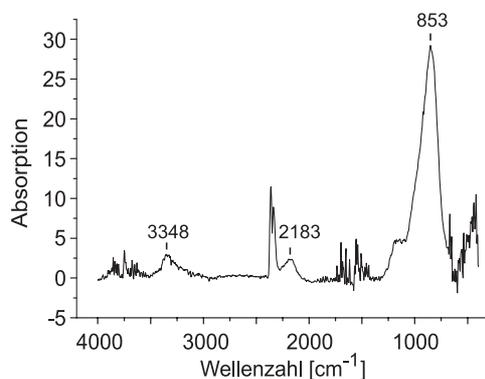


Abbildung 2.3: FTIR-Spektrum einer 32 nm dünnen bei 60°C abgeschiedenen Siliziumnitrid-Schicht. Als Substrat diente hier Silizium. Die Peaks bei 2183 cm^{-1} und bei 3348 cm^{-1} sind ein Indiz für Si-H- und N-H-Bindungen, wohingegen der Peak bei 853 cm^{-1} charakteristisch für Si-N-Bindung ist.

Ein FTIR-Spektrum⁴ einer auf diese Weise abgeschiedenen Schicht zeigt Abb. 2.3. Es bestätigt die weiter oben angesprochene Einlagerung von Wasserstoff in bzw. die nicht vollständige Entfernung des Wasserstoffs aus dem Siliziumnitrid-Film. Denn neben den Si-N-Bindungen, die durch den ausgeprägten Peak bei $\sim 853\text{ cm}^{-1}$ gekennzeichnet sind, sind noch andere Peaks zu erkennen, die auf eine Bindung des Wasserstoffs sowohl an Silizium als auch an Stickstoff hinweisen. So ist der Peak bei $\sim 2183\text{ cm}^{-1}$ ein Indiz für

³sccm, engl.: standard cubic centimeter per minute

⁴FTIR: Fourier Transform Infrarot Spektroskopie

Si-H-Bindungen und der bei $\sim 3348 \text{ cm}^{-1}$ für N-H-Bindungen [68, 69, 71, 76, 77]. Der Brechungsindex n dieser Filme wurde von der Firma SENTECH Instruments zu $\sim 1,89$ (@ 500 nm) bestimmt.

2.2 Experimentelle Charakterisierung der Schichtsysteme

2.2.1 Charakterisierung der Topographie

Wie beschrieben ist es also möglich eine transparente, anorganische Schicht bei entsprechend niedrigen Temperaturen auf das organische Material aufzubringen. Im Folgenden werden nun solche Doppelschichtsysteme auf ihre topographischen und optischen Eigenschaften hin untersucht. Abb. 2.4 zeigt hierzu eine Messung eines Raster-Kraft-Mikroskops (RKM) an einem Schichtsystem, bestehend aus 111 nm STD- und einer 32 nm dünnen Deckschicht aus Siliziumnitrid, die bei 60°C mittels PECVD abgeschieden wurde. Dieser Schichtaufbau des Systems ist schematisch im linken unteren Teil der Abbildung dargestellt. Als Substrat dient hier wie bei allen anderen Versuchen, wenn nicht gesondert angegeben, jeweils ein Deckglas D263M. Im linken Teil des Bildes ist eine dreidimensionale Darstellung der Topographie zu sehen. In der Aufsicht rechts oben zeigt eine Linie den Verlauf des Profils an, das sich rechts unten befindet. Aus diesen Daten ist ersichtlich, daß das Schichtsystem im wesentlichen glatt ist, also keine ausgeprägte Topographie aufweist. Die Rauhmigkeit beträgt hier etwa 1 nm (Definition siehe Kap. 4.2.2). Die maximale Erhebung ist in diesem Fall etwa 11 nm hoch und wahrscheinlich auf eine Verunreinigung des Substrats zurückzuführen. Diese und die folgenden Messungen mit dem RKM wurden mit einem *Dimension 3100* von Veeco Instruments (Digital Instruments) durchgeführt.

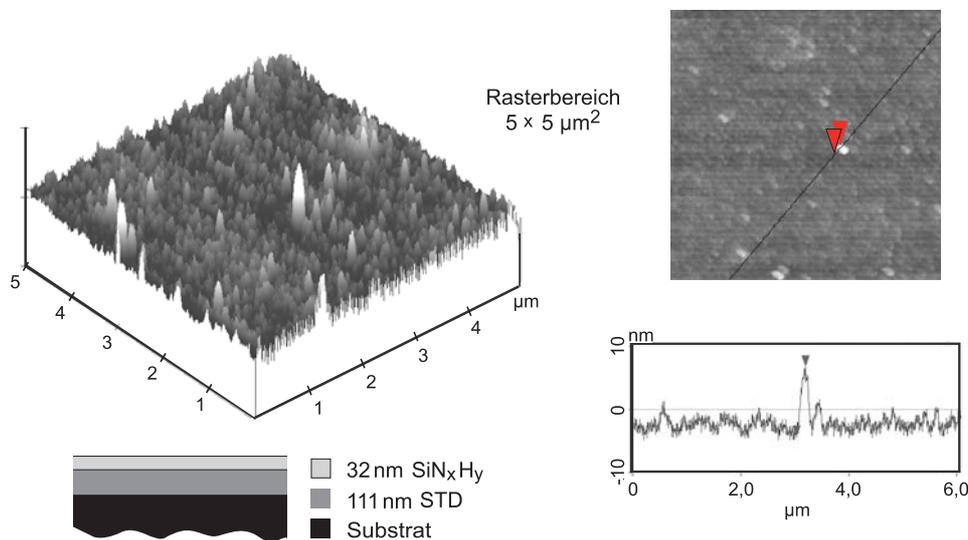


Abbildung 2.4: Die RKM-Aufnahme eines Schichtsystems bestehend aus 32 nm SiN_xH_y und 111 nm STD weist eine Rauhmigkeit von etwa 1 nm auf (maximale Erhebung beträgt etwa 11 nm). Die anorganische Schicht wurde, wie im vorangehenden Abschnitt beschrieben, bei 60°C mittels PECVD auf die organische Schicht abgeschieden. Unten links ist der Schichtaufbau noch einmal als Schnitt schematisch dargestellt.

2.2.2 Optische Charakterisierung

Abbildung 2.5 zeigt die Absorptions- und Emissionsspektren der in Kapitel 1.4 eingeführten Molekularen Gläser SP6, STD und SPQ. Die Maxima der Spektren wurden jeweils auf eins normiert. Die Messungen wurden an dünnen amorphen Schichten der organischen Substanzen auf einem Glasträger ohne anorganische Deckschicht ausgeführt. Zur Bestimmung der Absorptions- und Emissionsspektren fanden aus technischen Gründen zwei verschiedene Spektrometer Verwendung⁵. Bei den gepunkteten Strichen in den Graphen handelt es sich um die Positionen der Emissionsmaxima der entsprechenden in Dichlormethan gelösten Materialien. Messungen an Schichtsystemen mit Siliziumnitrid-Deckschicht zeigten keine Abweichungen in den Spektren im Vergleich zu den Systemen ohne Deckschicht. Aus diesem Grund wird hier auf ihre Darstellung verzichtet.

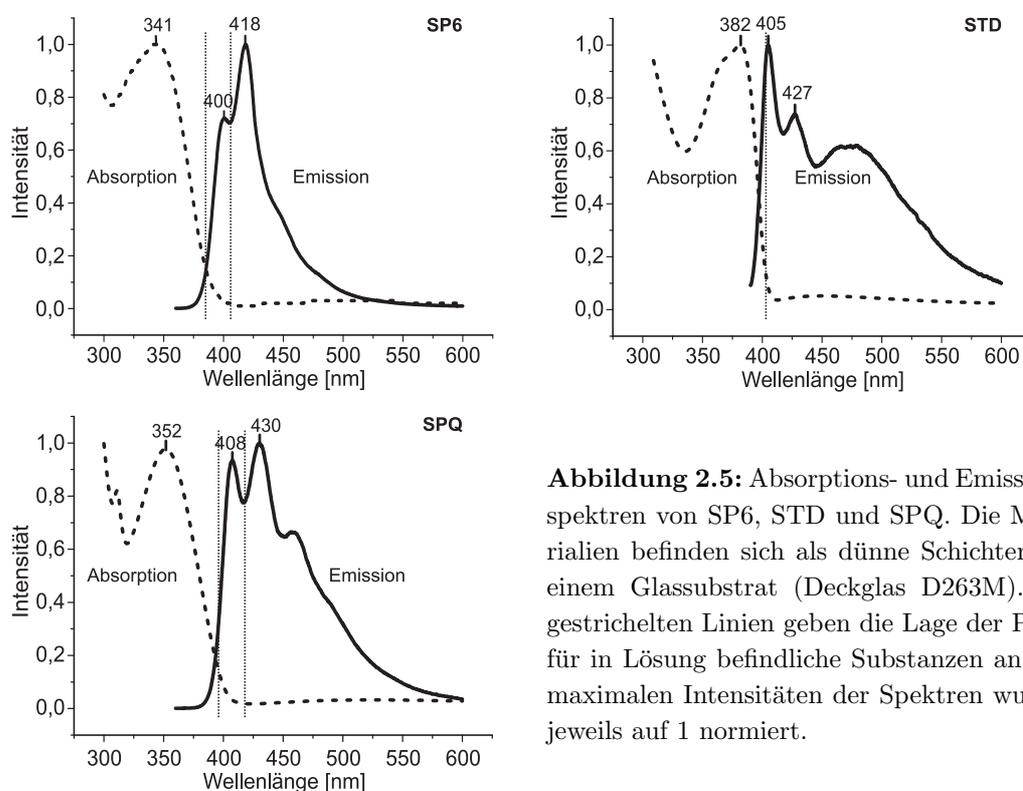


Abbildung 2.5: Absorptions- und Emissionsspektren von SP6, STD und SPQ. Die Materialien befinden sich als dünne Schichten auf einem Glassubstrat (Deckglas D263M). Die gestrichelten Linien geben die Lage der Peaks für in Lösung befindliche Substanzen an. Die maximalen Intensitäten der Spektren wurden jeweils auf 1 normiert.

Man erkennt, daß die Emissionsmaxima der amorphen Filme gegenüber den gelösten Substanzen zu größeren Wellenlängen hin verschoben sind. Man spricht dementsprechend von einer Rotverschiebung der Spektren. Häufig treten solche Rotverschiebungen bei der Verwendung polarer Lösungsmittel auf. Ist der angeregte Zustand des organischen Moleküls ebenfalls polar, so können die Moleküle miteinander wechselwirken. Die Lösungsmittelmoleküle richten sich aus. Folge hiervon ist eine Dämpfung der Schwingung, also eine Absenkung der Energieniveaus des angeregten Zustands. Die Emission erfolgt dementsprechend aus einem energetisch tieferliegenden angeregten Zustand in den Grundzustand. Es werden damit Photonen geringerer Energie also größerer Wellenlänge emittiert.

⁵Absorptionsspektren: Perkin Elmer Lambda 900; Emissionsspektren: Hitachi f-4500

In dem Fall der hier untersuchten organischen Materialien weisen die amorphen Filme eine stärkere Rotverschiebung im Vergleich zu den in Lösung befindlichen Molekülen auf (gepunktete Linien). Eine Erklärung dieses Verhaltens läßt sich auch hier wieder mittels der Polarität der beteiligten Moleküle im angeregten Zustand geben. Die Polarität der organischen Moleküle im angeregten Zustand scheint die der Lösungsmittelmoleküle (Dichlormethan) zu übertreffen. Auf diese Weise besteht hier eine entsprechend starke Kopplung der Moleküle untereinander, was ebenfalls eine Dämpfung der Schwingungen und damit eine Verschiebung der Emissionsspektren nach sich zieht.

Daneben können beim STD und SPQ zwei breite rotverschobene Banden beobachtet werden. Ihr Vorhandensein wird in der Literatur auf die Bildung von Excimeren (**excited dimer**) zurückgeführt [78].

2.2.3 Verstärkte spontane Emission

Die Fluoreszenzspektren in Abb. 2.5 wurden alle bei geringen Bestrahlungsstärken der Proben ermittelt. Durch den Einsatz eines leistungsstarken N₂-Lasers (Lasertechnik Berlin MSG 801SD) ist es jedoch möglich, die in Kapitel 1.1.2 beschriebene Einengung der Emission auf einen spektral sehr schmalen Bereich zu erzielen, also das entsprechende organische Material zur verstärkten spontanen Emission (ASE) anzuregen. Abb. 2.6 zeigt die ASE-Spektren der organischen Materialien SP6 und SPQ. Es handelt sich hierbei um Messungen an organischen Filmen (Dicke > 220 nm) auf Glassubstraten, die jeweils mit einer etwa 37 nm dicken Siliziumnitrid-Deckschicht versehen sind. Diese Messungen wurden an Luft durchgeführt.

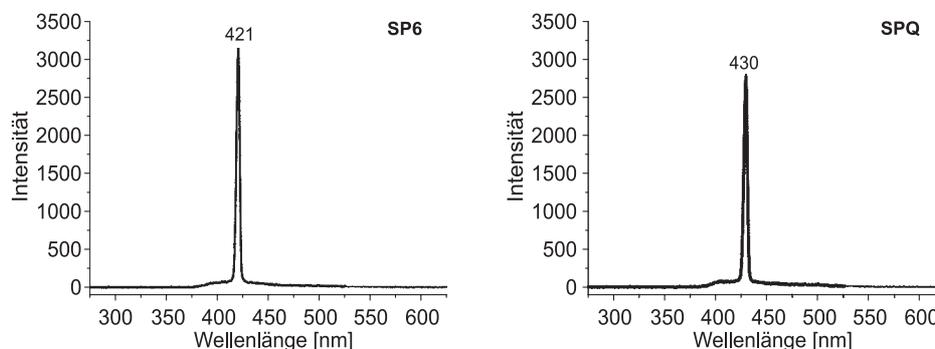


Abbildung 2.6: Die Emissionsspektren von SP6 und SPQ zeigen ab einem gewissen Schwellenwert der Leistung des Anregungslichtes jeweils eine ASE-Linie. Als Anregungslaser diente ein N₂-Laser. Einzelheiten zum Zusammenhang zwischen Laserleistung und ASE an organischen Einzelschichten finden sich in [79].

Die Notwendigkeit der Verwendung einer inerten Umgebung entfällt bei Verwendung einer Siliziumnitrid-Deckschicht, wie sie in dieser Arbeit vorgeschlagen wird. Das zeigen die ASE-Spektren in Abb. 2.6. Diese Deckschicht verhindert einen Kontakt von Sauerstoff und Wasser mit dem organischen Material und erhöht damit die Stabilität der organischen Schicht in Bezug auf ihre Fluoreszenz. Das geschieht, ohne das hierdurch die Spektren beeinflußt werden.

2.2.4 Zwei-Photonen Prozesse

Die Anregung eines Moleküls ist nicht nur durch Absorption eines einzelnen Photons entsprechender Wellenlänge möglich (vgl. Gleichung 1.1). Es kann auch durch die gleichzeitige Absorption mehrerer Photonen angeregt werden, sofern die Summe ihrer Energien ausreicht:

$$\Delta E = \sum_i \hbar\omega_i. \quad (2.1)$$

Ist z.B. UV-Licht der Wellenlänge 350 nm für die Anregung des Moleküls vom S_0 - in den S_1 -Zustand erforderlich, so kann der Übergang auch durch Absorption zweier Photonen der Wellenlänge 700 nm erfolgen. Das Prinzip der Zwei-Photonen-Absorption wurde 1931 von Göppert-Mayer vorausgesagt und erstmals 1961 von Kaiser und Garrett experimentell nachgewiesen [45]. Voraussetzung für die Absorption zweier Photonen ist, daß sie in einem Zeitintervall von etwa 10^{-15} s am Ort des Moleküls zur Verfügung stehen [80]. Hierzu ist eine sehr hohe Photonendichte notwendig, die sich durch Verwendung gepulster Laser erhalten läßt. In dieser Arbeit wurde hierzu ein Femtosekunden-Laser der Firma FEMTOLASERS (Pulsdauer: 25 fs) verwendet. Durchgeführt wurden die im Folgenden zu erläuternden Messungen an der Universität Kassel in der Arbeitsgruppe *Experimentalphysik III* (Prof. Dr. Th. Baumert)⁶.

Zur Versuchsdurchführung: Das Licht des Femtosekunden-Lasers wird unter 45° mittels einer Linse auf die jeweilige Probe bekannten Schichtaufbaus fokussiert. Dieser Winkel ist nötig, um den Anteil an Anregungslicht im Meßsignal zu reduzieren. Die Probe befindet sich auf einem x-y-Verschiebetisch, kann also im Strahlengang verschoben werden. Senkrecht zur Probe ist ein Objektiv (Nikon Plan ELWD 40x/0,55/160) angebracht, welches das Fluoreszenzlicht aufnimmt und einen parallelen Lichtstrahl auf eine weitere Sammellinse schickt. Von dort wird es auf die Blende des Spektrometers (Oriel Instruments 1/4Meter Grating Monochromator Model77200) fokussiert. An dessen Ausgang befindet sich ein Photomultiplier (PMT, Hamamatsu R928) zur Umsetzung und Verstärkung des Signals. Das Spektrometer wird über einen Computer mittels einer selbstentwickelten Software gesteuert, die auch gleichzeitig die Datenerfassung und deren graphische Darstellung übernimmt.

Die Ergebnisse einiger Messungen sind in Abb. 2.7 dargestellt. Das Spektrum des Anregungslasers ist links oben abgebildet. Es ist auf Grund der geringen zeitlichen Pulsbreite spektral sehr breit. Die erhaltenen Fluoreszenzspektren der betrachteten Materialien zeigen jeweils eine gute Übereinstimmung mit den Spektren, die nach linearer Anregung erhalten wurden. Alle Spektren wurden jeweils auf ihr Maximum normiert. Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die Lage der Emissionsmaxima für beide Anregungsarten.

organisches Material	Lage der Emissionsmaxima nach	
	Lineare Absorption	Zwei-Photonen-Absorption
SP6	400/418 nm	-/422 nm
STD	405/427 nm	409/426 nm
SPQ	408/430 nm	410/431 nm

⁶Einzelheiten zum verwendeten Lasersystem finden sich unter <http://www.physik.uni-kassel.de/exp3/de/fssystem.xml>

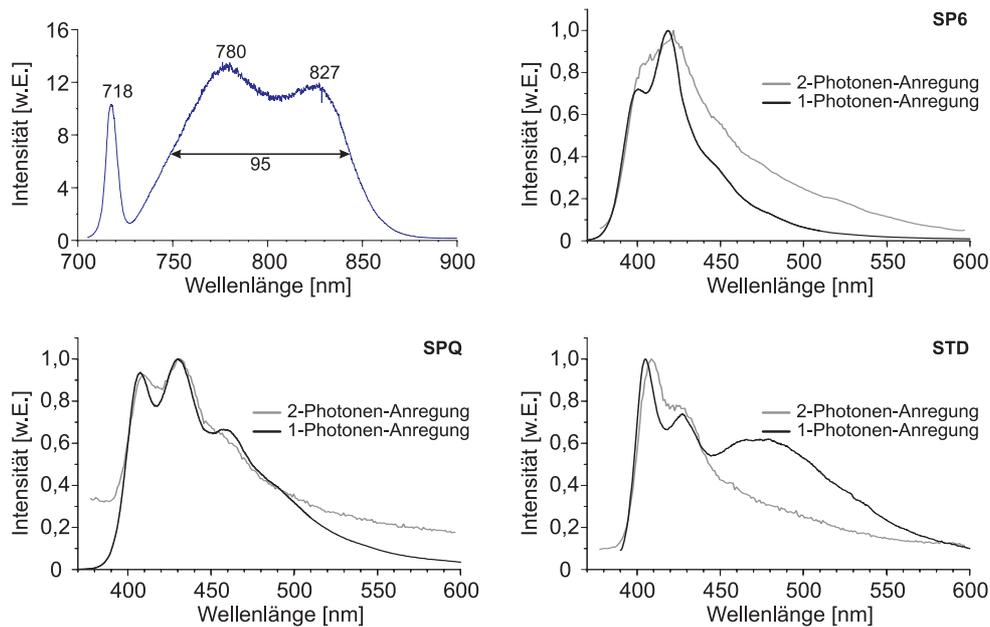


Abbildung 2.7: Links oben: Spektrum des Femtosekunden-Lasers. Auf Grund der kurzen Pulsbreite (fs-Bereich) ist das Spektrum spektral breit. Bei den anderen drei Spektren handelt es sich um die Emissionsspektren der Materialien SP6, SPQ und STD. Diese wurden durch Anregung mit einem N_2 -Laser (schwarze Linie) bzw. durch Anregung mit einem fs-Laser (graue Linie) erhalten.

Die Spektren entsprechen bei allen drei Materialien recht gut denen nach linearer Absorption. Beim Emissionsspektrum des SP6 fällt jedoch das Fehlen des Maximums bei etwa 400 nm auf. Die Intensität der Fluoreszenz nach Zwei-Photonen-Absorption ist recht gering, daher sind die einzelnen Maxima bei allen drei Spektren nicht so stark ausgebildet. Hinzu kommt, daß das Emissionsspektrum des Femtosekunden-Lasers (vgl. Abb. 2.7 links oben) praktisch keine Intensität unterhalb von etwa 710 nm zeigt, so daß bei Absorption zweier solcher Photonen der untere Bereich des Anregungsspektrums bei 355 nm endet. Die Emissionslinie des N_2 -Laser liegt dagegen mit 337 nm bei höheren Energien. Nach den in Kapitel 1.1.1 gemachten Aussagen kann sich eine Verschiebung der Anregungswellenlänge auf die Intensität der Maxima, nicht aber auf deren Form und Lage auswirken [4]. Daher ist davon auszugehen, daß die beiden Peaks beim SP6 aus diesen Gründen nicht einzelnen aufgelöst werden konnten. Weiter fällt auf, daß die Excimer-Banden in den Fluoreszenzspektren von SPQ und STD nach der Zwei-Photonen-Absorption fehlen. Eine Erklärung hierfür bedarf weiterer Untersuchungen, die im Rahmen dieser Arbeit zu weit führen.

Desweiteren wurden Messungen zur Stabilität der Schichtsysteme unter Bestrahlung mit dem Femtosekunden-Laser durchgeführt. Sie dienten unter anderem der Untersuchung der zeitlichen Entwicklung der Fluoreszenzintensität bei konstanter Laserleistung. Es zeigt sich eine exponentielle Abnahme des Fluoreszenzsignals mit Zeitkonstanten, die von der Laserleistung abhängig sind. Diese Messungen sind in Abb. 2.8 dargestellt. An die Meßdaten – d.h. die Intensität des Fluoreszenzlichts als Funktion der Zeit – wird eine Funktion der Form $y = A + B \exp[-\Delta t/\tau]$ angepaßt und hierüber die Zeitkonstante bestimmt. Diese Zeitkonstante nimmt bei Laserleistungen zwischen 100 mW und 200 mW Werte im

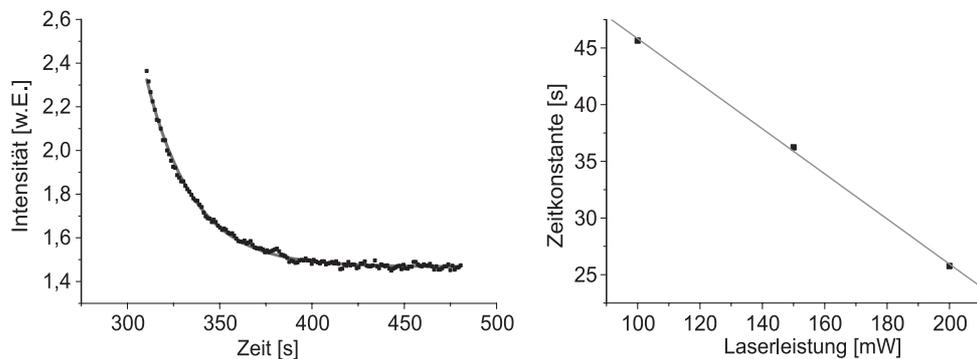


Abbildung 2.8: Links: Abnahme der Intensität der Fluoreszenz einer mit ~ 190 nm STD beschichteten Glasprobe und einer 25 nm dicken Siliziumnitrid-Deckschicht als Funktion der Zeit. Die Probe wurde mit einer Leistung von 200 mW bestrahlt (fs-Laser@ 800 nm, vgl. Abb. 2.7). An die Meßwerte wurde eine Funktion der Form $y = A + B \exp[-\Delta t/\tau]$ angepaßt, um die Zeitkonstante zu bestimmen. Rechts: Diese Messung wurde für verschiedene Laserleistungen wiederholt und die Zeitkonstante als Funktion der Laserleistung aufgetragen.

Bereich zwischen 46 s und 26 s an. Dies ist auf der rechten Seite der Abb. 2.8 gezeigt.

Theoretische Betrachtungen zeigen, daß die Absorption bei Zwei-Photonen-Prozessen dem Quadrat der eingestrahlichten Intensität proportional ist [6]. Somit muß auch das Fluoreszenzsignal diese Abhängigkeit wiedergeben. Hierzu wird die Leistung des Anregungslasers in diskreten Schritten von 51 mW auf 100 mW erhöht. Das Ergebnis dieser Meßreihe ist in Abb. 2.9 dargestellt. Der Verlauf der Meßwerte bestätigt die angesprochene quadra-

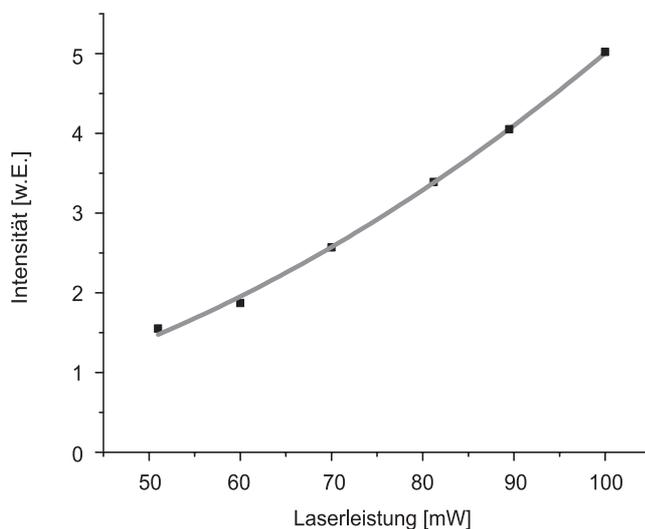


Abbildung 2.9: Intensität der Fluoreszenz einer mit STD beschichteten Glasprobe als Funktion der Leistung des fs-Lasers. An die Meßwerte wurde eine Funktion gemäß $y = 0.236 + 477.04x^2$ angepaßt.

tische Abhängigkeit der Intensität von der Laserleistung. Der Offset bei einer Leistung von 0mW ist auf eine fehlende Kalibrierung des Meßsystems zurückzuführen. Da die experimentell zu bestimmenden Intensitäten der Fluoreszenz sehr sensibel von der Justage der Meßapparatur abhängen, ist eine Übernahme der Meßwerte vorangegangener Messungen nicht möglich.

Zusammenfassend kann man festhalten, daß sich die vorgestellten Messungen insbesondere bei hohen Laserleistungen nur an mit Siliziumnitrid-Schichten geschützten Proben realisieren lassen. Das gilt sowohl für die Anregung des Materials mittels Zwei-Photonen-Absorption als auch bei linearer Absorption (vgl. z.B. Kapitel 2.2.3). Ohne diesen Schutz vor Sauerstoff macht die Photo-Degradation die Bestimmung der Lumineszenzspektren unmöglich. Lediglich bei sehr geringen Leistungen des Anregungslasers kann hierauf verzichtet und dennoch ein Signal detektiert werden. Bei der Zwei-Photonen-Absorption z.B. mußte die Leistung des Anregungslasers unter 30 mW liegen. Die Meßwerte weisen dann auf Grund der geringen Leistung allerdings einen hohen Rauschpegel auf. Es zeigt sich somit unabhängig von der Art der Anregung, daß die Siliziumnitrid-Schicht effektiv Photo-Degradation verhindern oder zumindest vermindern kann. Lediglich das SP6 ist in diesem Zusammenhang stabiler und erlaubt die Verwendung von Laserleistungen (bei Zwei-Photonen-Absorption) größer 150 mW auch ohne Deckschicht.

Bei den organischen Materialien ist jedoch zu berücksichtigen, daß es sich um Gläser handelt. Mit den hohen Laserleistungen ist ein Temperaturanstieg durch die Aufheizung des Schichtsystems verbunden. Aus diesem Grund sinkt die Viskosität des organischen Materials. Dies führt zu Instabilitäten in den Schichten, die sich in einer Strukturbildung äußern können. Ein Beispiel einer solchen Veränderung der Probenoberfläche zeigt Abb. 2.10. Hierbei handelt es sich um eine Probe, die zur Bestimmung der ASE-Linie der Strahlung eines N₂-Lasers ($\lambda = 337$ nm, Pulsdauer: 500 ps, Energiedichte: $676 \mu\text{J}/\text{cm}^2$) ausgesetzt war.

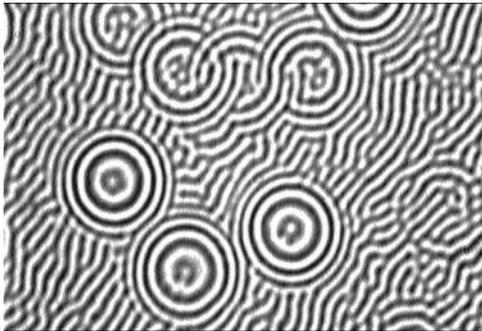


Abbildung 2.10: Mikroskopische Aufnahme der strukturellen Veränderungen eines Schichtsystems auf einem Glassubstrat. Es besteht aus einer etwa 245 nm dicken STD-Schicht und einer 32 nm dicken Siliziumnitrid Deckschicht. Die Strukturen stellten sich nach Bestrahlung der Probe mit einem gepulsten N₂-Laser ($\lambda = 337$ nm, Pulsdauer: 500 ps, Energiedichte: $676 \mu\text{J}/\text{cm}^2$) ein.

Im folgenden Kapitel werden theoretische Modelle zur Strukturbildung in Doppelschichtsystemen entwickelt. Die experimentellen Untersuchungen werden in Kapitel 4 vorgestellt.

Kapitel 3

Theorie zur Strukturbildung in Schichtsystemen

Die am Ende des vorangegangenen Kapitels beobachteten Instabilitäten, die zur Ausbildung periodischer Strukturen in organisch/anorganischen Doppelschichtsystemen führen, sind von hohem wissenschaftlichen Interesse. So kann ein Verständnis der physikalischen Mechanismen, die zu ihrer Ausbildung führen, verschiedenen Zielen dienen. Zum einen kann es dazu beitragen, z.B. durch geeignete Wahl der beteiligten Materialien oder der Prozeßparameter diese Instabilitäten zu unterdrücken, zum anderen kann man es ausnutzen, um gezielt periodische Strukturen zu erzeugen.

Die Ursachen, die zur spontanen Bildung von Strukturen in einer vormals ebenen Oberfläche führen, sind sehr komplex und daher in einem geschlossenen, theoretischen Modell nur schwer erfaßbar. Ein umfassendes Modell zur Beschreibung dieser Strukturbildung muß neben den mechanischen Eigenschaften des Schichtsystems (Verspannungen, elastische Eigenschaften der Materialien, etc.) auch die intermolekularen Wechselwirkungen innerhalb und zwischen den Schichten berücksichtigen. Die Komplexität des Problems sprengt den Rahmen dieser Arbeit. Es muß daher Ziel zukünftiger Untersuchungen sein, auch diese Wechselwirkungen in eine umfassende Theorie mit einzubeziehen. Aus diesem Grund wird im folgenden Kapitel ein vereinfachtes Modell entwickelt, das im Rahmen der Elastizitätstheorie die Strukturbildung beschreibt. In diesem Modell wird davon ausgegangen, daß die Ursache der Strukturbildung in einer Relaxation mechanischer Verspannungen innerhalb des Schichtsystems zu suchen ist. Unter Berücksichtigung der viskosen Eigenschaften der organischen Schicht läßt sich so die zeitliche Entwicklung der Strukturen beschreiben. Ist man dagegen lediglich an der Beschreibung der sich im Gleichgewicht einstellenden stabilen Perioden interessiert, so kann man ein stationäres mechanisches Modell einführen. Ein solches Modell wird im Anschluß entwickelt. Es erlaubt die Bestimmung der Periode der Strukturen als Funktion des Verhältnisses der Schichtdicken zueinander. Der Vorteil dieses Modells liegt – auf Grund der Reduktion auf wenige Materialparameter – in der sehr kompakten Darstellung.

Daran anschließend werden exemplarisch andere Konzepte vorgestellt, die zur Beschreibung der Stabilität von Ein- und Mehrkomponentensystemen herangezogen werden, wie etwa die spinodale Entmischung und die spinodale Entnetzung dünner Filme auf Substraten [81, 82, 83]. Auch sie haben einen Einfluß auf die Strukturbildung und müßten, wie

bereits oben erwähnt, in einem umfassenden theoretischen Modell berücksichtigt werden. Im Rahmen des auf Spannungsrelaxationsprozessen beruhenden Modells wird dieser Einfluß in der vorliegenden Arbeit jedoch vernachlässigt. Inwieweit diese Näherung zulässig ist, zeigt der Vergleich der theoretischen Modelle mit experimentellen Daten in Kapitel 4.

3.1 Zeitliche Entwicklung der Strukturen

Innerhalb des folgenden Abschnitts wird ein auf der Elastizitätstheorie beruhendes Modell entwickelt, das die zeitliche Entwicklung der Strukturen in organisch/anorganischen Doppelschichtsystemen beschreibt. Dazu ist es nötig, die viskosen Eigenschaften des organischen Materials zu berücksichtigen. Das betrachtete System stellt sich, wie in Abb. 3.1 skizziert, dar: Das viskose Material befindet sich auf einem festen Substrat und ist von einem elastischen Film bedeckt. Das viskose Material ermöglicht die Ausbildung der Deformationen auf einer Zeitskala, die durch dessen Viskosität η gegeben ist [84]. Im Folgenden werden die beiden Schichten zunächst getrennt betrachtet und die Ergebnisse hieraus, unter der Annahme, daß sich die Spannungen und Verzerrungen an der Grenzfläche dieser beiden Schichten stetig verhalten, in einem weiteren Schritt zusammengeführt. Aus diesem Ergebnis läßt sich die Wachstumsrate der Strukturen bestimmen.

3.1.1 Viskoses Medium

Der Koordinatenursprung des Systems wird so gewählt (vgl. Abb. 3.1), daß die Normal- und Scherspannungen an der Oberfläche der viskosen Schicht folgende Form annehmen [85]:

$$\sigma_{zz}(z = d_{visk}) = q_0(t) \sin(kx), \quad (3.1)$$

$$\sigma_{zx}(z = d_{visk}) = \tau_0(t) \cos(kx), \quad (3.2)$$

d_{visk} ist die Dicke der viskosen Schicht, k die Wellenzahl der Störung, $q_0(t)$ und $\tau_0(t)$ sind die zeitabhängigen Amplituden der Oberflächenspannungen. Die Geschwindigkeiten an der Grenzfläche zum Substrat seien null. Man findet dann die Ausdrücke:

$$v_z(z = d_{visk}) = \bar{v}_z(t) \sin(kx) \quad \text{und} \quad (3.3)$$

$$v_x(z = d_{visk}) = \bar{v}_x(t) \cos(kx). \quad (3.4)$$

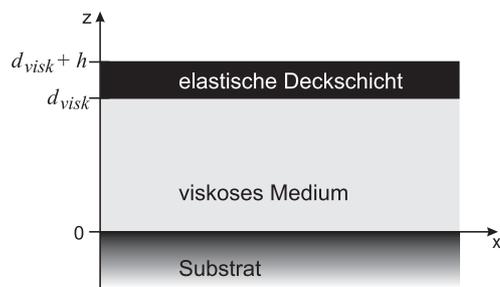


Abbildung 3.1: Die Darstellung zeigt den schematischen Aufbau des Schichtsystems. Es besteht aus einer viskosen Schicht der Dicke d_{visk} , die sich auf einem festen Substrat befindet und von einer elastischen Deckschicht (Dicke h) bedeckt wird.

für die Geschwindigkeiten an der Oberfläche der viskosen Schicht. Huang, et. al. [85] haben gezeigt, daß ein linearer Zusammenhang zwischen den Amplituden der Geschwindigkeiten $(\bar{v}_z(t), \bar{v}_x(t))$ und den Amplituden der Oberflächenverspannungen besteht :

$$\begin{aligned}\bar{v}_z(t) &= \frac{1}{2\eta k} (\gamma_{11}q_0(t) + \gamma_{12}\tau_0(t)) , \\ \bar{v}_x(t) &= \frac{1}{2\eta k} (\gamma_{21}q_0(t) + \gamma_{22}\tau_0(t)) ,\end{aligned}\tag{3.5}$$

Hierbei finden die dimensionslosen Koeffizienten γ_{ij} Verwendung:

$$\begin{aligned}\gamma_{11} &= \frac{1}{2} \frac{\sinh(2kd_{visk}) - 2kd_{visk}}{(kd_{visk})^2 + \cosh^2(kd_{visk})} , \\ \gamma_{22} &= \frac{1}{2} \frac{\sinh(2kd_{visk}) + 2kd_{visk}}{(kd_{visk})^2 + \cosh^2(kd_{visk})} , \\ \gamma_{12} = \gamma_{21} &= \frac{(kd_{visk})^2}{(kd_{visk})^2 + \cosh^2(kd_{visk})} .\end{aligned}\tag{3.6}$$

Man kann nun verschiedene Grenzfälle angeben:

- Für den Fall, daß die viskose Schicht sehr dick ist im Vergleich zur Wellenlänge ($d_{visk}k \gg 1$) folgt $\gamma_{21} \ll \gamma_{11}$ und damit $\bar{v}_x \ll \bar{v}_z$, wenn zusätzlich $\tau_0 = 0$ gilt. Im Grenzfall einer unendlich dicken viskosen Schicht gilt $\gamma_{21} \rightarrow 0$ und $\bar{v}_x \rightarrow 0$, für $\tau_0 = 0$. Dieser Fall wird von Sridhar, et. al. diskutiert [84]. Im Rahmen dieser Arbeit spielt er keine Rolle, da die Bedingung $d_{visk}k \gg 1$ für die untersuchten Systeme nicht erfüllt ist.
- Für den Fall, daß die viskose Schicht sehr dünn ist im Vergleich zur Wellenlänge ($d_{visk}k \ll 1$) bzw. im Grenzfall $d_{visk} \rightarrow 0$ folgt, $\bar{v}_z \rightarrow 0$ und $\bar{v}_x = \frac{d_{visk}}{\eta}\tau_0$. Für sehr dünne Schichten kann also \bar{v}_z vernachlässigt werden. Die Oberfläche der viskosen Schicht bleibt somit eben.

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Schichten lassen sich keinem dieser einfachen Grenzfälle zuordnen. In der Regel nimmt das Produkt $d_{visk}k$ für die experimentell untersuchten Systeme Werte im Bereich von 0,2 bis 0,4 an. Aus diesem Grund müssen im Folgenden die Gl. 3.5 bzw. 3.6 in der dort angegebenen Form berücksichtigt werden.

3.1.2 Deformation eines elastischen Films

Im Folgenden wird nun das Verhalten der elastischen Deckschicht untersucht. Diese ist im Vergleich zu ihren lateralen Dimensionen dünn. Landau, et. al. geben folgende Gleichgewichtsbedingung für eine durch äußere Kräfte gebogene Platte an [86]:

$$P = D \Delta^2 \zeta ,\tag{3.7}$$

wobei ζ die vertikale Verbiegung des verspannten Films bezeichnet. Im Folgenden wird die Näherung $\zeta \approx u_z$ genutzt. Sie ist für dünne Platten zulässig [86]. P ist die auf die Flächeneinheit der Platte wirkende und in Richtung der Oberflächennormalen zeigende äußere Kraft und $D = \frac{Eh^3}{12(1-\nu^2)}$ der Biege­widerstand bzw. die Biege­steifigkeit. Treten Modulationen der Oberfläche auf, so sind neben den Spannungen elastische Verformungen der Schicht zu berücksichtigen. Gl. 3.7 muß daher modifiziert werden und nimmt folgende Form an [86]:

$$P = D \Delta^2 u_z - h \frac{\partial}{\partial x_\beta} \left(\sigma_{\alpha\beta} \frac{\partial u_z}{\partial x_\alpha} \right). \quad (3.8)$$

h bezeichnet die Dicke der elastischen Schicht und $\sigma_{\alpha\beta}$ die Komponenten des Spannungstensors, wobei die Indices α, β für die x und y -Komponenten stehen. Die vertikale Verformung $u_z(x, t)$ und die laterale Verzerrung $u_x(x, t)$ des Films werden jeweils durch ein sinus- bzw. cosinusförmiges Profil beschrieben:

$$u_z(x, t) = A(t) \sin(kx) \quad (3.9)$$

und

$$u_x(x, t) = B(t) \cos(kx). \quad (3.10)$$

Bei $A(t)$ und $B(t)$ handelt es sich um kleine Amplituden. Klein bedeutet in diesem Zusammenhang immer verglichen mit der Dicke h der elastischen Schicht. Mit Hilfe der Gl. A.1 bis Gl. A.4 und der Definition des Verzerrungstensors:

$$u_{ik} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i} + \frac{\partial u_l}{\partial x_i} \frac{\partial u_l}{\partial x_k} \right) \quad (3.11)$$

vereinfacht sich Gl. 3.8 zu:

$$P = D \Delta^2 u_z - h \left[(\sigma_0 + \sigma_{xx}) \frac{\partial^2 u_z}{\partial x^2} + \frac{\partial \sigma_{xx}}{\partial x} \frac{\partial u_z}{\partial x} \right]. \quad (3.12)$$

Im Ausgangszustand befindet sich der elastische Film unter kompressiver Verspannung σ_0^1 , welche sich mit Hilfe der Verzerrung ε_0 gemäß $\sigma_0 = E\varepsilon_0/(1-\nu)$ (vgl. Anhang C) ausdrücken läßt. Diese wurde in Gl. 3.12 mit berücksichtigt.

Durch Einsetzen der Gl. 3.9 und 3.10 in Gl. 3.11 und Vernachlässigung der in A bzw. B quadratischen Terme folgt:

$$u_{xx} \approx \frac{\partial u_x}{\partial x} = -kB(t) \sin(kx) \quad (3.13)$$

und damit (vgl. Gl. A.1)

$$\sigma_{xx} \approx -\frac{E}{1-\nu^2} kB(t) \sin(kx). \quad (3.14)$$

Gleichung 3.12 nimmt damit die Form (vgl. hierzu auch [87] und [88]) :

$$P = \frac{Ehk^2}{12(1-\nu^2)} \left(-12\varepsilon_0(1+\nu) - (kh)^2 \right) A(t) \sin(kx). \quad (3.15)$$

¹ σ_0 beschreibt die Verspannungen in der xy -Ebene im ebenen Zustand.

Auch hier werden wieder Terme vernachlässigt, in denen ein Produkt aus den Amplituden der Störungen $A(t)$, $B(t)$ auftritt.

Desweiteren ergibt sich die Scherspannung σ_{xz} mit Hilfe des Zusammenhangs [85]:

$$\frac{\partial \sigma_{xx}}{\partial x} = -\frac{\partial \sigma_{xz}}{\partial z} \quad (3.16)$$

zu:

$$\sigma_{xz} = -\frac{Ehk^2}{1-\nu^2} B(t) \cos(kx). \quad (3.17)$$

3.1.3 Deformation des Gesamtsystems

Da am Übergang von der viskosen Schicht zur Deckschicht die Verspannungen und Verzerrungen stetig verlaufen, liefert ein Vergleich der Gl. 3.3/ 3.4 mit 3.9/ 3.10:

$$\bar{v}_z(t) = \frac{dA}{dt} \quad \text{und} \quad \bar{v}_x(t) = \frac{dB}{dt}. \quad (3.18)$$

Desweiteren findet man durch weitere Vergleiche (Gl. 3.1/ 3.2 mit Gl. 3.17/ 3.15):

$$\tau_0(t) = -\frac{Ehk^2}{1-\nu^2} B(t) \quad (3.19)$$

und

$$q_0(t) = \frac{Ehk^2}{12(1-\nu^2)} \left(-12\varepsilon_0(1+\nu) - (kh)^2 \right) A(t). \quad (3.20)$$

Damit lassen sich die Gl. 3.18 unter Berücksichtigung der γ_{ij} aus Gl. 3.6 in der Form [85]:

$$\frac{dA}{dt} = \alpha A - \frac{\gamma_{12}}{\gamma_{22}} \beta B, \quad (3.21)$$

$$\frac{dB}{dt} = \frac{\gamma_{21}}{\gamma_{11}} \alpha A - \beta B \quad (3.22)$$

mit folgenden Abkürzungen

$$\alpha = \frac{Ekh}{24\eta(1-\nu^2)} \left(-12\varepsilon_0(1+\nu) - (kh)^2 \right) \gamma_{11}, \quad (3.23)$$

$$\beta = \frac{Ekh}{2\eta(1-\nu^2)} \gamma_{22} \quad (3.24)$$

schreiben. Man hat es also mit zwei gekoppelten linearen Differentialgleichungen zu tun, deren Lösung folgende Form annimmt [89]:

$$A(t) = A_1 \exp(s_1 t) + A_2 \exp(s_2 t), \quad (3.25)$$

$$B(t) = B_1 \exp(s_1 t) + B_2 \exp(s_2 t). \quad (3.26)$$

Bei A_1, A_2, B_1 und B_2 handelt es sich wiederum um Funktionen von s_1 und s_2 (Einzelheiten hierzu siehe [85]).

$$s_1 = \frac{1}{2} \left((\alpha - \beta) + \sqrt{(\alpha - \beta)^2 + 4\alpha\beta \left(1 - \frac{\gamma_{12}^2}{\gamma_{11}\gamma_{22}}\right)} \right), \quad (3.27)$$

$$s_2 = \frac{1}{2} \left((\alpha - \beta) - \sqrt{(\alpha - \beta)^2 + 4\alpha\beta \left(1 - \frac{\gamma_{12}^2}{\gamma_{11}\gamma_{22}}\right)} \right). \quad (3.28)$$

s_1 und s_2 sind die Eigenwerte der Gl. 3.21 und 3.22. Sie bestimmen gemäß der Gl. 3.25/ 3.26 das Wachstum bzw. die Dämpfung der Amplituden der Störungen. Störungen mit kleiner Wellenzahl wachsen so lange an, bis die Energieabsenkung verbunden mit der Expansion von der Energie der (elastischen) Biegung kompensiert wird. Störungen mit großer Wellenzahl werden solange gedämpft, bis die mit ihnen verbundene Energiezunahme auf Grund der Biegung, die Abnahme der elastischen Energie aufhebt, die mit der Expansion des Films verbunden ist.

Die Größen s_1 und s_2 bestimmen die Stabilität des ungestörten flachen Films. Für s_2 gilt immer $s_2 < 0$, d.h. alle Störungen werden nach Gl. 3.25 exponentiell gedämpft. Lediglich für s_1 existiert eine kritische Wellenzahl, unterhalb derer die Störungen verstärkt werden, da sie in diesem Fall positive Werte annimmt. Die kritische Wellenzahl k_c ergibt sich aus Gl. 3.23 für $\alpha = 0$, da für diesen Fall $s_1 = 0$ wird, zu:

$$k_c h = \sqrt{-12\varepsilon_0(1 + \nu_{deck})}. \quad (3.29)$$

Bei k_c handelt es sich um eine positive reelle Zahl, sofern $\varepsilon_0 < 0$ gilt. Die Wachstumsrate s_1 nach Gl. 3.27 ist in normierter Form in Abb. 3.2 als Funktion der normierten Wellenzahl für verschiedene Verhältnisse der Schichtdicken der viskosen und der elastischen Schicht dargestellt. Man erkennt, daß das Maximum der Wachstumsrate sich mit zunehmendem Verhältnis der Schichtdicken d_{visk}/h zu kleineren Wellenzahlen und demnach größeren Perioden verschiebt.

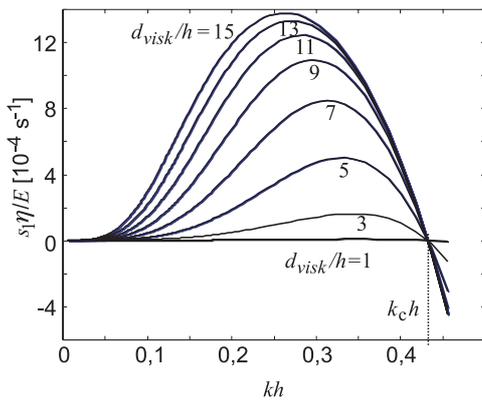


Abbildung 3.2: Dargestellt ist die auf die Materialparameter normierte Wachstumsrate s_1 (Gl. 3.27) als Funktion der normierten Wellenzahl kh für verschieden Verhältnisse der Schichtdicken d_{visk}/h . k_c bezeichnet die kritische Wellenzahl nach Gl. 3.29.

Solange die Wellenzahl kleiner als die kritische Wellenzahl k_c ist, wachsen die Oberflächenmodulationen an. Oberhalb von k_c verschwinden sie. Diese Tatsache ist aus Abb. 3.3 ersichtlich. Hier ist der Verstärkungs- bzw. Dämpfungsterm aus Gl. 3.25 als Funktion der

Zeit aufgetragen. Es wurde in diesem Fall die Wellenzahl variiert. Für die ansteigenden Kurven gilt $k < k_c$, für $k = k_c$ tritt kein Wachstum auf und für $k > k_c$ findet Dämpfung statt, d.h. es gilt $\exp(s_1 t) < 1$. Um eine Aussage treffen zu können, welche Mode zu

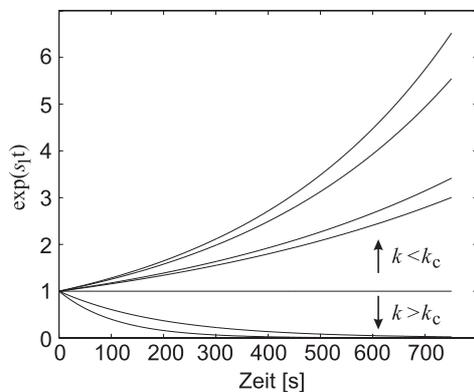


Abbildung 3.3: Der Verstärkungs- bzw. Dämpfungsterm der Gl. 3.25 ist hier als Funktion der Zeit für verschiedene Werte der Wellenzahl k dargestellt. s_1 ergibt sich gemäß Gl. 3.27. Bei den oberen Moden gilt $k < k_c$, sie werden also verstärkt. Dagegen erfahren alle Moden für die $k > k_c$ gilt, eine exponentielle Dämpfung.

welchem Zeitpunkt die dominierende ist, also das maximale Wachstum zeigt, muß Gl. 3.25 ausgewertet werden. Ist man hingegen an der sich im Gleichgewicht einstellenden Periode interessiert und nicht an der zeitlichen Entwicklung der dominierenden Periode, kann man ein wesentlich einfacheres theoretisches Modell einführen. Das wird im folgenden Kapitel gezeigt.

3.2 Stationäre mechanische Modelle

Ausgangspunkt der folgenden Betrachtungen ist ein System bestehend aus einer starren Deckschicht, die mit dem darunterliegenden elastischen Medium fest verbunden ist (Abb. 3.4 oberes Bild). Die Näherung besteht nun darin, das organische Material als elastisches und nicht als viskoses Medium zu beschreiben. Die Berücksichtigung der viskosen Materialeigenschaften hat keinen Einfluß auf die sich im Gleichgewicht einstellende Periode der Strukturen. Notwendig wird deren Berücksichtigung, wie bereits erwähnt, erst bei der Beschreibung der zeitlichen Entwicklung der Strukturen. Im Vergleich zum elastischen Material sei die Deckschicht im Rahmen dieses Modelles dünn. Ferner sei sie verspannt. Als Ursache für diese Verspannung kommen unterschiedliche Gründe in Betracht z.B. Verspannungen auf Grund unterschiedlicher Gitterkonstanten der in Kontakt befindlichen Schichten oder Verspannungen bedingt durch unterschiedliche thermische Expansionskoeffizienten der verwendeten Materialien. Das System befindet sich also nicht im thermodynamischen Gleichgewicht.

Diese Verspannungen können relaxieren, wenn man das System aufheizt und somit die Viskosität des organischen Materials senkt. Bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten organischen Materialien findet ein Phasenübergang (Glaszustand \rightarrow viskoelastischer Zustand) bei Erwärmung des Systems statt, so daß die Viskosität des organischen Materials stark abnimmt und so die Relaxation der Spannungen ermöglicht. Es bilden sich periodische Deformationen der Oberfläche aus (Abb. 3.4 unteres Bild). Die Periode dieser Strukturen wächst zu Beginn des Heizprozesses als Funktion der Zeit an, erreicht schließ-

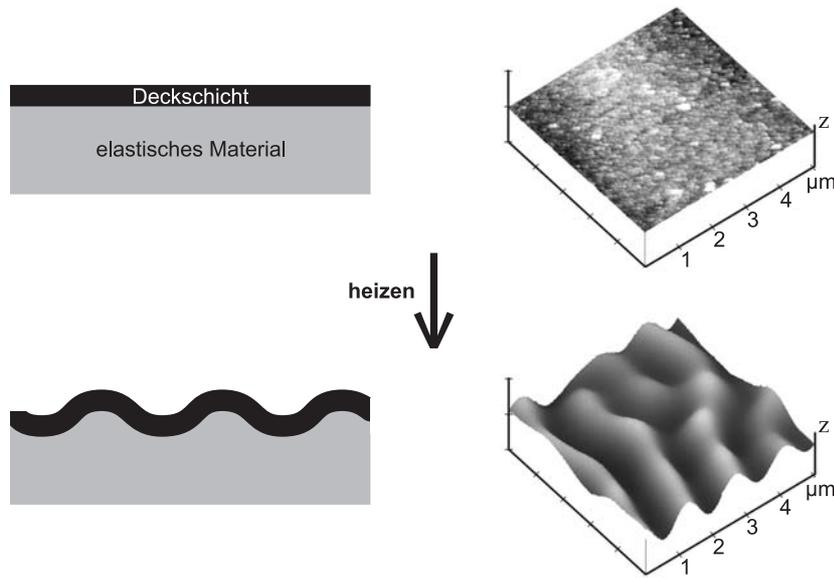


Abbildung 3.4: Links oben ist schematisch der Schichtaufbau dargestellt, der den theoretischen Untersuchungen zu Grunde liegt. Die organische Schicht wird durch ein elastisches Medium beschrieben, das sich in festen Kontakt mit einer starren Deckschicht befindet. Die Abbildung rechts oben zeigt die Aufnahme eines Raster-Kraft-Mikroskops (RKM) einer Oberfläche eines solchen Systems, bestehend aus einer etwa 98 nm dicken STD-Schicht und einer etwa 33 nm dünnen Siliziumnitrid-Deckschicht. Nach dem Aufheizen bilden sich periodische Strukturen aus (RKM-Bild rechts unten).

lich aber einen stabilen Endwert. In diesem Fall nimmt die Freie Energie des Systems ein Minimum an.

Im Folgenden werden die Beiträge der beiden Schichten zur Freien Energie des Gesamtsystems zunächst getrennt untersucht. Grundlage dieser Beschreibungen bildet die Elastizitätstheorie. Ziel ist die Bestimmung der mit dem thermodynamischen Gleichgewicht verbundenen stabilen Periode des Systems.

3.2.1 Deformation der Deckschicht

Die Deformation der Deckschicht wird als Verbiegung einer dünnen Platte beschrieben. Dünn bedeutet hier, daß die Dicke h der Deckschicht im Vergleich zu den Querdimensionen der Platte wesentlich kleiner ist. Die Verbiegung der Platte sei im Rahmen des Modells sinusförmig und in der xy -Ebene parallel zur y -Achse ausgerichtet. Desweiteren wird davon ausgegangen, daß auch die Amplitude der Deformation klein im Vergleich zu den lateralen Plattendimensionen ist. Mit Hilfe dieser Näherung soll die Deckschicht des Schichtsystems beschrieben werden. Die Zuverlässigkeit der hieraus abgeleiteten Vorhersagen werden durch experimentelle Untersuchungen (vgl. Kapitel 4) unter Beweis gestellt. Der Anteil der Freien Energie der Deckschicht F_{deck} an der Gesamtenergie des Systems

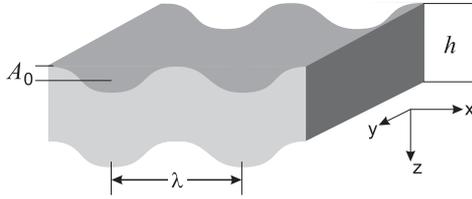


Abbildung 3.5: Dargestellt ist das Modell der Deckschicht, die als dünne Platte beschrieben wird. h bezeichnet hier die Dicke der Platte, die im Rahmen der Näherung klein gegenüber den lateralen Ausdehnungen der Platte ist. Die Amplitude A_0 der sinusförmigen Deformation ist wiederum klein im Vergleich zu den lateralen Plattendimensionen. Die Periodizität wird mit λ bezeichnet.

setzt sich hierbei aus zwei Anteilen zusammen [86]:

$$F_{deck} = \int (\psi_1(u_z) + \psi_2(u_{\alpha\beta})) df. \quad (3.30)$$

1. Energie der reinen Biegung $\int \psi_1(u_z) df$. Hierunter versteht man den Anteil zur Gesamtenergie, der durch die Ungleichmäßigkeit der Dehnung und Kompression in den verschiedenen Tiefen der Deckschicht bedingt ist. u_z bezeichnet die Deformation in z -Richtung am Ort (x, y) und df das Flächenelement (Oberfläche der Platte).
2. Dehnungsenergie $\int \psi_2(u_{\alpha\beta}) df$. $u_{\alpha\beta}$ bezeichnet hier den Verzerrungstensor. Die Indizes α, β nehmen nur die Werte x, y an. Handelt es sich um eine stark gebogene Platte, so daß keine 'neutrale' Fläche mehr existiert, so wird sie bei der Biegung gleichzeitig gedehnt. Der Begriff der 'neutralen Fläche' wird hier analog zur Verwendung der 'neutralen Faser' bei der Verbiegung eines Balkens verwendet. Eine solche Fläche wird weder gestreckt noch gestaucht.

Zu Beginn wird die Energie der reinen Biegung $F_1 = \int \psi_1(u_z) df$ bestimmt. Für das vorgestellte Modell findet man folgenden Ausdruck für die Freie Energie (vgl. Anhang B):

$$F_1 = \frac{E_{deck} h^3}{24(1 - \nu_{deck}^2)} \int_{Platte} \left\{ |\Delta u_z|^2 + 2(1 - \nu_{deck}) \left[\left(\frac{\partial^2 u_z}{\partial x \partial y} \right)^2 - \frac{\partial^2 u_z}{\partial x^2} \frac{\partial^2 u_z}{\partial y^2} \right] \right\} df. \quad (3.31)$$

E_{deck} bezeichnet den Elastizitätsmodul, ν die Poissonzahl, Δ den zweidimensionalen Laplace-Operator $\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right)$ und u_z die Deformation in z -Richtung. Im Rahmen dieses Modells sei die Deformation sinusförmig (mit der Wellenzahl $k = 2\pi/\lambda$) und nur Funktion einer Variablen - hier der x -Richtung. A_0 bezeichnet die Amplitude der Verbiegung. Die Deformation läßt sich also gemäß:

$$u_z(x) = A_0 \sin(kx) \quad (3.32)$$

beschreiben. Unter Verwendung dieser Beziehung und der Annahme, daß $df \approx dx dy$ (vgl. hierzu Anhang B) gilt, vereinfacht sich der Ausdruck 3.31 zu:

$$F_1 = \frac{E_{deck} h^3}{24(1 - \nu_{deck}^2)} \int_{Platte} |\Delta u_z|^2 dx dy. \quad (3.33)$$

Das Integral läßt sich dann einfach lösen und man erhält die auf die Fläche A normierte Freie Energie:

$$\frac{F_1}{A} = \frac{E_{deck} h^3}{48(1 - \nu_{deck}^2)} A_0^2 k^4. \quad (3.34)$$

Der Beitrag der Deckschicht zur Freien Energie des Gesamtsystems, der auf eine reine Verbiegung zurückzuführen ist, ist also proportional zu k^4 bzw. zu λ^{-4} . Das heißt, daß dieser Beitrag zur Freien Energie des Systems mit wachsender Periode der entstehenden Strukturen abnimmt. Er wird minimal, wenn die Deckschicht eben ($\lambda \rightarrow \infty$) ist. Ist dies der entscheidene Beitrag der Deckschicht, was im Falle kleiner Amplitude der Deformation $A_0 \ll h$ der Fall ist, so strebt die Deckschicht einen nicht deformierten Endzustand an.

Versuche an den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Schichtsystemen zeigen jedoch, daß man es mit stark verbogenen Deckschichten zu tun hat, so daß neben der Biegung der Deckschicht auch die Dehnung berücksichtigt werden muß. Dieser Beitrag wird im Folgenden vorgestellt. Die Dehnungsenergie F_2 läßt sich schreiben als [90]:

$$F_2 = \int_{Platte} \psi_2(u_{\alpha\beta}) df = \int_{Platte} \int_0^h \frac{u_{xx}\sigma_{xx} + u_{yy}\sigma_{yy} + u_{xy}\sigma_{xy}}{2} dz df, \quad (3.35)$$

wobei der Bruch die Dehnungsenergie pro Volumen bezeichnet. Der Verzerrungstensor u_{ik} hat definitionsgemäß folgende Form [86]:

$$u_{ik} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i} + \frac{\partial u_l}{\partial x_i} \frac{\partial u_l}{\partial x_k} \right). \quad (3.36)$$

Er vereinfacht sich auf Grund der folgenden Nebenbedingungen.

Unter der Voraussetzung, daß keine Scherung auftritt, also $u_{xz} = 0$ gilt und unter Vernachlässigung der in u_x quadratischen Terme, findet man folgenden Zusammenhang zwischen den x und z Komponenten der Verschiebungsvektors [86]:

$$\frac{\partial u_x}{\partial z} = -\frac{\partial u_z}{\partial x} \iff u_x = -z \frac{\partial u_z}{\partial x} \quad (3.37)$$

und damit mit Gl. 3.32:

$$u_x = -zkA_0 \cos(kx). \quad (3.38)$$

Die einzige Komponente des Verzerrungstensors, die in Gl 3.35 verwendet wird und ungleich null ist, lautet damit:

$$u_{xx} = zk^2 A_0 \sin(kx) + \frac{1}{2} k^2 A_0^2 \cos^2(kx), \quad (3.39)$$

woraus sich mit Gl. A.1 die Komponente des Spannungstensors ergibt.:

$$\sigma_{xx} = \frac{E_{deck}}{1 - \nu_{deck}^2} u_{xx}. \quad (3.40)$$

Gl. 3.35 vereinfacht sich somit zu:

$$F_2 = \int_{Platte} \psi_2 df = \frac{E_{deck}}{2(1 - \nu_{deck}^2)} \int_{Platte} \int_0^h u_{xx}^2 dz df \quad (3.41)$$

bzw.

$$F_2 = \frac{E_{deck} k^2}{2(1-\nu_{deck}^2)} \left[\int_{Platte} \int_0^h z^2 k^4 A_0^2 \sin^2(kx) dz df + \int_{Platte} \int_0^h \frac{1}{4} k^4 A_0^4 \cos^4(kx) dz df + \int_{Platte} \int_0^h z k^4 A_0^3 \sin(kx) \cos^2(kx) dz df \right]. \quad (3.42)$$

Es wird über die Dicke dz und die gesamte Oberfläche df der Platte integriert. Bedient man sich an dieser Stelle wieder der Näherung $df = ds dy \approx dx dy$, wobei mit s der Weg entlang der gebogenen Oberfläche gemeint ist (vgl. hierzu Anhang B), so läßt sich das Integral leicht lösen und man erhält:

$$\frac{F_2}{A} = \frac{E_{deck} h}{4(1-\nu_{deck}^2)} \left(\frac{1}{3} h^2 + \frac{3}{16} A_0^2 \right) A_0^2 k^4. \quad (3.43)$$

Auch dieser Beitrag der Platte zur gesamten Freien Energie des Systems wird - wie auch schon der der reinen Biegung (Gl. 3.34) - mit zunehmender Periode der entstehenden Strukturen kleiner, führt also wiederum zu einem ebenen Endzustand. Der gesamte Beitrag der Deckschicht zur totalen Freien Energie des Schichtsystems setzt sich also gemäß 3.30 aus den beiden Gl. 3.34 und 3.43 zusammen:

$$\frac{F_{deck}}{A} = \frac{E_{deck} h}{16(1-\nu_{deck}^2)} \left(\frac{5}{3} h^2 + \frac{3}{4} A_0^2 \right) A_0^2 k^4. \quad (3.44)$$

Da die Deckschicht fest mit dem elastischen Medium verbunden ist, führt deren Verbiegung zu einer Deformation der elastischen Schicht. Dieser Beitrag wird im nächsten Kapitel bestimmt.

3.2.2 Deformation des organischen Mediums

Innerhalb dieses Modells wird nun die organische Schicht als inkompressibler, isotroper, elastischer Film behandelt. In diesem Fall nimmt die Poisson Zahl ν den Wert $1/2$ an. Ferner wird nur der Fall kleiner Deformationen untersucht, so daß die Gültigkeit des Hookschen-Gesetzes gewährleistet ist. Die Freie Energie der organischen Schicht ergibt sich dann zu [86]:

$$F_{elast} = \int \left[\mu \left(u_{ik} - \frac{1}{3} \delta_{ik} u_{ll} \right)^2 + \frac{K}{2} u_{ll}^2 \right] d^3r. \quad (3.45)$$

μ bezeichnet den Torsions- oder Schubmodul, K den Kompressionsmodul und δ_{ik} den Einheitstensor. Aus der Annahme, daß es sich um einen inkompressiblen Film handelt, folgt, daß die Divergenz des Verschiebungsvektors Null sein muß [91]:

$$div(\vec{u}) = 0. \quad (3.46)$$

Die Deformation der organischen Schicht hat ihre Ursache in den Spannungen, die zur Deformation der Deckschicht führen. Aus diesem Grund haben wir an der Grenzfläche zwischen der Deckschicht und der organischen Schicht (bei $z = 0$) folgende sinusförmige Deformation zu erwarten:

$$\vec{u}(x, y, z = 0) = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ A_0 \sin(kx) \end{pmatrix}. \quad (3.47)$$

Geht man weiter davon aus, daß die organische Schicht unendlich dick ist, so hat das zur Folge, daß die Deformationen sehr weit von der Grenzschicht entfernt verschwinden:

$$\vec{u}(x, y, z = \infty) = 0. \quad (3.48)$$

Mit diesen Bedingungen findet man einen Ausdruck für den Verschiebungsvektor der folgenden Form [92]:

$$\vec{u}(x, y, z) = \begin{pmatrix} -kz \cos(kx) \\ 0 \\ (1 + kz) \sin(kx) \end{pmatrix} A_0 e^{-kz}. \quad (3.49)$$

Der Term e^{-kz} sorgt für ein exponentielles Abklingen der Amplitude der Deformation mit der Entfernung von der Grenzfläche. Einsetzen von Gl. 3.49 in Gl. 3.45 und lösen des Integrals liefert für den Fall, daß $\lambda \ll d_{elast}$ gilt:

$$\frac{F_{elast}^a}{A} = \frac{1}{6} E_{elast} A_0^2 k. \quad (3.50)$$

Es wurden folgende Zusammenhänge genutzt: $E_{elast} = 2\mu(1 + \nu_{elast})$ und $\nu_{elast} = 0,5$. In diesem Fall ist also der Beitrag der elastischen Schicht zur Freien Energie des Gesamtsystems proportional zur Wellenzahl k , d.h. auch hier führt das Streben des Systems nach einer Minimierung der Freien Energie zu einem ebenen Zustand.

Ist dagegen die Periode der entstehenden Strukturen groß gegen die Dicke der elastischen Schicht $\lambda \gg d_{elast}$, dann folgt (vgl. hierzu Anhang D):

$$\frac{F_{elast}^b}{A} = \frac{E_{elast}}{4d_{elast}^3} A_0^2 \frac{1}{k^2}. \quad (3.51)$$

In diesem Fall ist also der Beitrag zur Freien Energie des Gesamtsystems proportional $1/k^2$, d.h. er wird minimal für $k \rightarrow \infty$. Somit wird die Ausbildung kleiner Strukturen energetisch begünstigt.

3.2.3 Freie Energie des Gesamtsystems - statisches Modell -

Es werden nun die im Vorfeld getrennt betrachteten Anteile der beiden Schichten zur Freien Energie des Gesamtsystems zusammengeführt. Hierbei werden folgende Näherungen gemacht:

1. Bei der Beschreibung der Deckschicht werden nur kleine Störungen gemäß $A_0 \ll h$ zugelassen, d.h. der zweite Term in Gl. 3.44 wird vernachlässigt.
2. Für die organische Schicht betrachten wir den Grenzfall $\lambda \gg d_{elast}$ gemäß Gl. 3.51. Alle im Rahmen dieser Arbeit betrachteten Systeme erfüllen diese Bedingung.

Die Freie Energie des Gesamtsystems setzt sich dann gemäß $F_{total} = F_{deck} + F_{elast}^b$ aus den Gl. 3.44 und 3.51 zusammen:

$$\frac{F_{total}}{A} = f_{total} = \frac{5 E_{deck} h^3}{48(1 - \nu_{deck}^2)} A_0^2 k^4 + \frac{E_{elast}}{4d_{elast}^3} A_0^2 \frac{1}{k^2}. \quad (3.52)$$

Das Minimum der Freien Energie f_{total} in Bezug auf die Wellenzahl ergibt sich damit zu:

$$\frac{\partial f_{total}}{\partial k} = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{\lambda}{2\pi h} = \sqrt[6]{\frac{E_{deck}}{E_{elast}} \frac{5}{6(1 - \nu_{deck}^2)} \left(\frac{d_{elast}}{h}\right)^3}. \quad (3.53)$$

Die im Gleichgewichtszustand dominierende Störung weist eine feste Periode λ auf. Die Gesamtenergie des Systems nimmt ein Minimum bei dieser Periode an. Mit der Spannungsrelaxation ist eine Abnahme der Energie des Systems verbunden. Diese Relaxation führt zur Verformung des Schichtsystems. Das System erreicht ein Gleichgewicht, wenn die Abnahme der Energie auf Grund der Spannungsrelaxation gleich der Zunahme auf Grund der Verformung ist. Gl. 3.53 erlaubt für diesen Fall bei bekannten Materialparametern eine Vorhersage der Periode der sich bildenden Strukturen.

3.3 Anisotrope Verspannungen

Wie die vorangegangenen Überlegungen gezeigt haben, ist die Strukturentstehung innerhalb der Schichtsysteme auf eine Relaxation der in diesen Systemen vorhandenen Spannungen zurückzuführen (vgl. Kap. 3.2). Auf Grund der Tatsache, daß es sich bei den beiden Schichten um amorphes Material handelt, ist davon auszugehen, daß das Schichtsystem isotrop verspannt ist. Diese Isotropie äußert sich bei der Relaxation der Verspannungen in einer statistisch verteilten Ausrichtung der Strukturen. Daher liegt die Vermutung nahe, daß durch eine gezielte Störung dieser Isotropie eine gewünschte Ausrichtung der Strukturen erzielt werden kann. Die Realisierung dieser Störungen kann je nach Schichtsystem auf verschiedene Arten erfolgen, z.B. durch die gezielte Erzeugung von (makroskopischen) Strukturen [92, 93, 94, 95, 96] oder etwa durch äußere Krafteinwirkung [97].

Bowden, et. al. beschreiben die starke Anisotropie der Komponenten des Spannungstensors in der Nähe einer Kante mit Hilfe des in Abb. 3.6 dargestellten Modells [93]. Die Änderung der Komponenten des Spannungstensors σ_{xx} und σ_{yy} in Abhängigkeit vom Abstand x zur Kante nimmt nach diesem Modell folgende Form an:

$$\begin{aligned} \sigma_{xx} &= -\sigma_0 \left[1 - e^{-|x|/l}\right] \\ \sigma_{yy} &= -\sigma_0 \left[1 - \nu_{deck} e^{-|x|/l}\right]. \end{aligned} \quad (3.54)$$

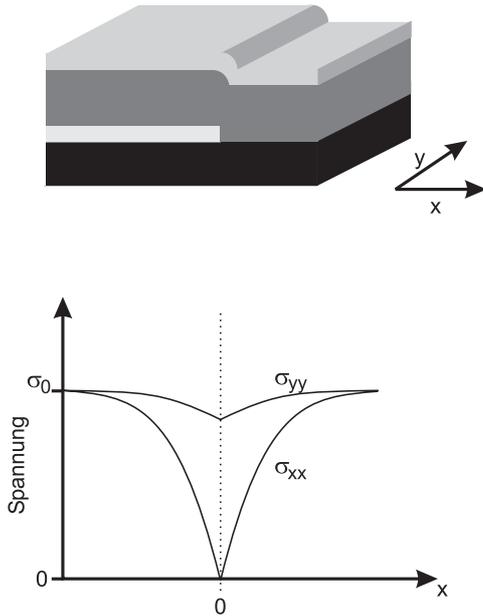


Abbildung 3.6: Oben: Vorstrukturierte Probe. Auf einem Glassubstrat werden Chromstrukturen (hier weiß angedeutet) auf einem Substrat (schwarz) vorgegeben. Danach wird das Schichtsystem bestehend aus dem organischen Material und der Deckschicht aufgebracht. Unten: Komponente der Verspannung σ_{yy} parallel und σ_{xx} senkrecht zur Störung. σ_{yy} ist die dominierende Komponente im Bereich der Störung. Aus diesem Grund bilden sich die Strukturen senkrecht hierzu aus [93].

Hierbei bezeichnet l die Reichweite des Einflusses der Störung auf die Ausrichtung der Strukturen in x -Richtung. In der Nähe der Stufe ist die maximale Komponente der kompressiven Verspannung die parallel zur Stufe. Aus diesem Grund richten sich die Strukturen senkrecht hierzu aus. Die Komponente der Verspannung parallel zur Stufe zeigt in Abb. 3.6 gemäß Gl. 3.54 eine wesentlich geringere Abnahme in der Nähe der Stufe, als die hierzu senkrechte Komponente.

Man kann sich Gl. 3.54 plausibel machen, indem man folgende Überlegungen anstellt. Im Ausgangszustand ist das Schichtsystem eben, d.h. der Verzerrungstensor hängt nur von x und y ab. An den Grenzflächen gilt $\sigma_{zz} = 0$ [86]. Geht man von einer dünnen Schicht aus, so ist die Deformation innerhalb der Schichtdicke homogen.

In dem betrachteten System ist die Komponente σ_{yy} des Spannungstensors parallel zur Chrom-Kante ausgerichtet, d.h. in y -Richtung findet an der Kante keine wesentliche Änderung statt. σ_{yy} bleibt somit nahezu konstant. Im Fall der Komponente σ_{xx} des Spannungstensors ändert sich direkt an der Kante ihre Lage bzgl. der Oberfläche. Die Oberfläche ist faktisch um 90° gedreht. Somit nähert sich σ_{xx} direkt an der Kante dem Wert von σ_{zz} des ungestörten Films (weit entfernt von der Kante) an. Es gilt demnach $\sigma_{xx}(x = 0) = 0$. Geht man nun in x -Richtung von der Kante weg, so nimmt der Einfluß der Kante auf die Spannungsverteilung mit dem Abstand ab und erreicht schließlich wieder den Wert des ungestörten Zustands $\sigma_{xx}(|x| \gg 0) = \sigma_0$.

Genau diese Eigenschaft wird in Kapitel 5.2 genutzt, um die Strukturen auszurichten.

3.4 Spinodale Prozesse

Das Phänomen der Strukturbildung wird auch in anderen Schichtsystemen beobachtet. Insbesondere binäre flüssige Systeme sind von Interesse. Die Strukturbildung geht hier überwiegend auf Entmischungs- oder Entnetzungeffekte zurück [98, 99, 100, 101, 102, 103,

104, 105]. Der Zustand dieser Systeme wird daher in der Regel mittels ihrer Mischungsenthalpie G oder der Freien Energie F beschrieben. Die Mischungsenthalpie G ist Funktion der Temperatur T und des Drucks p . Die Freie Energie F ist Funktion der Temperatur T und des Volumens V . Die folgenden Abschnitte sollen einen Einblick in diese Prozesse geben und damit verbundene Begriffe erläutern. In diesem Zusammenhang werden sog. spinodale Prozesse (spinodale Entmischung und spinodale Entnetzung) betrachtet.

3.4.1 Spinodale Entmischung

Trägt man die Freie Mischungsenthalpie eines binären Systems als Funktion des Molenbruchs auf, wie in Abb. 3.7, so kann man verschiedene Bereiche unterscheiden. In dem Bereich in dem der Funktionsverlauf $G(x_B)$ konvex ist, für den also $\frac{\partial^2 G}{\partial x_B^2} > 0$ gilt, sind beide Komponenten der Lösung beliebig mischbar. x_B bezeichnet hierbei den Molenbruch der Komponente B . Im Bereich $\frac{\partial^2 G}{\partial x_B^2} < 0$ befindet sich das System nicht im thermischen Gleichgewicht. Dieser Bereich wird als Mischungslücke bezeichnet. Die Trennlinie zwischen Ein- und Zweiphasengebiet wird als Binodale bezeichnet. Die Wendepunkte der Funktion, also die Punkte für die $\frac{\partial^2 G}{\partial x_B^2} = 0$ gilt, definieren die Grenzen des Bereichs der Spinodalen. Diese Trennlinie befindet sich also zwischen dem metastabil entmischten und dem stabil entmischten Bereich. Eine homogene Lösung, die in den Bereich der chemischen Spinodalen abgekühlt wurde, wird durch infinitesimale Störungen in der Zusammensetzung instabil. D.h. innerhalb der Spinodalen tritt spontane Entmischung auf. Dagegen setzt eine Phasenseparation für eine Lösung im metastabilen Bereich erst bei hinreichend großen Fluktuationen in der Zusammensetzung, z.B. durch Keimbildung ein. Solche Prozesse werden als Nukleation und Wachstum bezeichnet [106].

Es stellt sich nun die Frage unter welchen Bedingungen die Konzentrationsfluktuationen innerhalb des Systems verstärkt werden. An dieser Stelle wird eine lokale Freie Energiedichte $f(\nu_B(x))$ eingeführt [107]. $\nu_B(x)$ ist die Konzentration der Komponente B des binären Systems und dessen Freie Energie:

$$F = \int f(\nu_B(x)) dV. \quad (3.55)$$

Diese setzt sich aus zwei Termen zusammen:

$$F \left(\nu_B, \frac{d\nu_B}{dx} \right) = \int \left(f_0(\nu_B(x)) + \kappa \cdot (\nabla \nu_B)^2 \right) dV. \quad (3.56)$$

Der erste Term in Gl. 3.56 gibt die Freie Energie des Systems mit der Konzentration ν_B der Komponente B an, während der zweite Term zusätzlich den Beitrag zur Freien Energie auf Grund eines Konzentrationsgradientes beschreibt. Dieser wird als Gradienten- bzw. Grenzflächenenergie bezeichnet. Man erhält ihn aus einer Reihenentwicklung von $f(\nu_B(x))$ um die mittlere Konzentration $\bar{\nu}_B$. Bei κ handelt es sich um einen Entwicklungskoeffizienten. Treten in einem anfänglich homogenen System nur infinitesimal kleine Fluktuationen der Konzentration auf, brauchen höhere Terme der Entwicklung nicht berücksichtigt werden, da der Konzentrationsgradient dann ebenfalls infinitesimal klein ist [108, 109].

Beiträge von elastischen Verzerrungen werden gemäß:

$$f_{elast.}(\nu_B) = \frac{E}{1 - \nu} \delta^2 (\nu_B(x) - \bar{\nu}_B)^2 \quad (3.57)$$

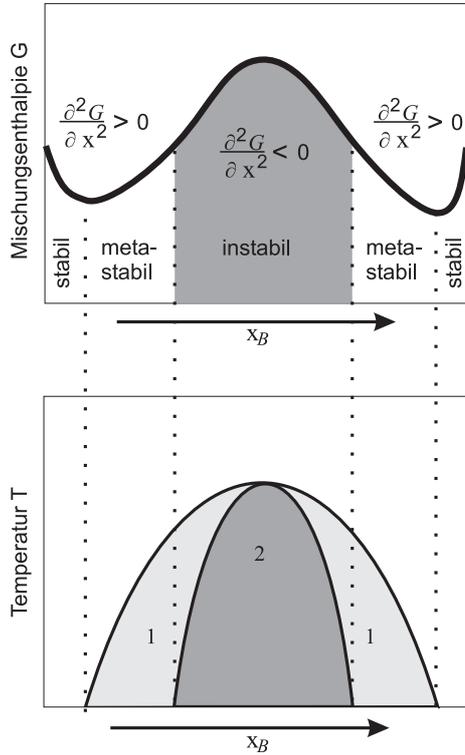


Abbildung 3.7: Freie Mischungsenthalpie eines binären Systems. Im Bereich $\frac{\partial^2 G}{\partial x_B^2} > 0$ sind beide Komponenten des Systems beliebig mischbar. Der Bereich zwischen den beiden Minima wird als Mischungslücke bezeichnet, er ist im unteren Bild mit 1 gekennzeichnet. Der mit 2 bezeichnete Bereich befindet sich zwischen den beiden Wendepunkten im Verlauf der Mischungsenthalpie. Die diesen Bereich umfassende Kurve wird als Spinodale bezeichnet. Dort ist eine Mischung äußerst instabil, so daß infinitesimale Störungen in der Zusammensetzung zur sofortigen Entmischung des Systems führen. Bei dem dargestellten System handelt es sich um eines mit einer oberen kritischen Entmischungstemperatur (UCST, engl.: Upper Critical Solution Temperature).

berücksichtigt, wobei E den Elastizitätsmodul und ν die Querkontraktionszahl bzw. Poissonzahl bezeichnet. δ ist ein Strukturfaktor und berücksichtigt die Änderung der Gitterkonstanten. Somit erhält man:

$$F\left(\nu_B, \frac{\partial \nu_B}{\partial x}\right) = \int \left(f_0(\nu_B(x)) + f_{elast.}(\nu(x)) + \kappa \cdot (\nabla \nu_B)^2 \right) dV. \quad (3.58)$$

Die Teilchenzahl im System ist konstant. Es gilt also:

$$\int (\nu_B(x) - \nu_{B0}) dV = 0. \quad (3.59)$$

ν_{B0} bezeichnet die Ausgangskonzentration. Zur Lösung des Variationsproblems bedient man sich des Euler-Lagrange-Formalismus:

$$\frac{d}{dx} \left[\frac{\partial}{\partial \left(\frac{\partial \nu_B}{\partial x} \right)} (f(x) - \alpha(\nu_B(x) - \nu_{B0})) \right] - \frac{\partial}{\partial \nu_B} (f(x) - \alpha(\nu_B(x) - \nu_{B0})) = 0. \quad (3.60)$$

Der Lagrange-Multiplikator α ergibt sich hieraus mit Hilfe der Gl. 3.56 bzw. Gl. 3.58 zu [110]:

$$\alpha = \frac{\partial}{\partial \nu_B} (f_0 + f_{elast.}) - 2\kappa \nabla^2 \nu_B. \quad (3.61)$$

Für den Diffusionsstrom \vec{j}_B gilt:

$$\vec{j}_B = -M_B \nabla \alpha. \quad (3.62)$$

M_B bezeichnet die Beweglichkeit, die gemäß $M_B = \frac{D_B}{k_B T} \nu_B$ mit dem Diffusionskoeffizienten D_B zusammenhängt. Ferner gilt die Kontinuitätsgleichung, das heißt die Teilchenzahl im System ist konstant:

$$\frac{\partial \nu_B}{\partial t} = -\frac{1}{c_V} \nabla \cdot \vec{j}_B. \quad (3.63)$$

Man erhält durch Einsetzen von Gl. 3.62 und Gl. 3.61 in Gl. 3.63 die Beziehung:

$$\frac{\partial \nu_B}{\partial t} = \frac{M_B}{c_V} \nabla \cdot \left\{ \nabla \left(\frac{\partial}{\partial \nu_B} (f_0 + f_{elast.}) - 2\kappa \nabla^2 \nu_B \right) \right\}. \quad (3.64)$$

Nach dem Ausführen der Nabla-Operatoren ergibt sich die sog. *Cahn-Hillard-Gleichung* in ihrer üblichen Form:

$$\frac{\partial \nu_B}{\partial t} = \frac{M_B}{c_V} \left\{ \frac{\partial^2 (f_0 + f_{elast.})}{\partial \nu_B^2} \nabla^2 \nu_B + \frac{\partial^3 (f_0 + f_{elast.})}{\partial \nu_B^3} (\nabla \nu_B)^2 - 2\kappa \nabla^4 \nu_B \right\} \quad (3.65)$$

bzw. in ihrer linearisierten Form, sofern die dritte Ableitung nach der Konzentration genügend klein ist [109]:

$$\frac{\partial \nu_B}{\partial t} = \frac{M_B}{c_V} \left\{ \frac{\partial^2 (f_0 + f_{elast.})}{\partial \nu_B^2} \nabla^2 \nu_B - 2\kappa \nabla^4 \nu_B \right\}. \quad (3.66)$$

Es stellt sich nun die Frage, wie das System auf kleine periodische Modulationen der Konzentrationen reagiert. Geben wir eine Modulation in Form einer ebenen Welle vor:

$$\nu_B(x) = \nu_{B0} + \nu_{Bk} \exp(ikx + R(k)t), \quad (3.67)$$

und betrachten die Reaktion des Systems auf diese Störung. Die Funktion $R(k)$ gibt an, wie stark die Amplitude der Mode der Wellenzahl k anwächst bzw. gedämpft wird. Einsetzen von Gl. 3.67 in Gl. 3.66 liefert dann:

$$R(k) = -\frac{M_B}{c_V} k^2 f_0'' \left(1 + 2\kappa \frac{k^2}{f_0''} + 2 \frac{E}{1-\nu} \delta^2 \frac{1}{f_0''} \right), \quad (3.68)$$

wobei hier $\frac{\partial^2 f_0}{\partial \nu_B^2}$ mit f_0'' abgekürzt wird. Es lassen sich zwei Fälle unterscheiden:

1. $R(k) < 0$ in diesem Fall werden die Fluktuationen der Konzentration exponentiell gedämpft.
2. $R(k) > 0$ hier wachsen die Konzentrationsfluktuationen exponentiell an.

Im ersten Fall bewirkt der negative Vorfaktor in Gl. 3.68, daß $R(k) < 0$ gilt und somit die Störungen gedämpft werden. Im zweiten Fall ($f_0'' < 0$) sorgt der Term $2\kappa k^2 / f_0''$ dafür, daß Störungen mit großen Wellenlängen, d.h. mit kleinem k anwachsen. Abb. 3.8 zeigt den funktionalen Zusammenhang des Exponenten mit der Wellenzahl.

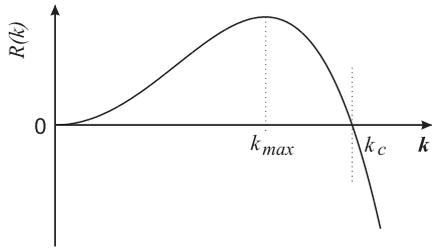


Abbildung 3.8: Schematische Darstellung des Verlaufs des Exponenten der Gl. 3.67 als Funktion der Wellenzahl k . Moden, deren Wellenzahl k_{max} entspricht, werden maximal verstärkt. Sie dominieren das System. Die Amplituden aller Moden deren Wellenzahlen größer als die kritische Wellenzahl k_c nach Gl. 3.70 sind, werden exponentiell gedämpft.

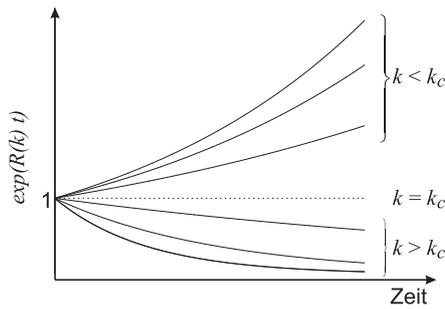


Abbildung 3.9: Dargestellt ist hier schematisch der Verstärkungs- bzw. Dämpfungsterm aus Gl. 3.67 als Funktion der Zeit für verschiedene Wellenzahlen. Jeweils drei Moden erfahren eine exponentielle Dämpfung, die anderen werden verstärkt.

Moden mit der Wellenzahl k_{max} (vgl. Gl. 3.69) werden maximal verstärkt, das heißt ihre Amplitude wächst am stärksten, wohingegen Moden, deren Wellenzahlen größer als k_c (vgl. Gl. 3.70) sind, gedämpft werden, da hier $R(k)$ negative Werte annimmt. Diese beiden Wellenzahlen lassen sich wie folgt angeben:

$$\frac{\partial R(k)}{\partial k} = 0 \Rightarrow k_{max} = \sqrt{-\frac{f_0''}{4\kappa} \cdot \left(1 + \frac{2E}{1-\nu} \frac{\delta^2}{f_0''}\right)}, \quad (3.69)$$

$$R(k) = 0 \Rightarrow k_c = \sqrt{-\frac{f_0''}{2\kappa} \cdot \left(1 + \frac{2E}{1-\nu} \frac{\delta^2}{f_0''}\right)}. \quad (3.70)$$

Es läßt sich also folgender funktionaler Zusammenhang zwischen k_c und k_{max} angeben:

$$\Rightarrow k_c = \sqrt{2} k_{max}. \quad (3.71)$$

Der zeitliche Verlauf der spinodalen Entmischung kann in drei Phasen eingeteilt werden [111]:

1. die frühe Phase,
2. die mittlere Phase und
3. die späte Phase.

Abb. 3.10 zeigt die zeitliche Entwicklung der Konzentrationsprofile für ein System. In der frühen Phase ist das Wachstum der Fluktuationen nur schwach nichtlinear, so daß man sich der linearisierten Theorie nach Cahn (vgl. Gl. 3.66) bedienen kann. Die Amplitude einer Mode nimmt exponentiell mit der Zeit und mit der Wachstumsrate zu. Die Wellenzahl k_{max} der dominierenden Mode ist in dieser Phase konstant. In der mittleren oder

Zwischenphase gewinnen nichtlineare Einflüsse auf die zeitliche Entwicklung der räumlichen Konzentrationsfluktuationen mit der Zeit immer mehr an Einfluß. Die Strukturen wachsen und führen zu größeren Wellenlängen, das Wachstum der Amplitude ist nun verlangsamt. In der späten Phase hat die Zusammensetzung der verschiedenen Bereiche die Gleichgewichtszusammensetzung erreicht. Es existieren Bereiche, in denen eine Substanz in reiner Form vorliegt.

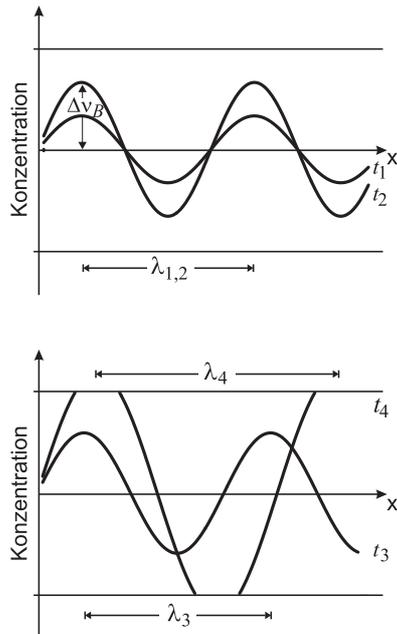


Abbildung 3.10: Schematische Darstellung der Konzentrationsprofile eines Systems bei spinodaler Entmischung zu verschiedenen Zeitpunkten. Der obere Graph zeigt die Entwicklung in der frühen Phase. Die mittlere und die späte Phase sind im unteren Graphen dargestellt. In der frühen Phase nimmt die Amplitude der dominierenden Mode exponentiell zu (t_1, t_2). In der mittleren Phase (t_3) verlangsamt sich dieser Prozeß, es dominieren nun Strukturen mit kleinerer Wellenzahl. In der späten Phase (t_4) hat die Zusammensetzung der verschiedenen Bereiche die Gleichgewichtszusammensetzung erreicht.

3.4.2 Spinodale Entnetzung

Wie bereits angesprochen, stellt sich in einer Vielzahl technologischer Anwendungen die Frage nach der Stabilität von dünnen (flüssigen) Filmen auf Substratoberflächen. Verschiedene Faktoren können dazu führen, daß diese Filme aufbrechen oder starke Modulationen der Oberfläche aufweisen. In der Regel unterscheidet man zwischen Entnetzungsprozessen, die auf Nukleation an Fremdkeimen oder auf strukturelle Eigenschaften der Filme zurückzuführen sind, und sog. spinodale Prozesse [101, 103, 112]. Auf diese soll im Folgenden näher eingegangen werden.

Hierzu werden nun die Ergebnisse aus dem vorangegangenen Abschnitt, die für binäre Mischungen gewonnen wurden, auf den Entnetzungsprozeß übertragen. Auch hier gelten die gleichen Überlegungen die Stabilität des Systems betreffend, wie sie zu Beginn des Kapitels 3.4.1 gemacht wurden. Eine Schicht der Dicke h ist thermodynamisch stabil, wenn für die zweite Ableitung der Freien Energie gilt:

$$\frac{\partial^2 F}{\partial h^2} > 0. \quad (3.72)$$

In diesem Fall wirken starke Rückstellkräfte den thermischen Fluktuationen der Schichtdicke entgegen. Gilt jedoch für die zweite Ableitung der Freien Energie:

$$\frac{\partial^2 F}{\partial h^2} < 0, \quad (3.73)$$

so werden diese Fluktuationen weiter verstärkt, d.h. die Amplituden der Fluktuationen nehmen in einem begrenzten Wellenlängenbereich zu. Experimentell nachgewiesen wurde der Prozeß der spinodalen Entnetzung bei verschiedenen flüssigkristallinen Filmen [101].

Die thermische Stabilität einer verspannten Festkörperschicht wird bestimmt durch die Konkurrenz von elastischer und Oberflächenenergie. Im Gegensatz zu Festkörperschichten wird die thermische Stabilität von Flüssigkeitsfilmen durch die destabilisierenden langreichweitigen van der Waals Wechselwirkungen und die stabilisierende Oberflächenenergie gut beschrieben [61].

Unter der Annahme eines lateralen Flusses der inkompressiblen Flüssigkeit kann man mit Hilfe der Kontinuitätsgleichung (analog zu Gl. 3.63):

$$\frac{\partial}{\partial t} h(x, t) = -\frac{\partial}{\partial x} j(x, t) = C \frac{\partial^2}{\partial x^2} p(h(x, t)) \quad (3.74)$$

die Bewegungsgleichung des Systems aufstellen. Hierbei bezeichnet $h(x, t)$ die lokale Dicke des Films, die nun an die Stelle der Konzentration tritt, $j(x, t)$ die Flußdichte und $p(h(x, t))$ den lokalen Druck innerhalb des Films. Bei C handelt es sich um eine positive Konstante, die von der Viskosität der Flüssigkeit und dem Flußprofil abhängt [102]. Der Druck kann gemäß [101]:

$$p = \frac{dV}{dh} - \sigma \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} \quad (3.75)$$

angegeben werden, wobei V das Grenzflächenpotential und σ die Oberflächenspannung bezeichnet. Setzt man analog Gl. 3.67 folgende Störung an:

$$h(x, t) = H + h_k \exp(ikx + R(k)t), \quad (3.76)$$

wobei H die Dicke des ungestörten Films, h_k die Amplitude der Störung und $R(k)$ die Dämpfungs- bzw. Verstärkungskonstante beschreibt, so ergibt sich $R(k)$ zu:

$$R(k) = -C \left(V'' k^2 + \sigma k^4 \right). \quad (3.77)$$

Auch hier entscheidet das Vorzeichen der Funktion $R(k)$ bzw. das Vorzeichen der zweiten Ableitung des Grenzflächenpotentials $\left(V'' = \frac{\partial^2 V}{\partial h^2} \right)$, ob die Störungen verstärkt $V'' < 0$ oder gedämpft $V'' > 0$ werden. Allerdings besteht auch für den Fall $V'' > 0$ die Möglichkeit, daß die Filme an Defekten, wie etwa Verunreinigungen, aufbrechen. In Abb. 3.11 ist das Grenzflächenpotential für drei verschiedene Systeme als Funktion der Schichtdicke dargestellt. Wird ein System durch die gestrichelte Linie, also ein mit der Schichtdicke monoton abfallendes Potential beschrieben, so benetzt es die Oberfläche optimal. Das Potential nimmt in diesem Fall monoton mit zunehmender Schichtdicke ab, so daß die Grenzflächen in diesem Fall maximal auseinanderstreben. Weist die Funktion hingegen ein Minimum für eine bestimmte Schichtdicke h_0 auf, so strebt der Film diese Schichtdicke an. Dies führt zur Entnetzung. Der dritte Fall – die gepunktete Linie – beschreibt ein

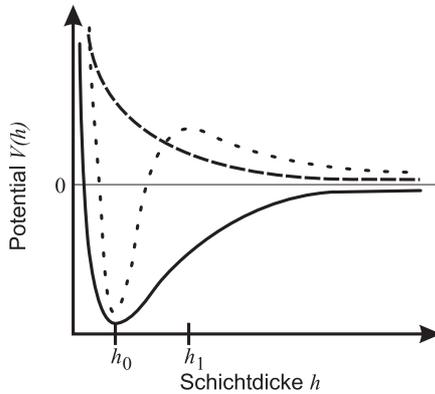


Abbildung 3.11: Dargestellt ist das effektive Grenzflächenpotential als Funktion der Schichtdicke h . Die durchgezogene Linie stellt den Fall eines instabilen Systems da, welches bei einer bestimmten Dicke des Films h_0 ein minimales Potential $V(h_0)$ aufweist. Die gestrichelte Kurve beschreibt ein System, dessen stabilste Konfiguration ein unendlich dicker Film ist. Die gepunktete Kurve zeigt ein metastabiles System. Dünne Filme im Bereich links des Maximums ($V''(h) < 0$) sind instabil, wohingegen bei dicken Filmen nur noch Nukleation zur Entnetzung führen kann.

metastabiles System, d.h. dünne Filme benetzen die Oberfläche nur schlecht, erst ab einer gewissen Dicke h_1 der Schicht bildet sich ein homogener Film aus.

Der erste Term in Gl. 3.75 beschreibt die Benetzung der Oberfläche und der zweite den durch die Krümmung der Oberfläche auftretenden Druck. Analog zu Gl. 3.69 findet man auch in diesem Fall wieder eine Wellenzahl, die maximal verstärkt wird [101]:

$$k_{max} = \sqrt{-\frac{V''}{2\sigma}}. \quad (3.78)$$

Es existieren neben dieser sehr einfachen Beschreibung in der Literatur eine Vielzahl theoretischer [61, 113, 114] sowie experimenteller Untersuchungen [115, 116, 117] an organischen Schichten auf verschiedenen Substraten. Sie dienen der Klärung des funktionellen Zusammenhangs zwischen der Schichtdicke und der sich einstellenden Wellenlänge der Strukturen, zeigen allerdings keine einheitlichen Ergebnisse. Man geht hier in der Regel von folgendem Zusammenhang aus:

$$\lambda \sim h^2. \quad (3.79)$$

Der quadratische Zusammenhang wird jedoch z.B. von Wang et. al. [118] nicht bestätigt. Der Exponent nimmt hier vielmehr einen Wert zwischen 0,8 und 1 für Materialien mit einem hohen Molekulargewicht ($M_W = 9 \cdot 10^4$ g/mol) an. Tolan et. al. [116] bestimmen den Exponenten für Materialien hohen Molekulargewichtes mit 1,6. Wohingegen dieser bei Metallschichten mit Dicken zwischen 25 – 50 nm bei 1,3 liegt [98]. Zusammenfassend kann man sagen, daß die experimentell gewonnenen Werte des Exponenten in der Regel kleiner als 2 sind. Der exakte Wert hängt insbesondere auch von Dispersionskräften und thermischen Verspannungen ab. Der Einfluß der thermischen Verspannungen auf den Wert des Exponenten wird nach Suh et. al. [61] für Materialien mit niedrigem Molekulargewicht vernachlässigbar.

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Systeme sind auf Grund ihres Aufbaus komplexer, als die hier beschriebenen. Auch dort können Entnetzungs- oder Entmischungsprozesse auftreten und zu Instabilitäten in den Schichtsystemen führen. Deren Einfluß auf die Strukturbildung wird im Folgenden allerdings vernachlässigt, da die hierzu nötigen um-

fassenden theoretischen und experimentellen Untersuchungen den Rahmen dieser Arbeit sprengen würden.

Die in den folgenden Kapiteln beschriebenen Experimente zur Untersuchung der Strukturbildung in Mehrschichtsystemen wurden zum überwiegenden Teil in Temperaturintervallen durchgeführt, die im Bereich der Glasübergangstemperatur der entsprechenden organischen Materialien lagen, wie sie für den entsprechenden Festkörper bestimmt wurden [15, 119]. Die dort gewonnenen experimentellen Daten werden mit den in Kapitel 3.1 und Kapitel 3.2 entwickelten theoretischen Modellen verglichen und deren Gültigkeit überprüft.

Kapitel 4

Experimentelle Untersuchung der Strukturbildung

Nachdem im vorangegangenen Kapitel theoretische Modelle zur Strukturbildung in organisch/anorganischen Schichtsystemen entwickelt wurden, werden die dort getroffenen Aussagen in diesem Kapitel mit experimentellen Ergebnissen verglichen. Es wird die Frage geklärt, in wie weit die in Kapitel 3.1.3 und 3.2.3 gemachten Näherungen eine theoretische Beschreibung der Prozesse zulassen. Ziel dieses Kapitels ist die Untersuchung der spontanen Strukturbildung in Doppelschichtsystemen auf Glassubstraten. Die Einschränkung auf Glas als Substrat trägt dazu bei, die Vergleichbarkeit der Ergebnisse sicherzustellen. Das Phänomen der Strukturbildung ist im Rahmen dieser Arbeit auch auf anderen Substraten z.B. Silizium beobachtet worden. Die Strukturen werden im Hinblick auf die sich einstellenden Perioden und ihrer zeitlichen Entwicklung charakterisiert. Insbesondere die Möglichkeit, Einfluß auf die Periodizität und Ausrichtung der Strukturen zu nehmen, wird demonstriert. Sie ist die Voraussetzung für mögliche Anwendungen.

4.1 Strukturbildung auf Glassubstraten

Wie bereits am Ende von Kapitel 2 angesprochen, zeigte sich bei der Bestrahlung der Schichtsysteme mit einem N_2 -Laser bei höheren Energiedichten ($\lambda = 337$ nm, Pulsdauer: 500 ps, Energiedichte: $676 \mu\text{J}/\text{cm}^2$), daß die Schichtsysteme instabil sind. Es entstanden während der Bestrahlung periodische Strukturen in Form von konzentrischen Kreisen (vgl. Abb. 2.10). Die RKM-Messung in Abb. 4.1 zeigt die topographische Veränderung eines solchen Schichtsystems. Eine sehr starke Modulation der Oberfläche wird erkennbar, die in diesem Fall etwa 113 nm beträgt. Das ist deutlich mehr als die Dicke der Siliziumnitrid-Schicht (32 nm) und immerhin 41% der Gesamtschichtdicke von 277 nm.

Die Ursache hierfür ist, wie bereits in Kapitel 3 ausführlich diskutiert, in der Erwärmung des Schichtsystems auf die Glasübergangstemperatur des organischen Materials und der damit verbundenen sprunghaften Verminderung der Viskosität des Materials zu suchen. Diese ermöglicht eine Relaxation der im Schichtsystem vorhandenen Spannungen. Es spielt dabei im Prinzip keine Rolle auf welche Art die Erwärmung realisiert wird. So zeigen z.B. Versuche bei denen ein üblicherweise zum Masken schreiben genutzter Elektronenstrahl (Elektronenstrahl-Lithographie) auf die Probe fokussiert wurde, ebenfalls deutliche Struk-

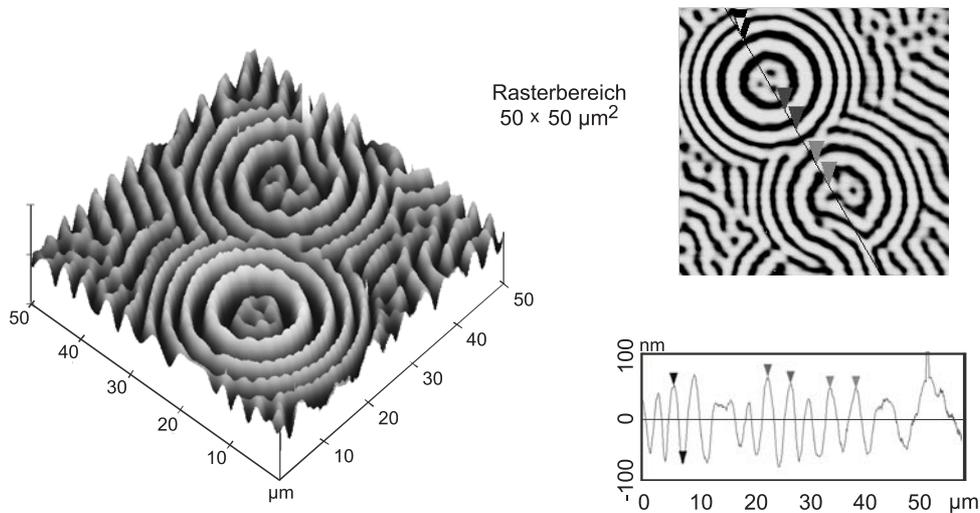


Abbildung 4.1: Die Aufnahme eines RKM zeigt die strukturellen Veränderungen eines Schichtsystems bestehend aus einer etwa 245 nm dicken STD-Schicht auf einem Glassubstrat. Die Deckschicht besteht aus 32 nm Siliziumnitrid. Die Strukturen stellten sich nach Bestrahlung der Probe mit einem gepulsten N_2 -Laser ($\lambda = 337$ nm, Pulsdauer: 500 ps, Energiedichte: $676 \mu\text{J}/\text{cm}^2$) ein.

turbildung auf der Oberfläche der Probe. Als Deckschicht benötigt man in diesem Fall ein elektrisch leitfähiges Material, um eine statische Aufladung der Probe zu vermeiden. Aus diesem Grund fand eine dünne Aluminium-Schicht an Stelle der Siliziumnitrid-Schicht Verwendung.

Das Ergebnis eines solchen Experimentes ist in Abb. 4.2 dargestellt. Die Aufnahme eines optischen Mikroskops – links in der Abbildung – gibt eine Übersicht über die Strukturen. Es handelt sich hierbei um zwei parallele Streifen. Rechts daneben zeigt die kraftmikroskopische Untersuchung eines Ausschnitts von $30 \times 30 \mu\text{m}^2$ eine starke Modulation der Oberfläche von bis zu 172 nm bei einer Gesamtschichtdicke von 112 nm. Die Strukturen stehen an den Endpunkten der Linien sternförmig nach außen. Zwischen diesen Endpunkten sind sie von der Mitte der Linie schräg nach außen gerichtet.

Diese Strukturen unterscheiden sich deutlich von denen, die nach der Bestrahlung der Oberfläche mit einem Laser (Abb. 4.1) erhalten wurden. Die Ursache für diese Unterschiede sind in der Art und Dauer der Erwärmung der Proben zu suchen. Der N_2 -Laser erwärmt auf Grund seines Strahlprofils einen kreisförmigen Bereich der Probe. Die Pulsdauer des Lasers beträgt nur 500 ps, d.h. die Probe wird kurzzeitig stark erhitzt. Es bildet sich ein Temperaturgradient aus, der radial nach außen zeigt. Danach kühlt sich die Probe sehr schnell wieder ab. Die Viskosität des organischen Materials wird nur innerhalb eines sehr kleinen Zeitfensters so stark absinken, daß sich Strukturen ausbilden können. Diese werden dann mit sinkender Temperatur von außen nach innen 'eingefroren'. Somit bilden sich konzentrische Strukturen aus.

Bei der Verwendung des Elektronenstrahls werden die einzelnen Probenpositionen wesentlich länger erhitzt. Der Energieeintrag findet hier also über einen längeren Zeitraum statt, daher haben die einzelnen Probenbereich auch deutlich länger Zeit zur Spannungsrelaxation. Hinzu kommt, daß mit dem Elektronenstrahl kleine Quadrate abgerastert wer-

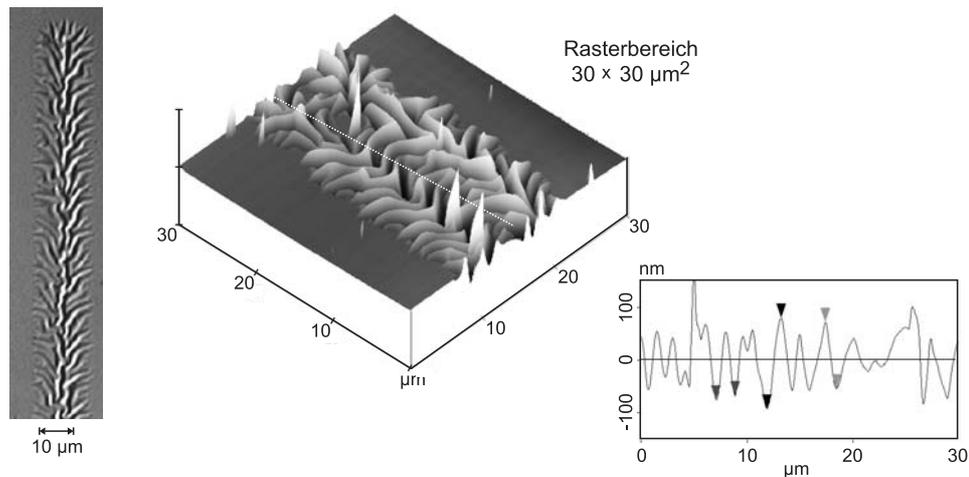


Abbildung 4.2: RKM-Aufnahme einer mittels Elektronenstrahl-Lithographie erzeugten Struktur in einem Schichtsystem (Glas/97 nm STD/15 nm Aluminium). Links ist ein Ausschnitt aus dem Bild eines optischen Mikroskops dargestellt.

den, somit können benachbarte Bereiche interferieren. Daher können sich die oben beschriebenen radial nach außen weisenden Strukturen ausbilden.

Das Phänomen der Ausbildung periodischer Strukturen wird auch bei Verwendung anderer Substrate, wie etwa Silizium, und anderer Materialien als Deckschicht, wie etwa SP6 oder Aluminium (vgl. Abb. 4.2), beobachtet. Es ist somit nicht auf das Standard-System dieser Arbeit: Glas/STD/Siliziumnitrid beschränkt. Entscheidend ist lediglich, daß die Deckschicht am Glasübergangspunkt der organischen Schicht fest bleibt. Aus diesem Grund eignen sich auch andere organische Materialien als Deckschicht, wie das bereits erwähnte SP6, da es eine deutlich höhere Glasübergangstemperatur aufweist. Darüber hinaus können auch die Molekularen Gläser durch andere Materialien ersetzt werden. Untersuchungen an Filmen verschiedener Flüssigkristalle, die auch mit einer Siliziumnitrid-Deckschicht versehen wurden, zeigen, daß es sich bei der Strukturbildung um einen universellen Effekt handelt. Zur besseren Kontrolle der Temperatur und der Dauer des Heizvorgangs werden bei den folgenden Experimenten die Proben in der Regel mittels eines regelbaren Heiztisches erwärmt.

In den folgenden Abschnitten wird nun diese Strukturbildung exemplarisch am erwähnten Standard-System näher untersucht. Die Charakterisierung der Strukturen erfolgt dort in der Regel mittels eines Raster-Kraft-Mikroskops (RKM).

4.2 Schichtdickenabhängigkeit der Strukturen

Eine wichtige Frage betrifft die Abhängigkeit der Schichtdicke von der Geometrie des Schichtsystems. Erste Versuche zeigten bereits, daß die Schichtdicken eine wesentliche Rolle spielen. Um diesen Zusammenhang näher zu untersuchen, wurden eine Vielzahl von Meßreihen durchgeführt. Neben dem Einfluß der Schichtdicken wird darüber hinaus auch der der Heizdauer auf die Periodizität betrachtet. Die Ergebnisse dieser Messungen sollen

im Folgenden vorgestellt werden. Abschließend wird die mit der Variation der Schichtdicke verbundene Änderung der Amplitude der entstehenden Strukturen diskutiert.

4.2.1 Dickenabhängigkeit der Periodizität

Zur Untersuchung des Einflusses der Schichtdicken auf die Periodizität der entstehenden Strukturen, wurden unter anderem zwei Meßreihen durchgeführt, bei denen jeweils die Dicke der organischen Schicht – hier die des STDs – variiert wurde. Beide Meßreihen unterscheiden sich in der Dicke der Deckschicht, die aus einer 34 nm bzw. 8 nm dünnen Siliziumnitrid bestand. Alle Proben wurden auf eine 133°C heiße Heizplatte gelegt und für 60 s erwärmt. Die Bestimmung der Periodizität erfolgte mit Hilfe von RKM-Messungen. Die dadurch erhaltenen Topographiedaten dreier unabhängiger, räumlich getrennter Bereiche jeder Probe wurden jeweils einer Fouriertransformation unterworfen. Der dabei entstehende zweidimensionale Datensatz konnte dann durch radiale Summation der Werte in einen eindimensionalen überführt werden. Dies ist in den Abb. 4.3 a) und b) dargestellt. Hierbei handelt es sich um Messungen an zwei Proben einer Meßreihe, die sich in der Dicke der organischen Schicht unterscheiden. Sie beträgt im Fall a) 9 nm und im Fall b) 19 nm. Die Dicke der Siliziumnitrid-Deckschicht beträgt in beiden Fällen 8 nm. Man erkennt deutlich einen Unterschied in den Periodizitäten. Im Fall a) beträgt sie 217 nm (FWHM 217 nm) und im Fall b) 385 nm (FWHM 388 nm).

Abb. 4.3 c) gibt nun einen Überblick über die beiden Meßreihen. Aufgetragen ist die Wellenlänge als Funktion der STD-Schichtdicke. Die eingezeichneten Geraden dienen nur der Verdeutlichung der Änderung der Periodizitäten, es wird kein linearer Zusammenhang zwischen der Periodizität und der Schichtdicke angenommen. Der Abbildung entnimmt man, daß durch geeignete Wahl der Schichtdicken Strukturen mit Periodizitäten im Bereich von einigen Mikrometern bis hinunter zu etwa 220 nm gezielt realisiert werden können.

In Abbildung d) sind nun Messungen zweier anderer Meßreihen, analog zu den eben beschriebenen, dargestellt. Allerdings wurden diese Schichtsysteme jeweils drei Stunden bei 134°C auf der Heizplatte belassen. Aufgetragen ist hier der Logarithmus der auf die Deckschichtdicke normierten Periodizität gemäß Gl. 3.53 (Kapitel 3.2.3):

$$\frac{\lambda}{2\pi h} = \sqrt[6]{\frac{E_{deck}}{E_{elast}} \frac{5}{6(1 - \nu_{deck}^2)} \left(\frac{d_{elast}}{h}\right)^3}$$

als Funktion des Verhältnisses der beiden Schichtdicken zueinander. Die durchgezogene Linie ergibt sich durch Anpassen der Gl. 3.53 an die Meßwerte. Als freie Parameter dienen hier die Elastizitätsmoduli der beiden Materialien, genauer gesagt das Verhältnis dieser beiden Größen zueinander. Es ergibt sich in diesem Fall zu $E_{deck}/E_{elast} = E_{Siliziumnitrid}/E_{STD} = 8,1 \cdot 10^4$. Im Vergleich mit in der Literatur angegebenen Werten für die Elastizitätsmoduli von Siliziumnitrid ($\sim 10^{11} \text{ Nm}^{-2}$) [75] und verschiedener organischer Substanzen ($\sim 10^6 \text{ Nm}^{-2}$) [120] (also: $E_{Siliziumnitrid}/E_{org.} \sim 10^5$) liegt dieser Wert in der richtigen Größenordnung.

Die Meßwerte werden von der im Rahmen der Elastizitätstheorie abgeleiteten Formel (vgl. Kapitel 3.2) sehr gut wiedergegeben. Man kann also das Verhalten der Schichten mit Hilfe dieser Theorie gut vorhersagen.

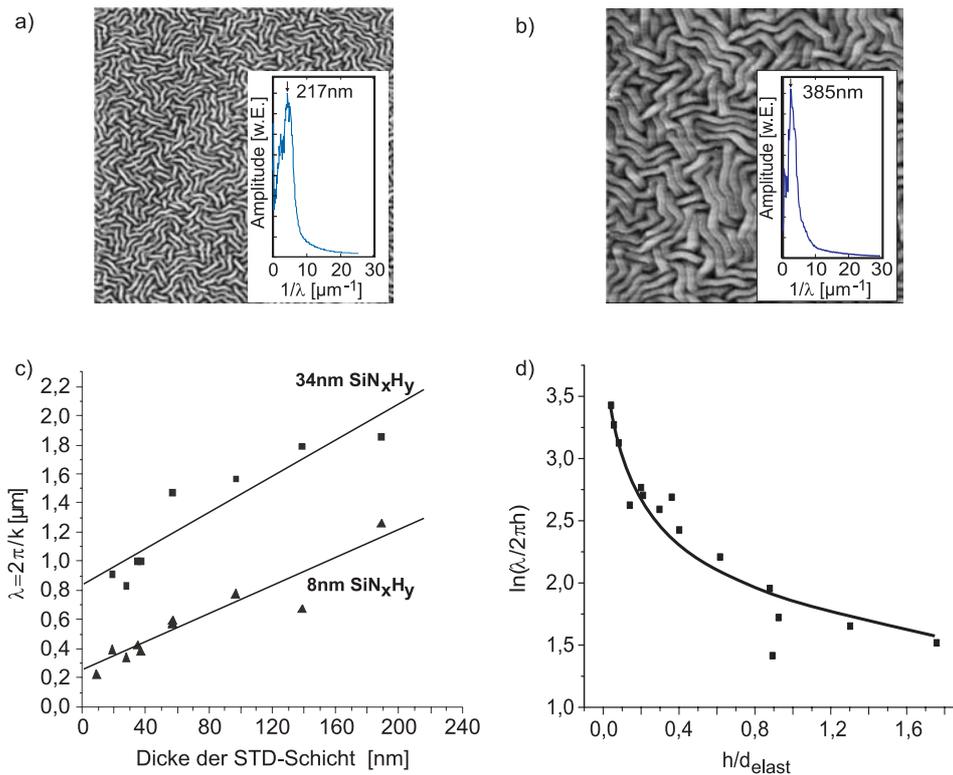


Abbildung 4.3: Abgebildet sind in a) und b) exemplarisch die RKM-Aufnahmen ($10 \times 10 \mu\text{m}^2$) zweier Schichtsysteme, bei denen die Dicke der STD-Schicht variierte wurde [a) 9 nm STD und b) 19 nm STD]. Die Dicke der Siliziumnitrid-Deckschicht beträgt in beiden Fällen etwa 8 nm. Die Graphen c) und d) zeigen eine Übersicht über die verschiedenen Meßreihen. In Graph c) ist die Periodizität der Strukturen als Funktion der Dicke der organischen Schicht aufgetragen, nachdem diese 60s lang auf 133°C erwärmt wurden. Graph d) zeigt eine Auftragung gemäß Gl. 3.53. Die Proben wurden hier jeweils drei Stunden bei 134°C getempert.

In der Literatur wird vielfach der Einfluß langreichweitiger Kräfte diskutiert, die eine direkte Wechselwirkung der Deckschicht mit dem Substrat erlauben. Diese Kräfte werden in der rein auf Verspannungen der Schichten untereinander beruhenden Theorie (vgl. Kapitel 3.2) nicht berücksichtigt. Ist der Einfluß dieser Kräfte auf die Strukturbildung groß, so sollte ihre Variation einen deutlichen Effekt auf die entstehenden Strukturen zeigen.

Bei Verwendung sehr dicker organischer Schichten sollten diese Kräfte wesentlich kleiner sein als im Fall dünner Schichten. In Abb. 4.3d) variiert die Dicke der organischen Schicht zwischen 9 nm und 190 nm. Da die Theorie aus Kapitel 3.2 jedoch beide Fälle gut beschreibt, scheint der Einfluß der langreichweitigen Kräfte auf die Strukturbildung im Vergleich zu dem der Verspannungen klein zu sein. Eine Quantifizierung dieser Größe steht noch aus. Ganz ausschalten ließe sich deren Einfluß bei Verwendung freistehender Membranen, die sich aber schwer herstellen und handhaben lassen.

Ein zusätzlich auf die Deckschicht aufgebracht Film, der bei der Glasübergangstemperatur der organischen Schicht selbst gut beweglich ist, müßte einen Einfluß auf die

Verspannung der ursprünglichen Deckschicht haben, sofern die Unterschiede in den thermischen Expansionskoeffizienten die Strukturbildung bestimmen. In diesem Fall wird die freie Oberfläche durch ein Material mit einem bestimmten thermischen Expansionskoeffizienten ersetzt. Aus diesem Grund ist ein drei-Schicht-System realisiert worden. Als dritte Schicht findet ein dünner STD-Film Verwendung, so daß sich folgende Schichtfolge auf dem Glassubstrat ergibt: 57 nm STD/34 nm Siliziumnitrid/40 nm STD. Auch dieses System wird wieder auf die Glasübergangstemperatur des STDs erhitzt. Die entstehenden periodischen Strukturen weisen aber keine Auffälligkeiten auf. Selbst die Periode liegt im Bereich derer, die sich ohne die zusätzlich zweite Deckschicht einstellt. Hieraus kann man schließen, daß der Einfluß der unterschiedlichen Expansionskoeffizienten bei der Bildung der Strukturen eine untergeordnete Rolle spielt.

4.2.2 Dickenabhängigkeit der Amplitude

Bei den bisher betrachteten Messungen zeigt sich auch eine bis jetzt nicht angesprochene Abhängigkeit der Amplitude der periodischen Strukturen von der Schichtdicke. Dieser Zusammenhang ist nicht überraschend, da zur Ausbildung der Topographie nur das in Form der beiden Filme abgeschiedene Material zur Verfügung steht. Zur Bestimmung des Zusammenhangs zwischen der Höhe der periodischen Strukturen und der Schichtdicke werden die Messungen mittels der in der Mikroskop-Software (Digital Instruments v 4.43r6) implementierten Option 'Roughness' im Hinblick auf ihre Rauigkeit hin ausgewertet. Sie ist ein Maß für die Amplitude der Strukturen. Bei der Rauigkeit R handelt es sich um

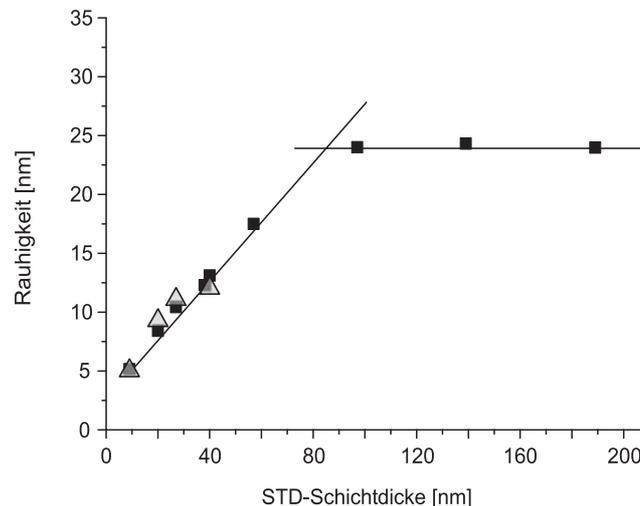


Abbildung 4.4: Aufgetragen ist die Rauigkeit als Funktion der STD-Schichtdicke. Es wird jeweils aus verschiedenen RKM-Messungen die gemittelte Rauigkeit gemäß Gl. 4.1 bestimmt. Die beiden Meßreihen unterscheiden sich in der Heizdauer der Proben (Quadrate: Meßreihe 1: 3 Stunden; Dreiecke: Meßreihe 2: 48 Stunden).

die Standardabweichung der Höhenwerte Z gemäß:

$$R_i = \sqrt{\frac{\sum(Z_i)^2}{N}}, \quad (4.1)$$

wobei Z_i den jeweiligen Höhenwert und N die Anzahl der Punkte im betrachteten Bereich bedeuten. Diese Größe ist als Funktion der STD-Schichtdicke in Abb. 4.4 dargestellt. Die Dicke der Siliziumnitrid-Schicht ist in allen Fällen konstant 8 nm, nur die STD-Schichtdicke wurde im Bereich zwischen 9 nm und 189 nm variiert. In der Abbildung sind die Ergebnisse zweier verschiedener Meßreihen wiedergegeben, die sich in den Heizdauern unterscheiden. Die Proben der Meßreihe 1 wurden 3 Stunden lang, die der Meßreihe 2 48 Stunden lang auf 133°C gehalten. Betrachtet man nun den Verlauf der Meßwerte in Abb. 4.4, so erkennt man, daß die Schichtsysteme ab einer gewissen Schichtdicke kein weiteres Anwachsen der Amplitude mehr zeigen. Dies ist ein Indiz dafür, daß sich ein energetisches Gleichgewicht einstellt und zwar zwischen der bei der Spannungsrelaxation frei werdenden und der zur Strukturbildung benötigten Energie. Diese Strukturbildung ist ja mit einem Materialtransport der organischen Moleküle verbunden. Ähnliche Beobachtungen sind auch von der sog. spinodalen Entmischung her bekannt (vgl. Kapitel 3.4.1). Weiter fällt auf, daß die Rauigkeiten der beiden Meßreihen sich praktisch nicht voneinander unterscheiden. Das ist darauf zurückzuführen, daß bei der Meßreihe 2 lediglich relativ dünne Schichten verwendet wurden. Die stabile Periode wird bei dünnen Schichten auf Grund kurzer Relaxationszeiten schnell erreicht.

4.3 Zeitliche Entwicklung der dominierenden Periode

Im Rahmen der theoretischen Untersuchung der zeitlichen Entwicklung der Strukturen in Kapitel 3.1 konnten verschiedene Zusammenhänge zwischen den die Strukturen beschreibenden Größen bestimmt werden. Die Umformung der Gl. 3.29 gemäß:

$$\varepsilon_0 = \frac{k_c^2 h^2}{-12(1 + \nu_{deck})} \quad (4.2)$$

gibt die funktionelle Abhängigkeit der kritischen Wellenzahl k_c von der Dehnung ε_0 (vgl. Anhang C) an. Es wird an dieser Stelle davon ausgegangen, daß ein funktionaler Zusammenhang zwischen k_c und k_{max} – der Wellenzahl der am schnellsten wachsenden Mode – ähnlich Gl. 3.71 besteht. Die in Kapitel 3.1.3 vorgestellte Theorie liefert nach Huang, et. al. folgenden Zusammenhang [85]:

$$k_c = \sqrt{3} k_{max} = \sqrt{3} \frac{2\pi}{\lambda_{max}}. \quad (4.3)$$

Auch hier werden wieder zwei Meßreihen betrachtet, für die Proben verwendet werden, bei denen jeweils die Dicke der organischen Schicht variiert wird. Die Proben verbleiben für 3 Stunden auf einer 134°C warmen Heizplatte, bevor sie weiter untersucht werden. Sie unterscheiden sich in der Dicke der Siliziumnitrid-Schicht. Die Ergebnisse dieser Messungen

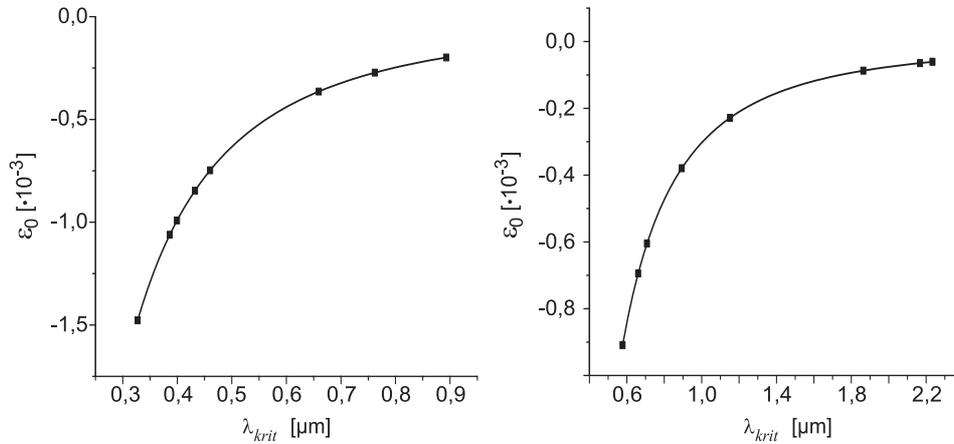


Abbildung 4.5: Dargestellt sind hier die Verzerrungen der Deckschichten gemäß Gl. 4.2 als Funktion der Periodizitäten der Strukturen. Hierbei werden für zwei verschiedene Deckschichtdicken die Dicke der organischen Schicht variiert. Die Schichtdicken ergibt sich ellipsometrisch zu 8 nm bzw. 35 nm. Die Poissonzahl wurde mit 0,33 angenommen.

sind in Abb. 4.5 dargestellt. Ellipsometrisch ergibt die Dicke der Siliziumnitrid-Schicht zu 8 nm (Meßreihe 1) bzw. 35 nm (Meßreihe 2). Gemäß Gl. C.8:

$$\sigma_0 = \frac{E \varepsilon_0}{1 - \nu}$$

und der Annahme, daß der Elastizitätsmodul der Deckschicht im Bereich von $\sim 10^{11} \text{ Nm}^{-2}$ liegt, kann man hier die Größenordnung der Spannung innerhalb des elastischen Films abschätzen. Sie beträgt in den untersuchten Systemen abhängig von der Deckschichtdicke und der kritischen Wellenzahl etwa $\sim 10^7 - 10^8 \text{ Nm}^{-2}$.

Abbildung 4.6 zeigt eine Möglichkeit direkt die Ausbildung verschiedener Moden während des Heizprozesses zu beobachten. Diese Messung wurde von Herrn Dr. Th. Fuhrmann durchgeführt. Im linken Teil der Abbildung ist der Versuchsaufbau schematisch skizziert. Die Probe, bestehend aus einer 245 nm dicken STD-Schicht auf einem Glassubstrat und einer 32 nm Siliziumnitrid-Deckschicht, befindet sich auf einem Heiztisch (Linkam THMS 600), der eine Bohrung in der Mitte aufweist. Durch diese wird ein Laser (Siemens LGK 7632, HeNe-Laser @ 632,8 nm) über eine Blende ($\varnothing 0,2 \text{ mm}$) auf die Probe gerichtet. Der Heiztisch wird auf die Glasübergangstemperatur des organischen Materials von 133°C erwärmt. An den sich bildenden Strukturen wird das Laserlicht gebeugt. Bei diesem Beugungsbild handelt es sich um eine Fouriertransformation der jeweiligen Strukturen. Mittels einer CCD-Zeile (SONY ILX 511, Ocean Optics S2000 driver) wird nun in gewissen Zeitintervallen ein Ausschnitt des Beugungsbilds von der Mitte radial nach außen detektiert. Das ist ausreichend, solange die Strukturen keine Vorzugsrichtung aufweisen, also zufällig ausgerichtet sind, da die Fouriertransformierte dann aus konzentrischen Kreisen besteht. Nach erfolgter Kalibrierung des Systems kann hieraus die Periodizität der Strukturen direkt bestimmt werden.

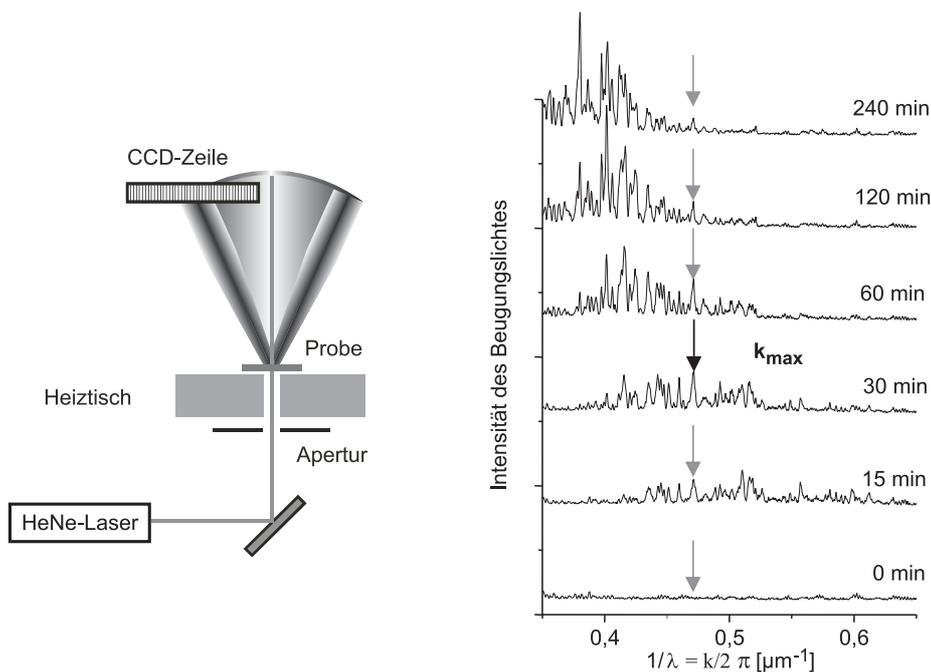


Abbildung 4.6: Zeitliche Untersuchung der spektralen Modenverteilung während des Heizprozesses [119]. Aufgetragen ist die Intensität des Beugungslichtes als Funktion der Wellenzahl. Links ist schematisch der Versuchsaufbau skizziert.

Das Ergebnis dieser Messungen ist auf der rechten Seite in Abb. 4.6 dargestellt. Hier ist die Intensität des Beugungslichtes als Funktion der reziproken Wellenlänge für verschiedene Zeitpunkte angegeben. Man erkennt, daß sich zu Beginn kleinere Strukturen bilden, diese wachsen an und werden dann von größeren überschrieben. Der Pfeil greift exemplarisch eine solche Mode ($0.471 \mu\text{m}^{-1}$) heraus. Sie erreicht ihr Maximum nach etwa 32 min und wird dann von größeren Strukturen überschrieben. Dieser Versuch zeigt, daß sich auch durch Variation der Heizdauer Strukturen mit einer bestimmten Periode realisieren lassen. Diese können dann z.B. direkt oder auch als 'Stempel' (vgl. 5.1) genutzt werden, um periodische Strukturen auf andere Systeme zu übertragen. Im nun folgenden Kapitel werden u.a. experimentelle Verfahren vorgestellt, die es erlauben, Strukturen auf andere Systeme zu übertragen.

Kapitel 5

Anordnung periodischer Strukturen

Im vorangegangenen Kapitel wurde gezeigt, daß es verschiedene Möglichkeiten gibt, die Periodizität in Doppelschichtsystemen gezielt einzustellen. Bei den dort vorgestellten Meßreihen sind die entstehenden periodischen Strukturen statistisch ausgerichtet. Zur gezielten Strukturierung von Proben ist es aber unerlässlich, daneben auch die Ausrichtung der periodischen Strukturen zu kontrollieren.

Im folgenden Abschnitt werden zunächst verschiedene in der Literatur beschriebene Verfahren zur Realisierung von Mikrostrukturen in organischen Materialien diskutiert. In der Regel sind diese Verfahren recht komplex. Eine Vereinfachung läßt sich erzielen, wenn man die in Kapitel 3.3 gemachten theoretischen Überlegungen zur gezielten Ausrichtung der periodischen Strukturen in den bisher betrachteten Doppelschichtsystemen umsetzt. Die experimentelle Verwirklichung dieser Überlegungen wird im zweiten Teil dieses Kapitels vorgestellt.

5.1 Verfahren zur Strukturierung

Es existiert eine Vielzahl von Verfahren zur Realisierung von Mikro- und Nanostrukturen in verschiedenen Materialsystemen. Die meisten Verfahren gehen auf Standard-Lithographie-Techniken zurück, wie sie in der Halbleitertechnik eingesetzt werden [121]. Einige Verfahren, die zur Realisierung insbesondere von periodischen Strukturen in organischen Systemen entwickelt wurden, sollen hier kurz angesprochen werden. Eine hierüber hinausgehende umfassende Übersicht über gängige Verfahren der Strukturierung von organischen Materialien und den damit erzielbaren minimalen Strukturgrößen bietet außerdem Xia, et.al. [122]. Unter anderem finden folgende Techniken Verwendung:

1. Photolithographie
2. Holographie
3. (Selektives) naßchemisches Ätzen
4. Drucken mittels Tintenstrahldrucker

5. Prägeprozesse
6. Stempeltechniken (Oberbegriff: 'Soft lithography': microcontact printing, nanoimprint lithography, etc.)
7. LIMIT: Implantieren organischer Moleküle mittels Laserpulsen [123] (engl.: laser induced molecular implantation).

Bei den Punkten 1. bis 3. handelt es sich um Standardverfahren, wie sie in der Halbleitertechnik eingesetzt werden, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll. Das Implantieren von organischen Molekülen mit gepulsten Lasern [123] ist eine interessante Methode, wird aber im Bereich der industriellen Fertigung von OLEDs auf Grund des hohen technischen und zeitlichen Aufwands keine wichtige Rolle spielen. Für eine reproduzierbare Fertigung mit begrenztem technischen Aufwand, wie sie auch für die industrielle Fertigung wichtig ist, kommen im Prinzip die Methoden 4–6 in Frage.

Das Aufbringen geeigneter organischer Moleküle kann z.B. mittels eines Tintenstrahldruckers erfolgen. Auf sehr einfache Weise lassen sich somit beliebige Strukturen auf großen Flächen herstellen. Die Auflösung ist hierbei auf etwa $20\ \mu\text{m}$ begrenzt [124], was jedoch für eine Vielzahl von Anwendungen ausreicht. Diese Methode ist somit insbesondere zur seriellen Herstellung organischer Strukturen für Produkte im Niedrigpreis-Segment von Interesse.

Die unter Punkt 5. und 6. aufgeführten Prozesse haben im Vergleich zu den Methoden 1 bis 3 den Vorteil, daß Strukturen direkt in das organische Material übertragen werden können und nicht in ein festes Substrat, wie z.B. Silizium oder Glas. Somit bleibt die mechanische Flexibilität dieser Materialien erhalten und es lassen sich flexible Bauteile realisieren. Diese Methoden beruhen im Prinzip auf der Herstellung einer Vorlage (engl.: Master), welche zur Abformung genutzt wird. Es ist hier zu beachten, daß bei der Herstellung der Vorlagen in der Regel wieder auf Prozesse der Halbleitertechnologie (Punkt 1 bis 3) zurückgegriffen wird.

Bei den *Prägeprozessen* nutzt man häufig Metallstempel, die auf ein PET-Substrat (PET: Polyäthylenterephthalat) gepreßt werden und dieses entsprechend verformen. Die Fixierung der Strukturen im PET erfolgt mittels eines Bestrahlungsprozesses unter UV-Licht [50, 53]. Mit dieser Technik lassen sich Strukturen mit einer Periodizität von minimal 200 nm realisieren [43]. Man erhält auf diese Weise flexible strukturierte Substrate auf die dann in weiteren Schritten die entsprechenden organischen Materialien durch Aufschleudern aus Lösung oder durch Aufdampfen aufgebracht werden können.

Bei den Stempeltechniken der '*Soft lithography*' werden von diesen Vorlagen Replika aus Polymeren angefertigt (vgl. Abb. 5.1 a)). Hierbei ist vor allem die Verwendung von PDMS (**P**oly**d**imethylsiloxan) einem flexiblen Synthesekautschuk üblich [125, 126, 127]. Das Prinzip dieser Technik beruht darauf, daß der zuvor mit einer Monolage 'Tinte' beschichtete Polymer-Stempel in Kontakt mit der Probe gebracht wird und hierbei die Strukturen in Form einer Maske auf die Oberfläche übertragen werden. Mit Hilfe dieser Maske lassen sich dann z.B. durch selektives Ätzen des Substrats die Strukturen erzeugen. Die Realisierung von Strukturgrößen bis hinunter zu etwa 30 nm ist mit dieser Technik bereits gezeigt worden [126]. Die Wahl der entsprechenden 'Tinte' ist von den chemischen Eigenschaften der jeweiligen Proben-Oberfläche abhängig. Einzelheiten hierzu finden sich in den angegebenen Zitaten.

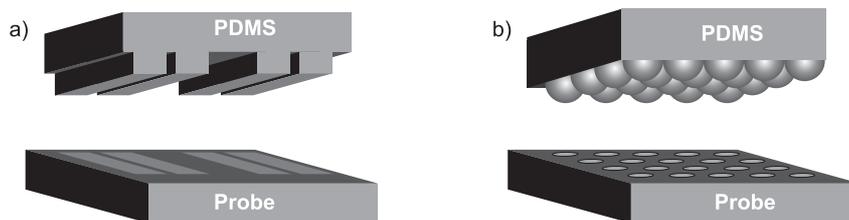


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung zweier Stempel, wie sie in der 'Soft-Lithography' verwendet werden. Bei b) ist die periodische Struktur durch eine selbstordnende Monolage aus Polystyrol-Kugeln gegeben.

Die Schritte der Soft-Lithography lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Herstellung der Vorlage, in der Regel mit Standardmethoden der Halbleitertechnologie.
2. Abformen dieser Vorlage mit einem geeigneten Polymer, das als Stempel dient.
3. Beschichten dieses Stempels mit molekularer 'Tinte'.
4. Positionierung des Stempels auf der Probe und Übertragung der Strukturen durch Reaktion der molekularen 'Tinte' mit der Oberfläche.
5. Zur Realisierung großflächiger Strukturen: Wiederholung der Schritte 3 und 4.
6. Bearbeitung der Probe z.B. mittels selektiven Ätzens.

Eine Abwandlung dieser Technik nutzt zur Realisierung von Gitterstrukturen die sich beim Kontakt zwischen Stempel und Probe ausbildenden Mikro-Kanäle. Mit Hilfe von Kapillarkräften lassen sich diese mit entsprechenden flüssigen organischen Substanzen füllen, die dann aushärten. Nach Entfernung des Stempels bleiben Strukturen mit einem hohen Aspektverhältnis zurück [126]. Dieser Prozeß wird als MIMIC (engl.: **micromolding in capillaries**) bezeichnet. Eine andere Methode nutzt Polystyrol-Kugeln, die sich selbständig in Form einer Monolage periodisch auf einem Siliziumsubstrat anordnen. Durch Aufbringen von PDMS können nun zwei Arten von Stempeln erhalten werden, und zwar einmal mit den Kugeln als Stempel im PDMS-Substrat (vgl. Abb. 5.1b)), zum zweiten dem Negativ hiervon nach Entfernung der Kugeln von der PDMS-Oberfläche [125]. Daneben existiert noch eine Vielzahl anderer Techniken, wobei es sich zum Teil nur um leichte Modifikationen der bereits vorgestellten handelt [128, 129, 130, 131].

Ein Vorteil der Verwendung des mechanisch flexiblen Stempelmaterials besteht darin, daß es sich auch rauhen Oberflächen anpassen kann. So können Rauigkeiten von bis zu $1\ \mu\text{m}$ ausgeglichen werden [124]. Natürlich kann diese Flexibilität durch Verzerrung des Stempels auch zu ungewollten Abbildungsfehlern führen. Das Polymer, das als Stempel dient, muß dementsprechend wichtige Voraussetzungen erfüllen. Es sollte gummielastisches Verhalten zeigen, so daß es auch nach starker Belastung wieder zurück in seine ursprüngliche Form gehen kann. Desweiteren ist ein geringer Elastizitätsmodul und eine gewisse Festigkeit von Nöten, um lokale Überbelastungen und Fehler durch Risse auf Grund von

Sprödigkeit zu vermeiden. Nicht zuletzt muß die Adhäsion zwischen Stempel und Probe gering genug sein, um ein leichtes, zerstörungsfreies Ablösen des Stempels vom Substrat zu erlauben. Zur Verbesserung der Stabilität ist in einigen Fällen die Rückseite dieser PDMS-Stempel mit einer dünnen Metallschicht oder einem Glasblättchen versehen. Es gibt auch Ansätze diese Stempel als Dreischichtsystem auszuführen und zwischen einem massiven Träger und einem festen Polymer, das die Struktur trägt, eine weiche Zwischenschicht aufzubringen [124].

Es existiert somit eine Vielzahl von Verfahren, die es erlauben, Strukturen in organische Materialien zu übertragen. Alle diese Verfahren sind, wie gezeigt, relativ aufwendig. Eine Vereinfachung der technischen Prozesse zur Realisierung periodischer Strukturen läßt sich durch Ausnutzung der Spannungsverteilung in den Doppelschichtsystemen erzielen. Die experimentelle Umsetzung dieser theoretischen Vorhersagen (vgl. Kapitel 3) wird im folgenden Kapitel beschrieben.

5.2 Verwendung vorstrukturierter Substrate

In Kapitel 3.3 wurde bereits erwähnt, daß sich die entstehenden Strukturen im Schichtsystem an Grenzflächen bzw. Störungen im System ausrichten. Das ist auf eine starke Anisotropie des Spannungstensors zurückzuführen, die dafür sorgt, daß die Komponente der Spannung parallel zur Störung diejenige senkrecht dazu übertrifft. Aus diesem Grund folgt eine Ausrichtung der Strukturen senkrecht zu diesen Störungen. Es liegt also nahe, diesen Effekt durch aufgebraachte 'Störungen' gezielt zu nutzen. Im Rahmen dieser Arbeit fanden hierfür verschiedene Chromstrukturen auf einem Glassubstrat Verwendung. Abbildung 5.2 zeigt schematisch einen Schnitt durch ein derartiges Schichtsystem, das für die folgenden Studien genutzt wird.

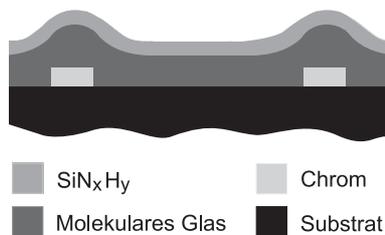


Abbildung 5.2: Schematischer Aufbau des Schichtsystems auf einer vorstrukturierten Probe.

Es folgt ein kurzer Überblick über den Herstellungsprozeß. Auf ein mit Chrom beschichtetes Glassubstrat wurde eine Lackschicht aufgebracht und die Strukturen mittels Elektronenstrahl-Lithographie direkt in den Lack übertragen. Nach einem Entwicklungs- und Ätzschritt standen die in Abb. 5.3 a) gezeigten Strukturen für die sich anschließenden Versuche zur Verfügung. Die Dicke der Chromstrukturen beträgt 70 nm. Auf diese wurden 96 nm STD und 35 nm Siliziumnitrid mit den am Anfang dieses Kapitels erläuterten Methoden aufgebracht. Auch diese Proben werden wieder thermisch behandelt und zwar 60s bei 131°C. Im unteren Teil der Abb. 5.3 werden nun vier verschiedene interessante Geometrien mit Hilfe eines optischen Mikroskops in Transmission näher betrachtet. Die Chromstrukturen erscheinen hier schwarz. Das Kreuz in Abbildung b) zeigt, daß konkave Strukturen die gezielte Ausbildung der Modulationen unterdrücken. Besonders bei

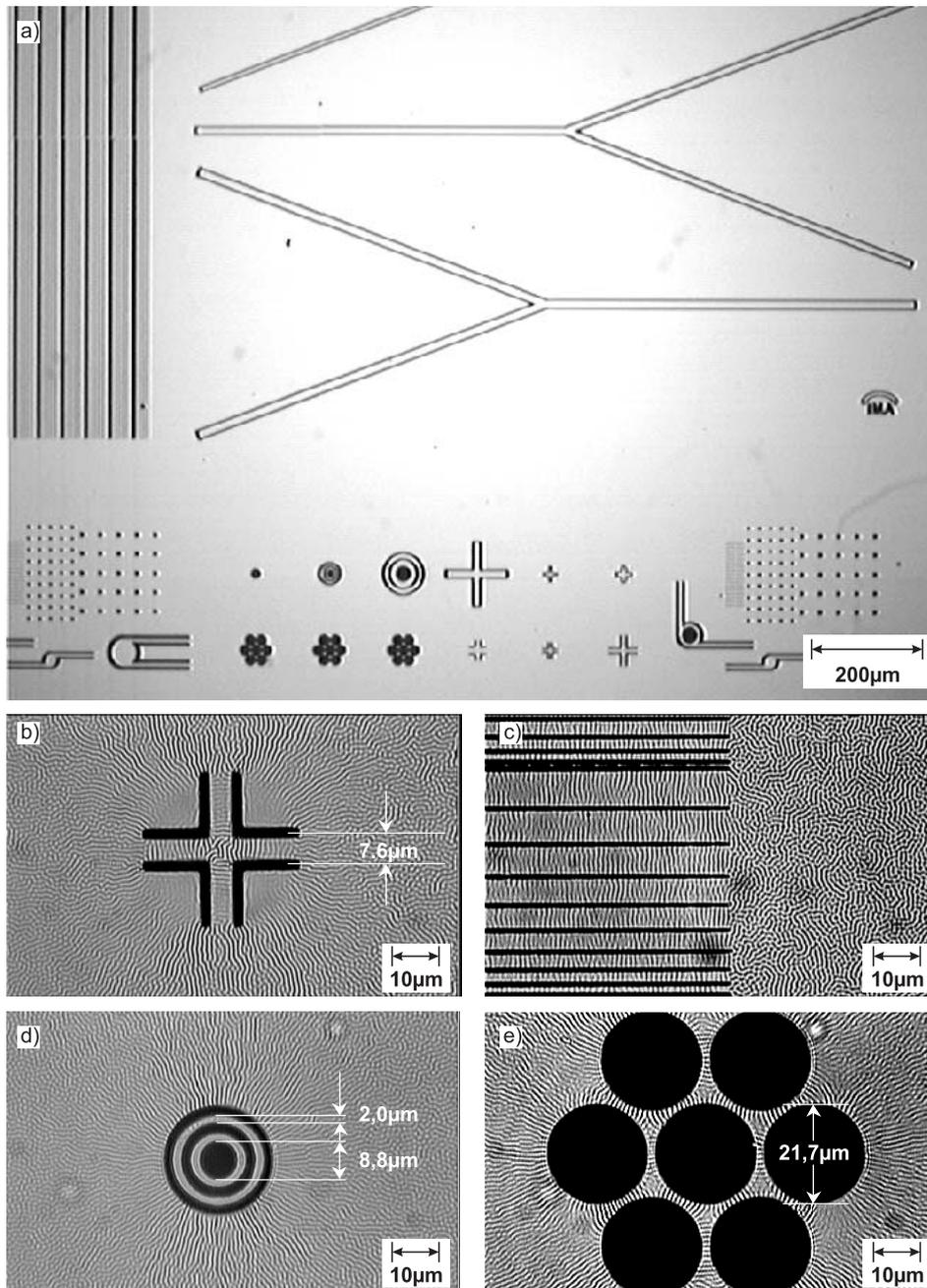


Abbildung 5.3: Bild a): Übersicht über die verschiedenen Chromstrukturen (hier dunkel) auf einem Glassubstrat, die zur Ausrichtung der periodischen Strukturen führen. Die optischen Transmissionsaufnahmen b) – e) zeigen verschiedene Strukturen nach erfolgtem Heizprozess in der Vergrößerung.

den parallelen Linien mit variierenden Abständen, wie sie in Bild c) zu sehen sind, wird der Wechsel zwischen den ausgerichteten Bereichen zwischen den Chromkanten und den willkürlich ausgerichteten Bereichen im rechten Bildteil deutlich sichtbar. Ferner bestätigt

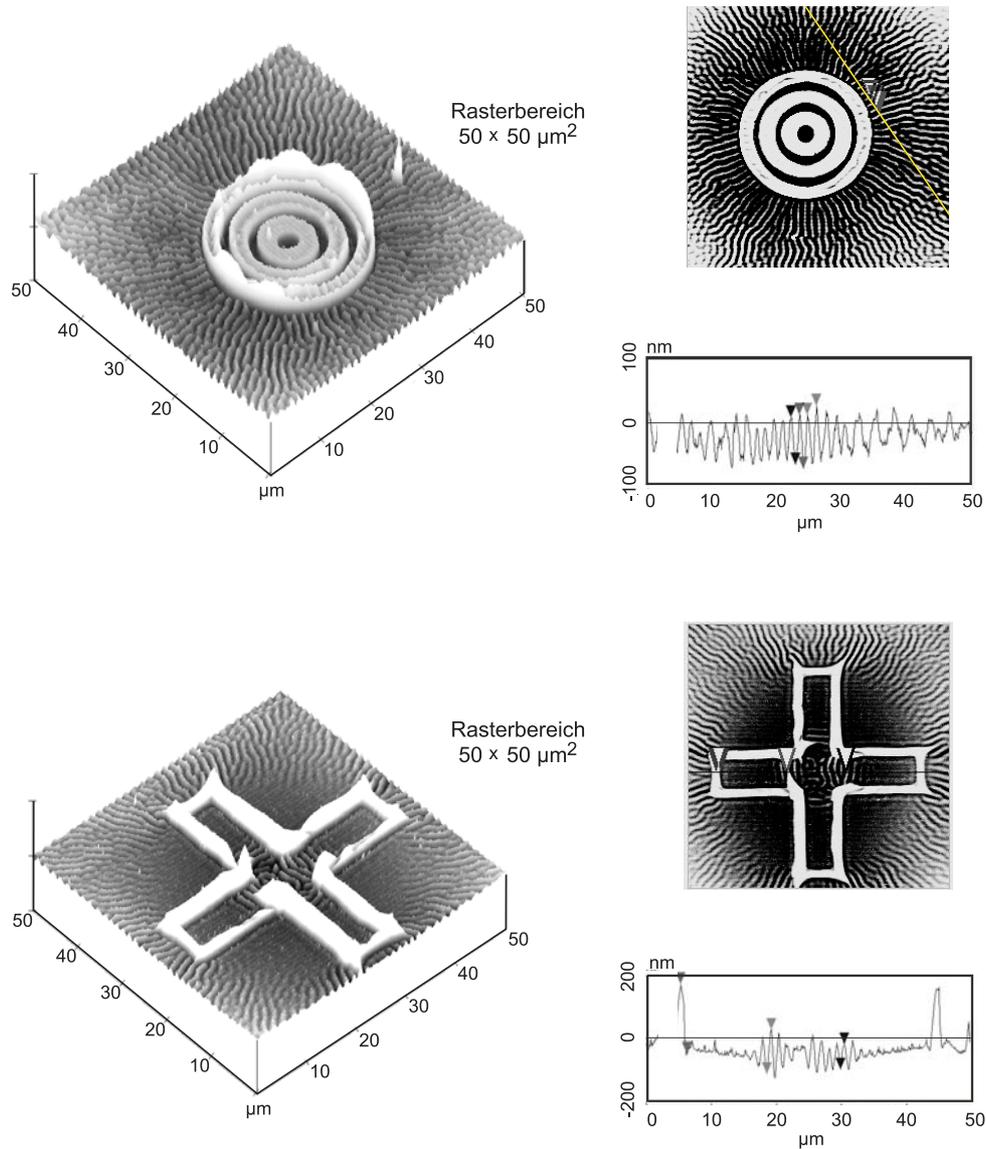


Abbildung 5.4: Untersuchungen mit dem RKM an zwei ausgewählten Chromstrukturen.

dieses Bild, daß eine Ausrichtung der periodischen Modulationen über größere Probenbereiche möglich ist. Das ist eine Grundvoraussetzung für die Realisierung optischer Bauelemente, wie z.B. von Gittern. Auch bei den konzentrischen Kreisen in Bild d) stehen die sich spontan bildenden Modulationen der Oberfläche senkrecht auf den Chromkanten. Strukturen wie diese sind ein erster Schritt hin zu Resonatorstrukturen für 'organische' Laser, wie sie in Kapitel 1.2.2 vorgestellt wurden. Auch bei den in Bild e) abgebildeten Chromscheiben stehen die Strukturen senkrecht auf den Chromkanten. Ein Bild, das daher stark an Feldlinienbilder der Elektrostatik erinnert.

Die Untersuchungen solcher Strukturen mit dem Raster-Kraft-Mikroskop zeigen auch in diesen Fällen sehr eindrucksvoll eine starke Modulation der Oberfläche. Das ist in Abb. 5.4 ersichtlich. So beträgt sie im Fall der konzentrischen Kreise 72–82 nm und im

Fall des Kreuzes 78 nm.

Das technische Potential dieser periodischen Strukturen ist aus den im vorangegangenen Kapitel vorgestellten Messungen ersichtlich. Insbesondere die Kombination aus fluoreszierenden organischen Materialien mit anorganischen Substanzen ist von steigendem Interesse insbesondere im Bereich der organischen Leuchtdioden bzw. Displays. So berichtet das *Physik Journal* [132] von ersten Monitoren, die Dünnschicht-Transistoren aus amorphem Silizium, wie man sie für herkömmliche LCD-Bildschirme nutzt, in Verbindung mit organischen Materialien als Ersatz für Flüssigkristalle verwenden. Vor allem die Realisierung erster Gitterkoppler ist durch die Möglichkeit der gezielten Ausrichtung der periodischen Strukturen in greifbare Nähe gerückt.

Ein weiterer Anwendungsbereich dieser Substanzen eröffnet sich im Bereich der optischen Raster-Nahfeld-Mikroskopie. Hier besteht ein starkes Interesse an aktiven Sensoren, also Sonden mit integrierter Lichtquelle. Eine Möglichkeit diesen Sensortyp zu realisieren, ist die Entwicklung von Fluoreszenzsensoren, die in einem ersten Schritt optisch angeregt werden. Sie werden im Folgenden als *passive Fluoreszenzsensoren* bezeichnet. Einen Einblick in die Problematik der optischen Raster-Nahfeld-Mikroskopie liefert das folgende Kapitel. Das Konzept eines Nahfeld-Sensors auf der Basis der bisher untersuchten Schichtsysteme wird im daran anschließenden Kapitel vorgestellt.

Kapitel 6

Optische Raster-Nahfeld-Mikroskopie

Im Bereich der Oberflächenanalyse stößt die herkömmliche optische (*Fernfeld-*) Mikroskopie¹ ab Strukturgrößen, die etwa im Bereich der halben Wellenlänge des verwendeten Lichtes liegen, an ihre Auflösungsgrenze. Beugungseffekte begrenzen hier die Auflösung des optischen Systems. Diese Beugungsbegrenzung formuliert das sog. *Rayleigh-Kriterium* [134]:

„Zwei Punkte können durch ein optisches Abbildungssystem aufgelöst werden, wenn das Maximum nullter Ordnung der Beugungsfigur des einen Punktes, auf das erste Minimum der des anderen Punktes fällt.“

Somit ist also eine *natürliche* untere Begrenzung für das optische Auflösungsvermögen gegeben, das mit Mitteln der klassischen Mikroskopie im wesentlichen nicht weiter erhöht werden kann.

Der Idee von Synge aus dem Jahr 1928 folgend [135], entfällt diese Begrenzung jedoch, wenn die Probe durch eine Apertur, die deutlich kleiner als die verwendete Wellenlänge ist und sich in unmittelbarer Nähe zu dieser befindet, beleuchtet wird. Das Licht, das durch die Apertur tritt, ist in Ausbreitungsrichtung exponentiell gedämpft. Man spricht in diesem Zusammenhang von *evaneszenten Wellen*. In erster Näherung ist das Auflösungsvermögen dann durch die Größe der Apertur gegeben. Diese Überlegungen bilden den Ausgangspunkt zur Entwicklung der optischen Nahfeld-Mikroskopie. Die Probleme, die mit diesem Konzept verbunden sind und eine Ausnutzung dieses Effektes bis Anfang der achtziger Jahre verhinderten, sind technologischer Natur. Sie wurden zum Teil im Rahmen der Entwicklung der Raster-Tunnel- und der Raster-Kraft-Mikroskopie gelöst [136, 137]. Hierzu gehörte unter anderem die Entwicklung von technologischen Prozessen, die eine kontrollierte Realisierung von Aperturen mit Dimensionen deutlich unterhalb der halben Wellenlänge erlaubten und zwar am Ende eines sich verjüngenden Wellenleiters. Die Ausbildung einer Spitze ist unerlässlich zur gleichzeitigen Abbildung der Topographie der Probe. Diese Topographie-Informationen wiederum werden zur Interpretation der optischen Daten benötigt. In Anlehnung an die in der englischsprachigen Literatur üblichen Bezeichnungen wird im Folgenden anstelle von Verjüngung von *Taper* die Rede sein. Als

¹Auf den Begriff des Fern- bzw. Nahfeldes wird hier nicht gesondert eingegangen. Näheres hierzu z.B. in [44, 133].

Folge der bereits angesprochenen exponentiellen Dämpfung des Lichtes beobachtet man eine starke Abhängigkeit des optischen Signals vom Sonden-Poben Abstand. Daher ist eine sehr empfindliche Abstandskontrolle unerlässlich, denn nur sie eröffnet die Möglichkeit, die gewonnenen Daten zu interpretieren. Ein Problem für das im Rahmen anderer Raster-Sonden-Verfahren verschiedene Lösungen entwickelt wurden. So kann man je nach Meßmodus den Sensor z.B. in konstantem Abstand, also der Topographie der Probe folgend, über diese führen.

An dieser Stelle sollen nun einige ausgewählte für die weitere Diskussion relevante Sensor-Konzepte vorgestellt werden. Deren Vor- und Nachteile werden näher beleuchtet. Auf diese Weise wird die Notwendigkeit weiterer Entwicklungen auf diesem Gebiet motiviert. Hierzu bietet sich die gezielte Ausnutzung der Eigenschaften der in den vorangegangenen Kapiteln vorgestellten organisch/anorganischen Mehrschichtsysteme an.

6.1 Sensoren der optischen Raster-Nahfeld-Mikroskopie

Der bis heute am weitesten verbreitete Sensortyp, der insbesondere auch bei den ersten optischen Raster-Nahfeld-Mikroskopen eingesetzt wurde, basiert auf thermisch gezogenen Glasfasern, die zur Definition der Apertur mit einem Metall bedampft werden [138, 139]. In der Regel handelt es sich hierbei um Aluminium, welches eine geringe Eindringtiefe der EM-Wellen im verwendeten Energiebereich in das Material aufweist, darüber hinaus gut verarbeitbar ist und stabile Schichten auf Siliziumdioxid bildet. Die Nachteile dieses Sensortyps bestehen unter anderem in ihrer hohen Fragilität und der fehlenden Reproduzierbarkeit ihrer Eigenschaften auf Grund des Herstellungsprozesses (Einzelprozeß). Mikromechanisch hergestellte Sensoren, basierend auf dem Cantileverprinzip² der Raster-Sonden-Mikroskopie, können dagegen in großer Stückzahl mit annähernd gleichen Eigenschaften parallel produziert werden [140, 141]. Zur Abstandskontrolle wird bei diesem Sensortyp auf Konzepte, wie etwa kapazitive oder das Lichtzeiger-Verfahren, zurückgegriffen, die im Laufe der Jahre im Bereich der Raster-Sonden-Mikroskopie entwickelt und perfektioniert wurden. Eine Übersicht liefert z.B. [142]. Darüber hinaus sind die Cantilever-Sonden mechanisch sehr stabil. Einen umfassenden Überblick über diesen Sensortyp für den Einsatz in der optischen Raster-Nahfeld-Mikroskopie liefert u.a. Oesterschulze [143].

Ganz allgemein findet eine Einteilung der Sonden in *passive* und *aktive* Sonden statt. Es existieren eine Vielzahl von Konzepten zur Realisierung von Sensoren in beiden Bereichen. Unter passiven Sensoren versteht man in der Regel Sonden, die lediglich als Blende wirken. Das heißt, die entweder lokal begrenzt Licht detektieren oder durch die ein lateral begrenzter Bereich einer Probe beleuchtet wird. Auf diese Konzepte möchte ich im einzelnen nicht näher eingehen und auf die einschlägige Literatur verweisen (z.B. [144]). Vielmehr sollen kurz die entscheidenden Probleme, die bei der Verwendung passiver Sensoren auftreten, angesprochen werden. Das Ziel aller technologischen Konzepte zur Entwicklung effektiver passiver Nahfeld-Sensoren ist vor allem eine hohe transmittierte Leistung durch den Sensor bei gleichzeitiger Verwendung möglichst kleiner Aperturen. Auf diese Weise läßt

²Hierunter versteht man einen einseitig eingespannten Biegebalken, der in der Regel zeilenweise über eine Probe geführt wird. An ihm befindet sich eine Spitze, die mit der Probe wechselwirkt. Verbiegungen des Cantilevers geben Aufschluß über die Topographie der Probe.

sich eine hohe Auflösung erreichen. Eine Möglichkeit besteht in der Realisierung sog. *Koaxialsonden*, die nicht mehr dem sog. *Cut-Off* unterliegen, deren Herstellung jedoch einen erheblichen technischen Aufwand erfordert [145]. Eine Beschreibung des Aufbaus eines solchen Sensors und seine theoretische Charakterisierung finden sich z.B. in [146].

6.1.1 Passive Sensoren

Allen passiven Sonden ist gemein, daß sie auf Grund des oben angesprochenen Zusammenhangs zwischen Auflösung und Größe der Apertur Bereiche aufweisen, deren Dimensionen kleiner als die halbe Wellenlänge des verwendeten Lichtes sind. In diesen Bereichen existieren nur noch evaneszente Wellen, die, sofern sie die Apertur erreichen, mit der Probe wechselwirken und das Meßsignal generieren. Das führt zu einer dramatischen Reduzierung der transmittierten Leistung. Im Fall der in dieser Arbeit verwendeten Sensoren, liegt sie im Bereich von $10^{-5} - 10^{-6}$ der eingekoppelten Leistung. Hinzu kommt, daß bei Cantileversonden in der Regel ein hoher apparativer Aufwand darin besteht, das Licht in die Sonde einzukoppeln. Die dazu nötigen Optiken führen darüber hinaus zu Streulicht, also Licht, das nicht durch den Sensor tritt, aber dennoch den Detektor erreicht. Schon geringe Fernfeldanteile tragen aber auf Grund des geringen transmittierten Meßsignals zu einer erheblichen Verschlechterung des Signal-Rausch-Verhältnisses und damit verbunden der maximal erzielbaren Auflösung bei. Es stellt sich demnach die Frage, auf welche Weise sich die Transmission eines solchen Sensors erhöhen bzw. die Fernfeldanteile im Meßsignal verringern lassen. Die folgenden theoretischen Überlegungen sollen diese Frage klären und dazu dienen, den Begriff des sog. *Cut-Offs* und der damit verbundenen Dämpfung des Lichtes zu erläutern.

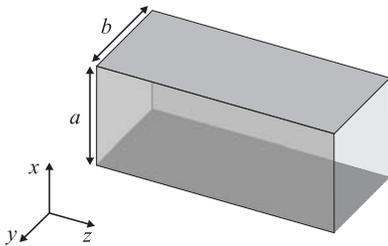


Abbildung 6.1: Modell eines Rechteckhohlleiters. a und b kennzeichnen seine Querschnittsfläche.

In erster Näherung betrachten wir den Sensor als einen homogenen Rechteckhohlleiter (vgl. Abb. 6.1), d.h. auf die Betrachtung eines getapertern Systems wird zunächst verzichtet. Die entsprechenden physikalischen Zusammenhänge werden am Modell eines homogenen Rechteckhohlleiters diskutiert. Dieser habe eine Querschnittsfläche $a \cdot b$. Die transversalen Raumfrequenzen ergeben sich somit allgemein zu [147]:

$$\begin{aligned} k_x^m &= m \frac{\pi}{a} & \text{mit} & \quad m = 1, 2, 3, \dots \\ k_y^n &= n \frac{\pi}{b} & \text{mit} & \quad n = 1, 2, 3, \dots \end{aligned} \quad (6.1)$$

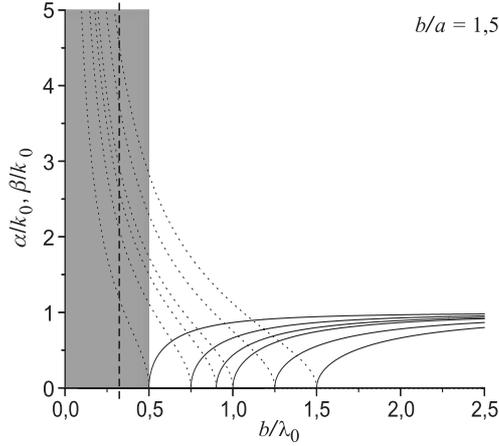


Abbildung 6.2: Spektrale Verteilung der ersten sechs Moden eines homogenen Rechteckhohlleiters nach Gleichung 6.2. Aufgetragen ist jeweils der normierte Phasen- (α) bzw. der Dämpfungsterm (β) als Funktion der auf die Wellenlänge normierten lateralen Ausdehnung b des Hohlleiters. Moden von links nach rechts: TE_{01} , TE_{10} , TE_{11} (bzw. TM_{11}), TE_{02} , TE_{12} (bzw. TM_{01}), TE_{20} . Die gestrichelte Vertikale gibt die Verschiebung des Cut-Offs bei Füllung des Hohlleiters mit dem organischen Material SP6 an.

Mit $\epsilon_k k_0^2 = (k_x^m)^2 + (k_y^n)^2 + (k_z^{m,n})^2$ erhält man hieraus die Komponente des Wellenzahlvektors in z-Richtung:

$$k_z^{m,n}(k_0) = \sqrt{\epsilon_k k_0^2 - (k_c^{m,n})^2} \quad (6.2)$$

mit der sog. Cut-Off Wellenzahl $k_c^{m,n}$:

$$k_c^{m,n} = \sqrt{\left(\frac{m\pi}{a}\right)^2 + \left(\frac{n\pi}{b}\right)^2} \quad (6.3)$$

und der Dielektrizitätszahl ϵ_k des Mediums im Hohlleiter. Bei $k_z^{m,n}$ handelt es sich demnach um eine Größe, die, sobald $\epsilon_k k_0^2 < (k_c^{m,n})^2$ (vgl. Gl. 6.2) gilt, imaginär wird. Somit ist es möglich gemäß:

$$k_z = \beta + i\alpha \quad (6.4)$$

k_z als Summe aus einem Phasenterm β und einem Dämpfungsterm α aufzufassen. Abbildung 6.2 zeigt die spektrale Verteilung der Grundmoden. Die Akronyme TE und TM stehen hier für *transversal elektrisch* und *transversal magnetisch*. Das Seitenverhältnis des Hohlleiters ist in diesem Beispiel konstant ($b/a = 1,5$), die Wände ideal leitfähig und die Dielektrizitätszahl ϵ_k im Inneren 1. Man erkennt hier, daß die Wellenzahl $k_z^{0,1}$ (TE_{01} -Mode) für Dimensionen des Hohlleiters, die kleiner als die halbe Wellenlänge sind, imaginär wird. Ganz allgemein gilt für die jeweilige Mode, daß sie solange ihr Phasenterm $\beta > 0$ ist, ausbreitungsfähig bleibt. Anderenfalls ist sie evaneszent. Dementsprechend versteht man unter der Cut-Off Wellenzahl die Wellenzahl, unterhalb derer (bei gegebenen Dimensionen des Hohlleiters) keine ausbreitungsfähigen Moden mehr existieren³. Dieser Bereich ist in Abb. 6.2 grau unterlegt. Durch entsprechende Wahl der Dimensionen des Wellenleiters kann man auf diese Weise die Ausbreitung höher indizierter Moden unterdrücken und auch die Polarisation einer transmittierten Mode kontrollieren. Für SNOM-Sensoren auf Siliziumbasis konnte das von Werner et. al. gezeigt werden [148].

Gleichung 6.2 weist aber auch einen Weg, die Transmission durch einen solchen Sensor zu erhöhen. Durch Einbringen eines Materials mit hohem Brechungsindex bzw. hoher

³Analog hierzu lassen sich auch die Cut-Off Frequenz oder Cut-Off Dimensionen des Wellenleiters definieren.

Dielektrizitätszahl (Maxwellsche Relation: $n = \sqrt{\epsilon_k}$; $\mu_k = 1$) verschiebt sich die Aperturgröße, bei der der Cut-Off eintritt, bei einer festen Wellenlänge λ_0 zu kleineren Werten:

$$b_c = \frac{\lambda_0}{2n}. \quad (6.5)$$

Füllt man einen solchen Rechteckhohlleiter z.B. mit dem in dieser Arbeit beschriebenen Molekularen Glas SP6, so führt das mit der damit verbundenen Brechungsindexänderung von 1,00 auf 1,87 zu einer Verschiebung des Cut-Offs von 250 nm auf etwa 134 nm. Das ist in der Abb. 6.2 durch die gestrichelte Vertikale angedeutet. Bei einer getaperten Sonde nimmt ab diesen Dimensionen die Dämpfung der EM-Welle in Richtung Apertur zu. Das bedeutet, daß das Licht, welches sich in Richtung Probe ausbreitet, eine gewisse Strecke Δz bis zur Apertur zurücklegen muß, entlang derer es exponentiell gedämpft wird. Somit ist sofort einsichtig, daß auch der Öffnungswinkel der Sonde einen entscheidenden Einfluß auf die Höhe des transmittierten Signals hat, da dieser Δz bestimmt. Bei den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten auf Silizium basierenden Sensoren beträgt er $70,53^\circ$. Zum Vergleich: Bei den bereits angesprochenen gezogenen Glasfasern beträgt er typisch 20° . Da der Öffnungswinkel der Silizium-Sonden durch die Kristallstruktur vorgegeben ist, kann die Erhöhung der transmittierten Leistung an dieser Stelle nur durch Füllung des Sensors mit einem Dielektrikum hoher Brechzahl erfolgen. Auch ist eine deutliche Erhöhung des Öffnungswinkels des Sensors nicht erstrebenswert, da sie eine Verschlechterung der topographischen Auflösung nach sich zieht. Die bestehende Geometrie der Sensoren stellt hier einen akzeptablen Kompromiß dar.

Der Zusammenhang zwischen der transmittierten Leistung und der Füllung des Sensors mit einem Dielektrikum wird in Kapitel 6.2.1 mit Hilfe numerischer Simulationen für getaperte Sensoren näher untersucht. Darüber hinaus liegt ein weiterer Vorteil der angesprochenen Materialien darin, daß sie sich zur Fluoreszenz anregen lassen. Das eröffnet weitere Möglichkeiten zur Verbesserung des Auflösungsvermögens der Sonde, etwa durch die Realisierung *aktiver Sensoren*.

6.1.2 Aktive Sensoren

Bei Verwendung passiver Wellenleitersonden in der optischen Raster-Nahfeld-Mikroskopie treten verschiedene Probleme auf. Neben der Streulichtproblematik bei Cantileversonden sind ferner allgemein sehr komplexe experimentelle Aufbauten nötig. Eine wesentliche Vereinfachung dieser Aufbauten läßt sich durch Verwendung sog. aktiver Sensoren durch Integration der Detektions- oder Emissionseinheit direkt in die Sonde erzielen. Entsprechend findet eine Unterteilung des Bereichs der aktiven Sensoren in sog. *Detektionssonden* und in *emittierende Sonden* statt [144].

Im ersten Fall wird ein photosensitiver Bereich in die Sonde integriert. Hierzu eignen sich insbesondere Dioden auf der Basis von Metall-Halbleiterkontakten, sog. *Schottky-Dioden* [149] oder p/n-Übergängen [150]. Im Fall der Schottky-Diode ist eine extreme Miniaturisierung möglich, die ihre direkte Integration in den vorderen Spitzenbereich des Sensors erlaubt [151, 152]. Auf diese Sensortypen soll im Folgenden nicht näher eingegangen werden. Einzelheiten hierzu finden sich u.a. in der angegebenen Literatur.

Unter emittierenden Sensoren versteht man nun Sonden, die das zur Mikroskopie benötigte Licht mit Hilfe einer in den Sensor integrierten Lichtquelle selbst generieren.

Die zur Emission erforderliche Energie wird über eine externe Energiequelle zugeführt. Dies kann in Form einer zusätzlichen Lichtquelle oder durch elektrische Leistung erfolgen. Auch in diesem Bereich existiert eine Vielzahl technologischer Ansätze, von denen an dieser Stelle exemplarisch zwei vorgestellt und diskutiert werden.

6.1.2.1 VCSEL-Sonde

Dieser sehr interessante Sensortyp wird technologisch durch Integration eines oberflächenemittierenden Lasers (*VCSEL engl.: Vertical Cavity Surface Emitting Laser*) in einen entsprechenden Cantilever realisiert [153, 154]. Das ist Dank seines kompakten Aufbaus von 5-20 μm im Durchmesser und wenigen μm Höhe möglich. Daher und auf Grund der Tatsache, daß er vertikal emittiert, kann er direkt über der Sensorspitze angeordnet werden. Das macht zusätzliche Wellenleiterstrukturen auf dem Cantilever überflüssig. Ein weiterer Vorteil dieses Sensortyps besteht darin, daß der Laser sowohl in Richtung Probe als auch in die entgegengesetzte Richtung abstrahlt. Dieses Signal kann daher zur Abstandsregulierung genutzt werden. Ein zusätzlicher Laser für das Lichtzeigerverfahren wird somit überflüssig. Der in den hier zitierten Veröffentlichungen verwendete Laser emittiert Strahlung der Wellenlänge 977 nm. Daher ist die bereits angesprochene Integration des Lasers in einen Cantilever möglich, wenn dieser z.B. aus Galliumarsenid besteht. Die Bandlücke dieses Materials entspricht nämlich einer Wellenlänge von 870 nm, weshalb mit keiner nennenswerten Absorption zu rechnen ist.

Den genannten Vorteilen eines VCSEL-Sensors stehen allerdings auch einige Nachteile gegenüber. Ein ernstzunehmendes Problem besteht in der Energiedissipation des Lasers. Auf Grund der Dimensionen des Cantilevers ist eine Abführung der Wärme schwierig, so daß eine thermische Zerstörung des Lasers droht. Die Lebensdauer kann jedoch durch den Betrieb des Lasers im gepulsten Mode erhöht werden [155]. Desweiteren ist die Herstellung dieser Sonden recht aufwendig, was ihre Verfügbarkeit einschränkt. Auch ist ihr Spektralbereich – zumindest bei Verwendung anorganischer Emmitter – eingeschränkt. In jüngster Zeit ist es allerdings gelungen durch die Realisierung 'beweglicher' Spiegel (DBR, vgl. Resonatoranordnung in Abb. 1.8 e)) die Resonatorabmessungen und damit die Emissionswellenlänge dieser Laser in einem gewissen Bereich (einige 10 nm) zu variieren [75].

Ein wesentlich größerer Wellenlängenbereich erschließt sich durch die Verwendung organischer Emmitter, die sich mit gewünschten Eigenschaften synthetisieren lassen. Insbesondere die in Kapitel 1.4 vorgestellte Materialklasse der Molekularen Gläser scheint prädestiniert für dieses Aufgabengebiet. Wie bereits dort ausführlich diskutiert, bieten organische Materialien viele Vorteile gegenüber anorganischer Substanzen und damit eine praktikable Möglichkeit zur Realisierung von Lichtquellen, die den gesamten sichtbaren Spektralbereich erschließen. Diese Überlegungen führen zu sog. *Fluoreszenzsonden*.

6.1.2.2 Fluoreszenzsonden

Unter Fluoreszenzsonden versteht man Sonden, die ein lumineszierendes Material als Lichtquelle für die optische Raster-Nahfeld-Mikroskopie nutzen. Die Idee fluoreszierende Materialien zu verwenden, ist nicht neu. In der Literatur finden sich eine Vielzahl interessanter

technologischer Konzepte, die in der Regel photolumineszierende Materialien nutzen. Bereits 1990 wurden von Liebig et al. [156, 157] Mikropipetten mit Anthracen-Kristallen gefüllt. Hierzu wurden die Kristalle direkt aus einer Lösung in der Mikropipette gewachsen. Die Fluoreszenzanregung erfolgte durch einen externen Laser (@ 364 nm) entweder von der Rückseite durch die Pipette hindurch oder von der Vorderseite (der Spitzenseite). Wie auch bei den passiven Sonden üblich, definiert eine aufgedampfte Metallschicht die Apertur.

Einen ersten auf ZnS:MnCu-Pulver basierenden elektrolumineszierenden SNOM-Sensor stellten Kuck et al. [158] vor. Hierzu wurde eine Mikropipette mit diesem Pulver gefüllt und in der Aperturebene eine transparente Elektrode aufgebracht. Der rückseitige Kontakt konnte durch die Pipette hindurch von hinten angebracht werden. Allerdings betrug der Durchmesser d der Lichtquelle in diesem Fall noch 300 nm bei einem Maximum der Emission von 580 nm ($d > \lambda/2$).

Andere Arbeitsgruppen nutzen auf Polymeren basierende Sondenkonzepte. Stürmer et al. [159] realisieren hierzu den kompletten Cantilever auf Basis von PMMA (**P**oly**m**ethyl**m**ethacrylat). Sie verwenden ein Doppelschicht-System, bestehend aus einer dicken PMMA-Schicht, dem späteren Cantilever und einer mit fluoreszierenden Molekülen angereicherten zweiten PMMA Schicht. Aus dieser realisieren sie durch einen geeigneten Ätzprozeß die Spitze des aktiven Sensors. Im Idealfall befindet sich ein einzelnes lumineszenzfähiges Molekül oder Atom an der Spitze und definiert die Auflösung [160]. Lediglich das Halterelement dieses Sensors besteht aus Silizium. Mittels einer reflektierenden Beschichtung auf der Rückseite der Cantilever kann auch hier das Lichtzeigerverfahren zur Kontrolle des Sonden-Proben Abstandes genutzt werden.

Eine andere Möglichkeit, eine fluoreszierende Sonde auf Basis organischer Materialien zu erhalten, besteht darin, einen mit den fluoreszierenden Molekülen angereicherten Polymerfilm mittels Aufschleudern (engl.: spin coating) auf ein geeignetes Substrat aufzubringen. Durch Erhitzen des Substrats findet eine Entnetzung des Films statt, es bilden sich Tropfen. Bringt man nun die Spitze einer Glasfaser-Sonde in einen dieser Tropfen, so bleibt er dort haften [161, 162]. Die Auswahl eines geeigneten Tropfens geschieht im Vorfeld durch abrastern der (kalten) entnetzten Probe mit der Glasfaser-Sonde. Auch hier ist das Ziel wieder eine Einzelmolekül-Sonde, womit eine Metallisierung der Glasfaser zur Definition der Apertur überflüssig wird. Man spricht von *aperturlosem SNOM*. Im Gegensatz zu diesem Konzept tauchen Shubeita et al. [163] eine Glasfaser-Sonde in eine mit fluoreszierenden Molekülen versetzte PMMA-Lösung und beschichten sie auf diese Weise von vorn mit einem dünnen Film (30 – 100 nm). Während des Scanvorgangs wird ständig Material mechanisch von der Sonde abgestreift. Der Autor bezeichnet aus diesem Grund den Sensor als *selbst schärfenden Stift* (engl.: *self-sharpening pencil*). Zur Charakterisierung der Proben wird in diesem Fall nicht das Fluoreszenzlicht der Sonden-Moleküle genutzt, sondern es findet vielmehr ein strahlungsloser Energietransfer von den angeregten Farbstoffmolekülen der Sonde mittels Förster-Mechanismus (vgl. Kapitel 1.1.1) auf Akzeptor-Moleküle der Probe statt. Dieses Verfahren ist unter der Bezeichnung FRET (engl.: **f**luorescence **r**esonance **e**nergy **t**ransfer) bekannt und auf entsprechende Proben beschränkt. Obwohl hier in der Regel kein einzelnes Sonden-Molekül angeregt wird, sondern einige hundert oder sogar einige tausend Moleküle beteiligt sind, wird von einer Auflösung dieser Sonden berichtet, die deutlich unterhalb der Aperturgröße liegt. Man sollte jedoch bedenken, daß die Position der angeregten Moleküle an der Spitze der Sonde durch den

ständigen Verlust an organischem Material variiert, somit wird die laterale Auflösung begrenzt.

In einem anderen Fall dotieren Michaelis et al. [164] kleine Kristalle mit fluoreszierenden Molekülen, führen eine Auswahl unter den zu Verfügung stehenden Kristallen durch und kleben geeignete auf eine geätzte, unbeschichtete Monomode-Faser auf. Auch hier kann die Auflösung im Prinzip wieder auf die Größe eines einzelnen Atoms bzw. Moleküls verbessert werden. Hierzu muß es allerdings gelingen ein fluoreszierendes Molekül möglichst weit vorn in unmittelbarer Nähe zur Kristalloberfläche zu plazieren. Ist das nicht möglich, so beeinflußt der Abstand des Moleküls zur Kristalloberfläche das Auflösungsvermögen.

Die bis hierhin beschriebenen Konzepte nutzen organische Farbstoffe als aktive Substanzen. Einen anderen Weg beschreiten z.B. Göttlich et al. [165]. Sie verwenden (nano-)poröses Silizium, das sowohl optisch als auch elektrisch zur Fluoreszenz angeregt werden kann. Zu diesem Zweck wird entweder direkt eine Sensorspitze aus diesem Material realisiert oder aber ein kleines Partikel nanoporösen Siliziums auf eine bestehende Sonden Spitze aufgebracht. Die Anregung bei dem im Artikel beschriebenen Experiment erfolgt optisch von unten durch die Probe hindurch. Die beschriebene Messung weist allerdings ein ungünstiges Signal-Rausch-Verhältnis auf.

In den nächsten Abschnitten wird nun ein im Rahmen dieser Arbeit entwickeltes Konzept eines Fluoreszenzensors vorgestellt, das auf mikromechanisch hergestellten passiven SNOM-Sonden, wie sie in Abschnitt 6.1.1 bereits angesprochen wurden, beruht. Auf Grund der Tatsache, daß hierbei organische Materialien verwendet werden, die zur Realisierung organischer Leuchtdioden und Laser entwickelt wurden, besteht darüber hinaus das Potential, auf dieser Basis elektrolumineszierende Nahfeldsensoren zu entwickeln.

6.2 Konzept des Fluoreszenzensors

In diesem Kapitel wird das Konzept eines Fluoreszenzensors auf Basis mikromechanisch hergestellter Silizium-Cantilever vorgestellt. Durch die Verwendung der in Kapitel 1.4 vorgestellten Molekularen Gläser und unter Ausnutzung ihrer speziellen Eigenschaften ist die Realisierung photolumineszierender Sonden möglich. Wie bereits erläutert, liegt das Hauptproblem passiver Nahfeldsonden in der geringen durch die Apertur tretenden Signalstärke. Die Transmission eines Rechteckhohlleiters läßt sich, wie gezeigt, durch Auffüllen mit einem Dielektrikum erhöhen. Das sich dieses Konzept auch auf die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten getaperten Sonden übertragen läßt, bestätigen die folgenden Simulationen auf Basis der Finiten Integrations-Technik. Untersucht wird das Übertragungsverhalten der Nahfeldsensoren in Abhängigkeit von der 'Füllung' mit einem Dielektrikum. An diese theoretischen Betrachtungen schließt die Diskussion über die experimentelle Realisierung eines Raster-Nahfeld-Mikroskops an, das diese Sensoren nutzt. Erste Messungen an den Fluoreszenzsensoren werden vorgestellt. Die hier an optisch angeregten Systemen gewonnen Erkenntnisse können als Grundlage für die Entwicklung elektrolumineszierender Sonden dienen.

6.2.1 Übertragungsverhalten der Fluoreszenzsensoren

Geklärt werden soll nun die Frage, in wie weit sich die transmittierte Leistung des SNOM-Sensors durch Füllung mit einem Dielektrikum vorgegebener Brechzahl erhöhen läßt. Hierzu findet eine kommerzielle Software, basierend auf der Finiten Integrationstechnik, Verwendung. Es handelt sich um das Programmpaket *Mafia* (*Maxwell equations by Finite Integration Algorithm*) in der Version 4.025 der Gesellschaft für Computer-Simulationstechnik mbH (CST), Darmstadt⁴. Diese Software ist speziell auf die Lösung elektromagnetischer Felder mit Hilfe der Maxwell-Gleichungen ausgerichtet. Die Leistungsfähigkeit dieses Programmpakets zur Berechnung elektromagnetischer Feldverteilungen in getaperten Hohlspitzen wurde bereits von Rudow [166] unter Beweis gestellt. Aus diesem Grund wird an dieser Stelle nicht näher hierauf eingegangen.

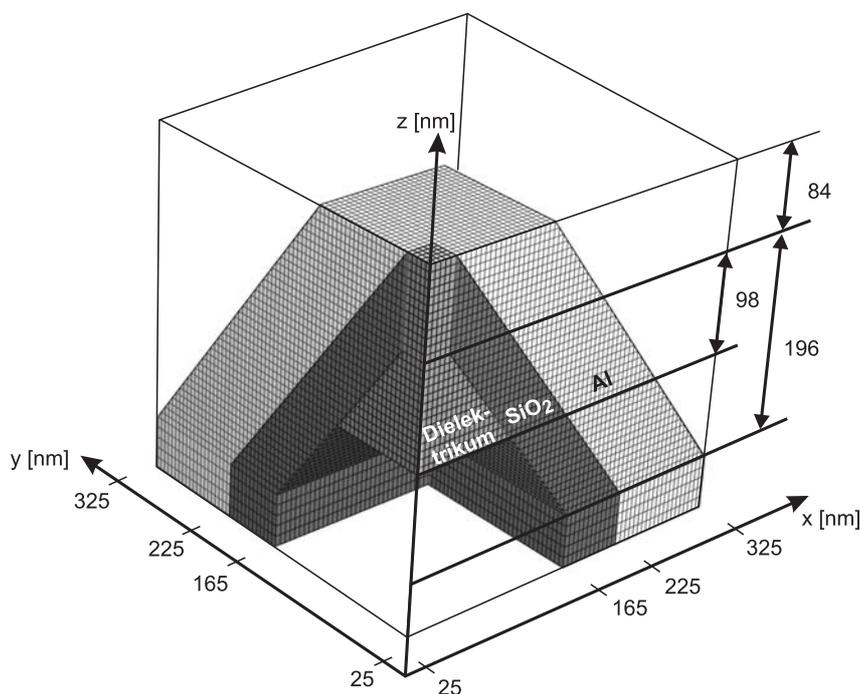


Abbildung 6.3: Ausschnitt des dreidimensionalen Modells der Apertursonde, das den numerischen Simulationen zu Grunde liegt.

Den folgenden Berechnungen liegt ein dreidimensionales Modell der Sonde zu Grunde. Unter Ausnutzung der Symmetrieeigenschaften ist es im Fall der pyramidalen Hohlspitze möglich, das Rechengebiet auf ein Viertel der betrachteten Struktur zu beschränken. Abb. 6.3 zeigt nun einen Ausschnitt des Modells, der den gesamten getaperten Bereich und einen Teil des sich anschließenden Rechteckwellenleiters enthält. An dessen Ende wird eine elektromagnetische Welle der Wellenlänge 410 nm und einer Leistung von 1 W eingekoppelt. Man erkennt außen auf der aus Siliziumdioxid bestehenden Spitze eine 100 nm dicke Aluminium-Schicht. Diese ist nötig, da das Siliziumdioxid im betrachteten Spektralbereich transparent ist. Im vorderen Spitzenbereich wird so eine quadratische Apertur von 50 nm Seitenlänge definiert. Die Dicke der Siliziumdioxid-Schicht beträgt 60 nm. Der

⁴Näheres hierzu unter <http://www.cst.de>

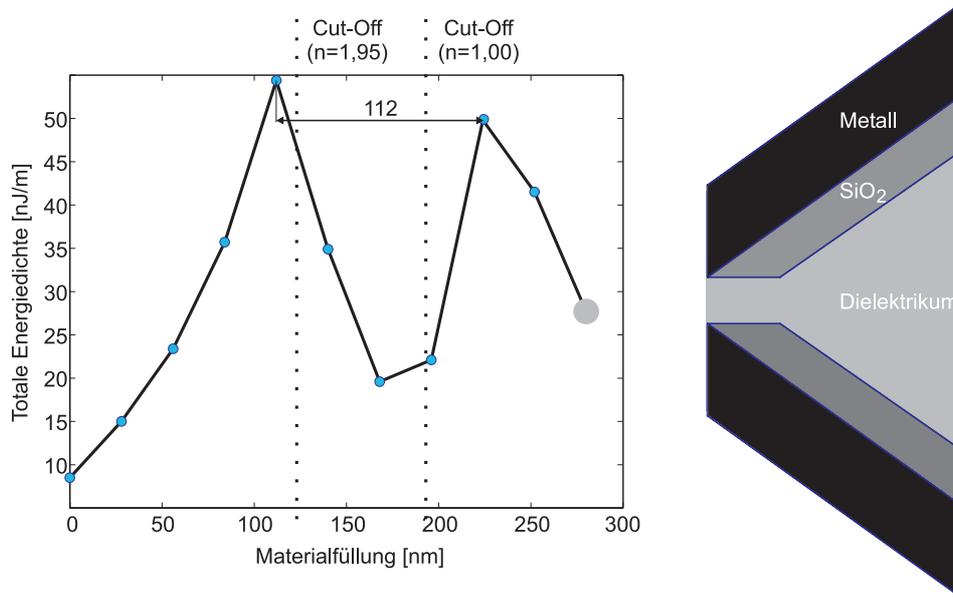


Abbildung 6.4: Ergebnisse der numerischen Simulationen. Dargestellt ist die totale Energiedichte in der Aperturerebene als Funktion der Füllung des Sensors mit einem Dielektrikum. Die beiden gepunkteten Vertikalen geben den Bereich des Cut-Offs für die ungefüllte Sonde ($n=1$) und für die mit dem Dielektrikum gefüllte Sonde ($n=1,95$) an. Rechts ist zum besseren Verständnis ein Schnitt durch einen Sensor gezeigt.

innere Bereich der Sonde wird im Verlauf der Simulationen sukzessive – beginnend mit der ungefüllten Spitze in 10 Schritten bis zur maximalen Füllung von 280 nm – mit einem Dielektrikum ($\epsilon_k = 3,80$) gefüllt. Das Aluminium wird als dispersives Medium mit einer komplexen Dielektrizitätszahl $\epsilon_{Al} = -23,2 + 8,1i$ angenommen [166]. Der Brechungsindex des Siliziumdioxids beträgt 1,55. Das gesamte Rechengebiet wird durch mehr als 1,89 Millionen Elemente diskretisiert. Die Größe der einzelnen Elemente beträgt im betrachteten Bereich 5 nm x 5 nm x 7 nm (x/y/z). Der Öffnungswinkel des Sensors ergibt sich in diesem Modell zu 71° . In der Realität wird er durch die $\{111\}$ -Kristallebenen des Siliziums definiert und weist daher einen Wert von $70,53^\circ$ auf. Das heißt also, daß die Geometrie der Sonde im Modell sehr gut reproduziert werden kann. An den hinteren Teil des Tapers schließt sich ein Wellenleiter an. Der ist in Abb. 6.3 im unteren Teil angedeutet. Die Dimensionen in die drei Raumrichtungen wurden so gewählt, daß Störungen der Feldverteilung auf Grund von Reflexionen an den Grenzen ausgeschlossen werden können. Die erhaltenen Daten wurden exportiert und mit Hilfe eines externen Programms ausgewertet.

In Abb. 6.4 sind die Ergebnisse dieser Simulationen zusammengefaßt. Von Interesse ist hier die totale Energiedichte in der Aperturerebene, denn dort findet die Wechselwirkung mit der Probe statt. Sie ergibt sich als Integral der Feldenergiedichte über die Aperturerebene. Hierzu werden die Werte der elektrischen und der magnetischen Energiedichte in der Aperturerebene gemäß $u_{total} = 1/2 A (\epsilon_0 \Sigma E_{xy}^2 + \mu_0 \Sigma H_{xy}^2)$ aufsummiert. Diese totale Energiedichte als Funktion der Füllung des Sensors mit dem Dielektrikum ist im Graphen dargestellt. Wie bereits erwähnt, wurde die Füllung in Schritten von 28 nm variiert. Die Ergebnisse der einzelnen Rechnungen sind zur besseren Veranschaulichung durch Geraden

miteinander verbunden. Rechts ist ein Schnitt durch eine komplett mit dem Dielektrikum gefüllte Spitze zu sehen. Der zu dieser Füllung gehörende Energiewert ist mit einem grauen Kreis im Graphen gekennzeichnet. Zum Verlauf der Meßwerte: Man erkennt in den Graphen links zunächst einen Anstieg der totalen Energiedichte in der Aperturebene mit zunehmender Füllung des Sensors. Es bilden sich insgesamt zwei Maxima mit einem Abstand von 112 nm aus. Die Ursache hierfür ist in der Interferenz von einfallenden und reflektierten Moden zu suchen. Es bildet sich eine stehende Welle zwischen Lichtquelle und Apertur aus. Eine einfache Abschätzung für den Fall eines nicht getaperten Wellenleiters unterstützt diese Aussage. Man findet für diesen vereinfachten Zusammenhang einen Abstand der beiden Maxima von $1/2n = 105$ nm.

Die vorgestellten Ergebnisse zeigen also, daß sich durch Füllung des Sensors mit einem Dielektrikum die Energiedichte in der Aperturebene abhängig von dessen Brechungsindex deutlich erhöhen läßt. Im Fall des hier verwendeten Materials beträgt diese Steigerung etwa einen Faktor 10.

6.2.2 Aufbau der Sensoren

Das Ziel des folgenden Konzepts eines Nahfeld-Mikroskops ist die Verminderung von Fernfeldanteilen im Meßsignal und dadurch eine deutliche Erhöhung des Signal-Rausch-Verhältnis, um somit auch die maximal erzielbare Auflösung des Systems zu verbessern. Diese Fernfeldanteile können auf Grund der im allgemeinen geringen durch die Apertur der Sonde tretenden Lichtleistung in der gleichen Größenordnung wie das mit der Probe wechselwirkende Nahfeldsignal sein. Insbesondere bei kleinen Öffnungen (~ 50 nm) begrenzt das die Auflösung des Systems bzw. verhindert die Verwendung von Sonden mit kleineren Aperturen.

Abb. 6.5 zeigt schematisch den Aufbau eines Nahfeld-Mikroskops, das Fluoreszenzsensoren verwendet. Das Licht eines Lasers wird von hinten in die pyramidale Hohlspitze eines Sensors fokussiert. Dort regt es das organische Material – etwa SP6 – zur Fluoreszenz an. Einzelheiten zum Schichtaufbau des Sensors folgen weiter unten. Als Anregungslaser dient für die folgenden Versuche ein gepulster Stickstoff-Laser mit einer Emissionswellenlänge von 337 nm und einer maximalen Repetitionsrate von 10 Hz. Zwischen dem Maximum im Absorptionsspektrum und dem Fluoreszenzlicht besteht auf Grund des Franck-Condon-Prinzips (vgl. Kapitel 1.1.1) eine Wellenlängendifferenz (Stokes-Shift). Bei SP6 liegt das Absorptionsmaximum bei 342 nm und die Emission bei 418 nm bzw. 421 nm. Das Fluoreszenzlicht ist rotverschoben. Das kann man sich zu Nutze machen und mit Hilfe eines Farb-Filters, der vor dem Detektor z.B. einem Photomultiplier angebracht ist, Streulicht effizient unterdrücken. Die Sonde wird – wie bei allen Raster-Sonden-Mikroskopen – zeilenweise über die Probe geführt⁵ und das optische Signal an jedem Ort detektiert. Hierzu wird das Signal jeweils über einen gewissen Zeitraum gemittelt. Für einen späteren SNOM-Aufbau ist es von Vorteil, den gepulsten Anregungslaser durch einen cw-Laser etwa einen HeCd-Laser ($\lambda = 325$ nm) zu ersetzen.

In Abb. 6.6 ist nun ein Schnitt durch eine Fluoreszenzsonde schematisch dargestellt. In einer Siliziummembran befindet sich eine aus Siliziumdioxid bestehende pyramidale Hohl-

⁵In der Regel wird nicht die Sonde 'gerastert', sondern die Probe, da die Optik in diesem Fall nicht nachgeführt werden muß.

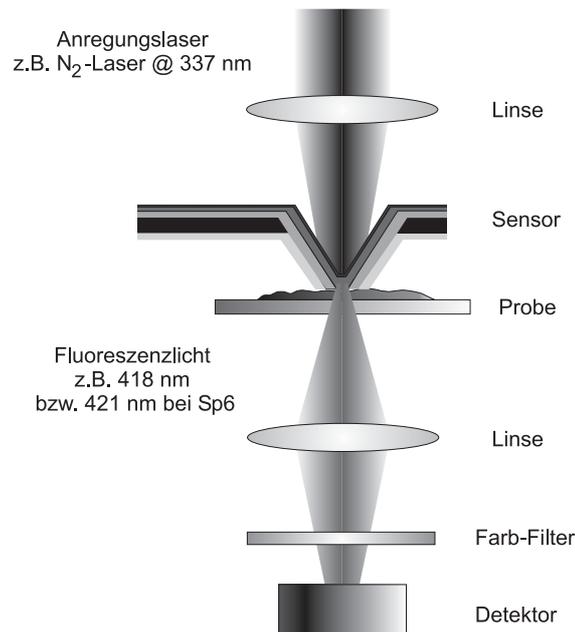


Abbildung 6.5: Schematischer Aufbau eines optischen Raster-Nahfeld-Mikroskops, das einen Fluoreszenzsensor verwendet. Zwischen Anregungs- und Fluoreszenzlicht existiert eine Wellenlängendifferenz. Ein Farb-Filter kann deshalb zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses beitragen.

spitze. Da Siliziumdioxid, wie bereits angesprochen, im sichtbaren Spektralbereich transparent ist, wird durch Aufdampfen einer dünnen, opaken Aluminium-Schicht (100-200 nm) von vorn auf den Sensor die Apertur definiert [167]. Mit Hilfe eines weiteren Aufdampfprozesses kann dann das Molekulare Glas aufgebracht werden. In den folgenden Versuchen wird SP6 verwendet, da es sich u.a. in den in Kapitel 2.2.4 beschriebenen Versuchen als äußerst stabiler Emitter erwiesen hat. Den Abschluß bildet eine dünne Siliziumnitrid-Schicht. Einzelheiten zum Abscheiden der organischen und der anorganischen Schichtsystem mit den in Kapitel 1.4 bzw. 2.2 angesprochenen Eigenschaften dient als photolumineszierende Lichtquelle.

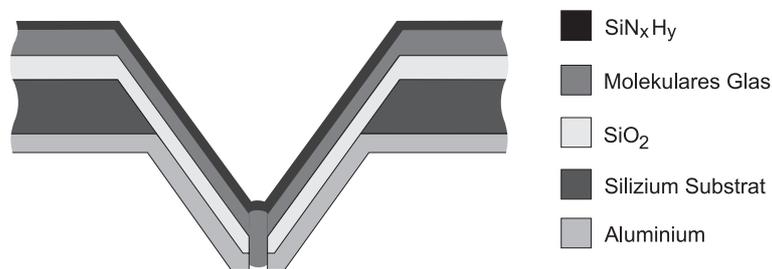


Abbildung 6.6: Schematische Darstellung eines Schnitts durch einen Fluoreszenzsensor. Die verschiedenen Grauwerte kennzeichnen die unterschiedlichen Materialien.

6.2.3 Messungen an den Fluoreszenzsensoren

Die numerischen Simulationen zu Anfang dieses Kapitels haben gezeigt, daß sich die Transmission der Nahfeldsonden durch Füllung mit einem Material hoher Brechzahl steigern läßt. Nutzt man hierzu die angesprochenen Molekularen Gläser und darüber hinaus deren Fluoreszenzfähigkeit, so lassen sich im Vergleich z.B. zu den VCSEL-Sonden wesentlich einfacher aufgebaute aktive Sensoren herstellen. Um solch einen photolumineszierenden Sensor zu realisieren, bedarf es einer Reihe experimenteller Untersuchungen. Die Fragestellungen, die im Folgenden geklärt werden müssen, werden nun erarbeitet.

Von entscheidender Bedeutung im Vorfeld der Realisierung eines Fluoreszenzsensors ist die Frage, ob das organische Material bei dem Aufdampfprozeß bis in den vorderen Spitzenbereich des Sensors gelangt, also ob es die Sonde vollständig ausfüllt. Ist das nicht der Fall, bilden sich also Hohlräume in der Spitze aus, so hat das einen entscheidenden Einfluß auf die Ausbreitung der EM-Wellen in der Sonde und somit auf die transmittierte Leistung. Um diese Frage zu klären, muß man sich einen Einblick in den vorderen Spitzenbereich eines solchen Sensors verschaffen. Mit den im Labor zur Verfügung stehenden Mitteln ist es nicht möglich, die pyramidalen Hohlspitzen gezielt so zu öffnen, daß dies möglich wird. Aus diesem Grund finden sog. V-Gräben – also quasi in eine Dimension gestreckte Pyramiden – Verwendung⁶.

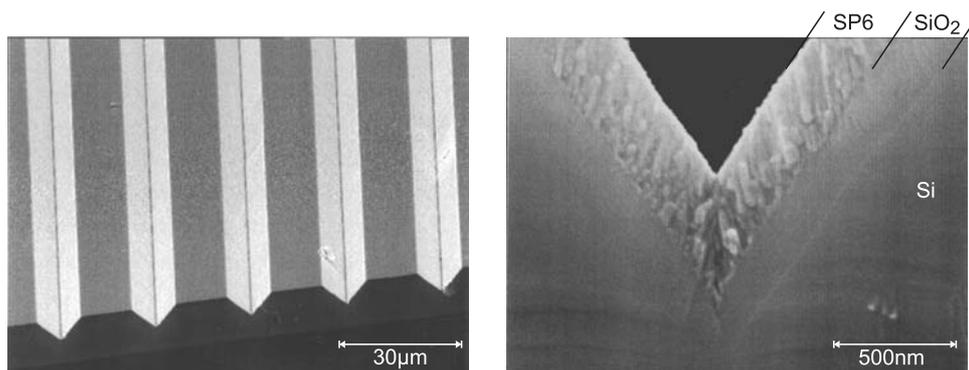


Abbildung 6.7: Raster-Elektronen-Mikroskop-Aufnahmen (REM-Aufnahmen). Links: Aufsicht von schräg oben auf eine gebrochene V-Grabenstruktur. Rechts: Detailaufnahme an der Bruchkante durch das Silizium. Man erkennt, daß das auf das Siliziumdioxid aufgedampfte organische Material (SP6) die Spitze komplett ausfüllt.

In Abbildung 6.7 sind REM-Aufnahmen solcher Strukturen zu sehen. Das Bild auf der linken Seite gibt eine Übersicht über mehrere parallele V-Gräben nach dem Brechen der Probe senkrecht zu den Gräben. Man erkennt hier deutlich das V-förmige Profil der Strukturen. Ein Einblick in den vorderen Schneidenbereich ist also möglich. Zur Herstellung der V-Gräben wird die gleiche Technologie verwendet, die auch der Produktion der SNOM-Sensoren zu Grunde liegt. Ausgangsmaterial ist wie dort ein (100)-orientierter Si-Wafer. Auf diesem werden streifenförmige Strukturen lithographisch definiert und naßchemisch geätzt. Auf Grund der Kristallstruktur des Siliziums bilden sich die V-Gräben, wobei alle

⁶Eine andere Möglichkeit besteht darin die Sonden mit Hilfe einer FIB-Anlage (engl.: Focused Ion Beam) aufzuschneiden.

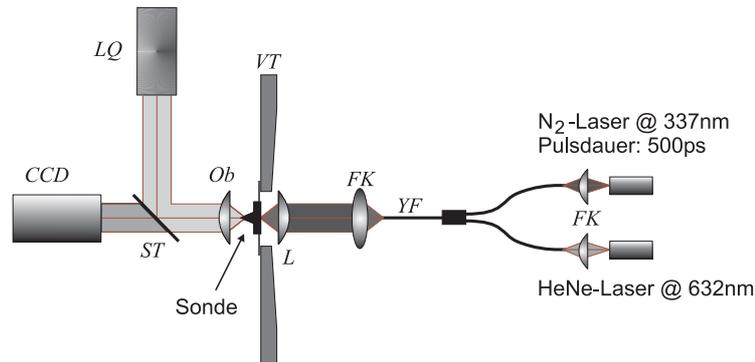


Abbildung 6.8: Schematischer Aufbau des Meßplatzes zur Selektion der Fluoreszenzsensoren. Es werden folgende Abkürzungen verwendet: CCD: CCD-Kamera, LQ: Lichtquelle, ST: Strahlteiler, Ob: Objektiv, VT: Verschiebetisch, L: Linse, FK: Faserkoppler, YF: Y-förmige Glasfaser.

vier Seitenflächen durch (111)-Ebenen definiert werden. Diese Strukturen werden analog zur Sonden-Herstellung oxidiert. Es hat sich herausgestellt, daß eine Behandlung der Proben mit Hexamethyldisilazan (HMDS) vor dem Aufdampfen der organischen Schicht die Haftung dieses Films erhöht. Zum Schluß wird die Probe gebrochen. Die Detailaufnahme rechts in der Abb. 6.7 zeigt eine solche Bruchkante. Man erkennt dort deutlich den Schichtaufbau: das Siliziumdioxid und das SP6. Das organische Material füllt also die Sonde bis in den vorderen Spitzenbereich aus, erfüllt also die erste Voraussetzung zur Realisierung des vorgestellten Konzepts einer aktiven Sonde. Die SP6 Bruchkante zeigt Strukturen, die auf das Brechen der Schicht zurückzuführen sind.

Die nächste Frage, die sich stellt ist: Wie kann man das Abstrahlungsverhalten der Sensoren untersuchen? Und: Wie kann man möglichst einfach eine große Anzahl von Sensoren bzgl. ihres Einsatzes als Fluoreszenzsensor klassifizieren?

Zunächst wird nun der hierzu entwickelte experimentelle Aufbau beschrieben. Abb. 6.8 zeigt schematisch den Aufbau des Meßplatzes, der zum Test der Sensoren dient. Dieser Aufbau läßt sich in eine Probeneinheit und eine Detektionseinheit unterteilen, die sich unabhängig voneinander justieren lassen. Die Probeneinheit besteht aus den rechts des Objektivs befindlichen Komponenten. Der Verschiebetisch *VT* läßt sich in alle drei Raumrichtungen verfahren und erlaubt so die Positionierung des Fluoreszenzsensors im Laserstrahl. Von hinten kann auf diese Weise das Licht des Anregungslasers (N_2 -Laser @ 337 nm) in die pyramidale Hohlspitze eingekoppelt werden. Zusätzlich findet hier ein HeNe-Laser (@ 632 nm) Verwendung, der das Auffinden der Aperturen und die grobe Justage des Systems erleichtert. Beide Laser (in der Abbildung rechts) werden jeweils über Faserkoppler *FK* in die beiden Enden einer Y-förmigen Glasfaser eingekoppelt und dem Experiment zugeführt. Mit Hilfe geeigneter Linsen *L* läßt sich das Laserlicht auf die Probe fokussieren.

Auf der linken Seite befindet sich ein Objektiv *Ob* (Nikon ELWD MPlan 40X, NA:0,5) mit dessen Hilfe die Probe auf die *CCD*-Kamera abgebildet wird. Dieses Objektiv ist für Licht der Wellenlänge 337 nm nicht transparent, dient hier also gleichzeitig als Filter gegenüber dem Anregungslicht. Zusätzlich hilft eine Beleuchtungseinheit *LQ* bei der Justage der Detektionseinheit – bestehend aus Objektiv *Ob*, Strahlteiler *ST*, Lichtquelle *LQ* und

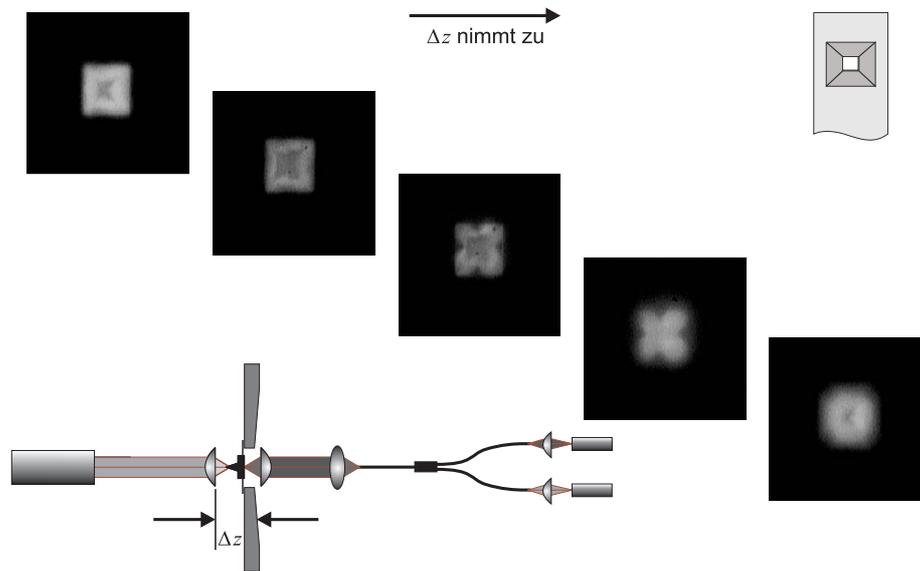


Abbildung 6.9: Fluoreszenzlicht einer mit SP6 beschichteten reinen Siliziumdioxidspitze. Der Fokus wurde hierbei von der Basis der Pyramide in Richtung ihrer Apertur durchgeführt.

CCD-Kamera. Auch diese Detektionseinheit kann in alle drei Raumrichtungen verschoben werden. Das Objektiv kann in Zukunft auch zur Bestimmung der winkelabhängigen Abstrahlungscharakteristik der Sonden durch eine CCD-Zeile ersetzt werden, wie sie zur Untersuchung der spektralen Modenverteilung in Kapitel 4.3 genutzt wurde.

Zu klären ist also nun die Frage, ob die Sonden Fluoreszenzlicht abstrahlen. Danach muß geklärt werden, ob es hierbei bestimmte Präferenzen bzgl. der Abstrahlung gibt, oder ob sie homogen abstrahlen. Hierzu finden nicht metallisierte Spitzen Verwendung. Abb. 6.9 zeigt Aufnahmen der CCD-Kamera. Man blickt direkt von vorn auf die reine Siliziumdioxid-Pyramide ohne Aluminiumbeschichtung, in die von der Rückseite SP6 aufgedampft wurde. Die Skizze im rechten oberen Teil der Abbildung verdeutlicht das. Der N_2 -Laser regt das organische Material zur Fluoreszenz an. Die CCD-Kamera nimmt das Fluoreszenzlicht auf. Der HeNe-Laser war während der Aufnahmen ausgeschaltet. Die Verschiebung der Fokusebene des Objektivs (in der Abbildung mit Δz bezeichnet) von der Pyramidenbasis zur Aperturebene lieferte die dargestellte Bilderfolge. Dieser Vorgang ist in dem links unten skizzierten Meßaufbau durch die Pfeile angedeutet. Die verschiedenen Aufnahmen zeigen sehr deutlich eine erhöhte Emission an den Kanten der Struktur, insbesondere an der Basis bzw. den Kanten der vierseitigen Pyramide. Eine erhöhte Abstrahlung im Bereich der Apertur kann nicht beobachtet werden.

Einen realen SNOM-Sensor, dessen Apertur durch eine Aluminiumschicht, die von vorn auf die Pyramide aufgebracht wurde, definiert wird (vgl. Abb. 6.6), zeigt Abb. 6.10. Im linken Bild sind sowohl die Beleuchtungseinheit LQ zur Justage der Detektionseinheit als auch der HeNe-Laser, der das Einkoppeln des Lichtes in die Pyramide erleichtert, in Betrieb. Daher handelt es sich bei dem hellen Spot in der Mitte der Pyramide im wesentlichen um Licht des HeNe-Lasers. Schaltet man nun alle zusätzlichen Beleuchtungseinheiten bis auf den Anregungslaser (N_2 -Laser) aus, so ist ein auf den Spitzenbereich der Pyramide

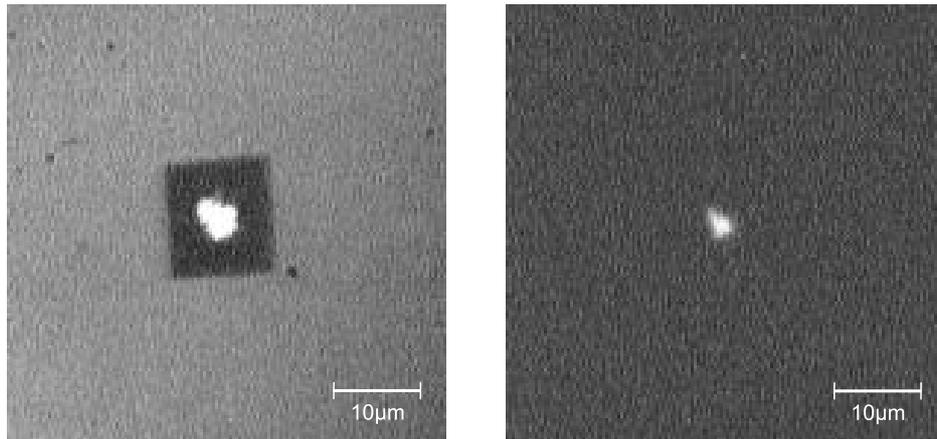


Abbildung 6.10: Aufnahme der CCD-Kamera von vorn auf die Apertur einer Sonde (vgl. Versuchsaufbau Abb. 6.8). Links: Nach erfolgter Justage. Sowohl die Vorderseitenbeleuchtung (LQ) als auch der HeNe-Laser sind in Betrieb. Die Pyramide hebt sich dunkel vom Hintergrund ab. Rechts: Einzige Lichtquelle ist nun der N_2 -Laser. In der Mitte ist Fluoreszenzlicht zu erkennen, das durch die Apertur tritt.

begrenzter leuchtender Bereich zu erkennen. Es handelt sich hierbei um Fluoreszenzlicht des organischen Materials (SP6 @ 418 nm). Das Anregungslicht erreicht die Kamera nicht, da das Objektiv in diesem Spektralbereich, wie erwähnt, nicht transparent ist. Es handelt sich hierbei also um einen ersten Fluoreszenzsensor. Der hier abgebildete Spot weist eine Größe von etwa $2\ \mu\text{m}$ auf. Eine Abschätzung der Aperturgröße und der hiermit verbundenen Auflösung ist auf Grund dieses Bildes nur bedingt möglich. Die Erfahrung mit ungefüllten SNOM-Sensoren zeigt aber, daß in der Regel mit Sensoren, die in diesem Meßaufbau einen Spot dieser Größenordnung aufweisen, Auflösungen im Bereich von etwa 300-500 nm erzielt werden können. Das heißt man befindet sich noch außerhalb jeglicher Beugungsbegrenzung.

Es ist also noch ein erheblicher Optimierungsbedarf nötig, um Nahfeldsonden mit entsprechend hoher Auflösung zu realisieren. Vor allem die Intensität des Fluoreszenzlichts im vorderen Spitzenbereich ist selbst bei großen Aperturen äußerst gering. Das kann nun mehrere Ursachen haben. Zum einen ist nicht auszuschließen, daß ein Quenchen (vgl. Kapitel 1.1.1) der Fluoreszenz auf Grund der Anwesenheit der die Apertur definierenden Metallschicht stattfindet. Ein solcher strahlungsloser Prozeß hätte zumindest auf das vorn in der Sonde entstehende Licht Einfluß. Bei kleineren Aperturen kann zudem nicht sichergestellt werden, daß ein ausreichender Anteil des weiter hinten in der Sonde entstanden Fluoreszenzlichtes bis in die Aperturebene gelangt. Denn dieses Fluoreszenzlicht, das räumlich isotrop emittiert wird, unterliegt natürlich auch dem Cut-Off. Das heißt, selbst der kleine in Richtung der Sondenspitze laufende Anteil der Strahlung erfährt zusätzlich noch eine exponentielle Dämpfung. Einen Ausweg aus diesem Problem böte ein entsprechender Wellenleiter innerhalb der Sonden­geometrie, der das Fluoreszenzlicht zur Apertur führt. Durch geeignete Wahl der Schicht­dicken ließe er sich aus dem organischen Material und einer Deckschicht mit geringerem Brechungsindex (z.B. Siliziumdioxid) realisieren. Ein solches System sollte sich auch zur ASE (vgl. Kapitel 1.1.2) anregen lassen. In diesem

Zusammenhang müssen verschiedene Schichtsysteme untersucht werden.

Ein anderes Problem kann aber auch gerade mit dem hohen Brechungsindex des organischen Materials zusammenhängen. So ist ein Problem bei der Realisierung organischer Leuchtdioden das Auskoppeln des Lichtes aus den jeweiligen Bauelementen. Unter Umständen bietet die in Kapitel 4.1 beschriebene Strukturbildung hier einen Ausweg.

Es konnte in diesem Kapitel gezeigt werden, daß die Molekularen Gläser zur Realisierung eines aktiven SNOM-Sensors auf der Basis pyramidaler Hohlspitzen prinzipiell geeignet sind. So füllt das organische Material die Spitzen bis in den vorderen Bereich aus. Auch zeigt ein erster Sensor ein Fluoreszenzsignal. Jedoch warfen die Untersuchungen weitere Fragen auf, deren Beantwortung auf dem Weg hin zu einem aktiven Sensor wichtig ist. Die Lösung dieser Fragen übersteigt aber den Rahmen dieser Arbeit. Die hier vorgestellten Ergebnisse können aber einen wichtigen Beitrag bei der Entwicklung eines aktiven Sensors – sei er nun photo- oder elektrolumineszierend – auf der Basis Molekularer Gläser leisten.

Kapitel 7

Zusammenfassung und Ausblick

Den Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit bildete zum einen die Entwicklung eines theoretischen Modells zur Beschreibung des Strukturbildungsprozesses in organisch/anorganischen Doppelschichtsystemen und zum anderen die systematische experimentelle Untersuchung dieses Phänomens und damit verbunden die Verifizierung der theoretischen Vorhersagen. Diese Untersuchungen dienten dem Ziel, ein Werkzeug für die kontrollierte Herstellung von Mikro- bzw. Nanostrukturen zur Verfügung zu stellen. Gerade der Bereich der *selbstorganisierenden* Systeme ist von hohem wissenschaftlichen Interesse, erlaubt er doch die Realisierung von Strukturen, die nicht den Begrenzungen heutiger Techniken, wie etwa der Beugung bei lithographischen Verfahren, unterliegen. Darüber hinaus liefert ein vertieftes Verständnis des Strukturbildungsprozesses auch eine Möglichkeit, im Falle bestimmter technischer Anwendungen diese Instabilitäten zu verhindern und somit einer Degradation der Bauteile entgegenzuwirken.

Im theoretischen Teil der Arbeit konnte ein Modell im Rahmen der klassischen Elastizitätstheorie entwickelt werden, mit dessen Hilfe sich die Entstehung der Strukturen in Doppelschichtsystemen verstehen läßt. Der hier gefundene funktionale Zusammenhang zwischen der Periode der Strukturen und dem Verhältnis der Schichtdicken von organischer und anorganischer Schicht, wurde durch die experimentellen Ergebnisse sehr gut bestätigt. Innerhalb dieses Modells gehen als Materialparameter der beteiligten Schichten neben den Schichtdicken das Verhältnis ihrer Elastizitätsmoduli und die Poissonzahl der Deckschicht ein. Das Modell liefert die stabile Periode der Strukturen im Gleichgewichtszustand, also für den Fall, daß die Summe der Freien Energien auf Grund der Relaxation der Verzerrungen in der Ebene und der Verspannungen auf Grund der (elastischen) Deformationen ein Minimum annimmt. Die Ergebnisse zeigen also, daß es technologisch möglich ist, über die Vorgabe der Schichtdicke in einem Materialsystem die Periodizität der entstehenden Strukturen vorzugeben. Darüber hinaus liefert das in Abschnitt 3.1 vorgestellte Modell der zeitlichen Entwicklung der Strukturen eine Stabilitätsbedingung für die Schichtsysteme, und es ist möglich, zu jedem Zeitpunkt die dominierende Mode zu identifizieren. Hierzu ist es nötig, die viskosen Eigenschaften der organischen Schicht mit in das theoretische Modell einzubeziehen.

Die Beschreibungen ähnlicher Phänomene insbesondere bei dünnen (Einzel-)Schichten auf Substraten finden sich in der Literatur [103, 104]. Bei diesen Systemen beruht die Strukturbildung allerdings in der Regel auf anderen physikalischen Prinzipien, wie etwa der sog. spinodalen Entzersetzung. Diese Phänomene scheinen bei den in dieser Arbeit untersuchten

Schichtsystemen eine untergeordnete Rolle zu spielen, da das auf der Elastizitätstheorie beruhende Modell die experimentellen Daten sehr gut wiedergibt.

Im experimentellen Teil der Arbeit fand überwiegend ein Testsystem bestehend aus einem Molekularen Glas (STD) und einer Siliziumnitrid-Deckschicht auf einem Glassubstrat (Deckglas D263M) Verwendung. Dieses System gewährleistet die Vergleichbarkeit der experimentellen Ergebnisse. Die Beschränkung auf die Materialklasse der Molekularen Gläser hängt mit deren interessanten physikalischen Eigenschaften zusammen. So spielten bei der Auswahl der organischen Materialien folgende Kriterien eine Rolle:

1. Diese Materialien werden für photo- und elektrolumineszierende Anwendungen verwendet. Sie sind daher technologisch sehr interessant.
2. Sie lassen sich in Form von homogenen, amorphen Filmen mittels eines Standard-aufdampfprozesses auf beliebige Substrate aufbringen. Sie sind kompatibel mit Methoden der Siliziumtechnologie.
3. Sie zeigen eine für lumineszierende, organische Materialien relativ hohe Glasübergangstemperatur, was in der Regel den Übergang vom amorphen in den thermodynamisch stabileren kristallinen Zustand erschwert. Solch ein Übergang stört oder verhindert die Ausbildung der Strukturen. Darüber hinaus kann er in Bauelementen zu deren Zerstörung führen und muß daher verhindert werden.

Desweiteren lassen sich die physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser Materialien mit Methoden der Synthesechemie in einem weiten Bereich variieren. Technologisch sind sie daher insbesondere auch für die Realisierung optoelektronischer Bauteile, wie etwa organischer Leuchtdioden und Laser, interessant. In diesem Zusammenhang übernehmen sie etwa als Ladungstransport- oder Lumineszenzschichten verschiedene Aufgaben.

Bei der Auswahl des anorganischen Materials, welches als Deckschicht eingesetzt wird, fiel die Wahl auf Siliziumnitrid, da es zum einen im optischen Spektralbereich transparent ist, was optische Messungen an dem Schichtsystem erleichtert. Zum anderen handelt es sich bei Siliziumnitrid um ein Material, das im Bereich der Halbleitertechnologie z.B. als elektrische Isolationsschicht häufig eingesetzt wird und somit vollständig kompatibel zur Siliziumtechnologie ist. Auf diese Weise wird eine Adaption der dort etablierten Technologien möglich. Ferner läßt sich Siliziumnitrid auch bei relativ niedrigen Temperaturen, hier etwa 60°C , abscheiden. Diese liegt damit deutlich unterhalb der Glasübergangstemperaturen der verwendeten organischen Materialien ($T_g \geq 133^{\circ}\text{C}$), die entscheidend für den Strukturbildungsprozeß sind.

Die Charakterisierung der Doppelschichtsysteme hinsichtlich ihrer Fluoreszenzspektren ergab, daß die Siliziumnitrid-Schichten keinen Einfluß auf Form und Lage der Spektren haben. Allerdings schützt die Deckschicht den organischen Film so effektiv vor Sauerstoff aus der Atmosphäre, daß zur Bestimmung der Spektren die Verwendung einer Schutzgasatmosphäre überflüssig wird. Es treten keine (Photo-)Degradationsprozesse auf. Diese Tatsache erlaubt auch die direkte Messung der ASE-Linien in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre. Darüber hinaus ist es möglich, die Schichten mittels Zwei-Photonen-Absorption zur Fluoreszenz anzuregen. Das ist insofern bemerkenswert, da hierzu enorm hohe Photonendichten benötigt werden. In diesem Zusammenhang wurde auch die Abnahme der Intensität der Fluoreszenz als Funktion der Zeit untersucht. Diese von der Leistung des

Anregungslasers abhängige Größe liegt bei STD im Bereich zwischen 26 s und 46 s bei Leistungen des Anregungslasers von 200 – 100 mW .

Einen Schwerpunkt der experimentellen Untersuchungen dieser Arbeit bildete, wie bereits erwähnt, die Strukturbildung innerhalb der Schichtsysteme. Zu diesem Zweck wurden Proben mit variierenden Schichtdicken kontrolliert erwärmt. Hierbei spielt es keine Rolle auf welche Art das System erwärmt wird. Sobald die Temperatur des Schichtsystems in der Größenordnung der Glasübergangstemperatur des jeweiligen organischen Materials liegt, findet spontan eine Strukturbildung auf Grund einer Spannungsrelaxation statt. Die hierbei entstehenden Strukturen unterscheiden sich allerdings in ihrer Anordnung insofern, als das sie sich z.B. bei Verwendung eines Lasers, also einer kreisförmigen Wärmequelle, konzentrisch anordnen, wohingegen die Verwendung einer Heizplatte zu einer statistisch verteilten Ausrichtung der periodischen Strukturen führt. So lassen sich also bereits durch die Wahl der entsprechenden Heizquelle unterschiedliche Strukturen realisieren.

Auffällig bei allen Strukturen ist jedoch die starke Modulation der Oberfläche, deren Amplitude in einigen Fällen über der Summe der beiden Schichtdicken liegt. Das heißt, es bleibt lediglich ein dünner Film des organischen Materials unter der Deckschicht zurück. Betrachtet man die Amplitude der periodischen Strukturen in Abhängigkeit der Dicke der organischen Schicht, so fällt auf, daß diese ab einem gewissen Mindestwert nicht weiter zunimmt. Bei sehr dicken organischen Schichten findet die Modulation nur im oberen Bereich des Schichtsystems statt. Diese Beobachtung stützt zusätzlich die Annahme, daß es sich bei der Strukturbildung um eine Relaxation von Spannungen handelt, bei der sich ein Gleichgewicht zwischen den Spannungen im Schichtsystem und der Materialanhebung in Folge der Modulationen einstellt. Bei sehr dicken Schichtsystemen können diese Verspannungen dementsprechend in der organischen Schicht vollständig abgebaut werden.

Innerhalb des experimentellen Teils der Arbeit ist es gelungen, durch Variation der Schichtdicken Strukturen mit einer Periodizität im Bereich von einigen μm bis hinunter zu etwa 200 nm zu realisieren. Diese Kontrolle über die Periodizität ist Grundvoraussetzung für eine zukünftige technologische Nutzung des Effektes.

Ein weiterer wichtiger Punkt, nämlich die gezielte Ausrichtung der Strukturen, konnte mit Hilfe lithographisch strukturierter Chrom-Strukturen gelöst werden. Ausgenutzt wird hier eine Anisotropie in der Spannungsverteilung in den Schichtsystemen in der Gegenwart von Störungen, wie z.B. der erwähnten Chrom-Kanten. Die in diesem Zusammenhang erzielten Ergebnisse zeigen, daß erste technische Anwendungen dieser periodischen Strukturen etwa im Bereich optischer Gitter in greifbare Nähe gerückt sind. Andere Methoden zur Ausrichtung der Strukturen müssen weiter entwickelt werden. Hierzu bietet sich z.B. die Verwendung von Substraten in Form von verformbaren Cantilevern oder Membranen an, die auf Grund der Spannungen im organisch/anorganischen Schichtsystem eine bevorzugte Anordnung der Strukturen unterstützen können. Oder aber die Verwendung von Stempeln, ähnlich wie sie in Kapitel 5.1 vorgestellt wurden. Diese müssen einen gewissen Druck auf das Schichtsystem ausüben und sollten so die Ausrichtung bewirken.

Die umfassenden experimentellen Untersuchungen zeigen ferner, daß es sich bei dieser spontanen Strukturbildung um einen universellen Effekt handelt, der sich auf eine Vielzahl von Materialsystemen übertragen läßt. Untersucht wurden hierbei unterschiedliche Deckschichten, wie Siliziumnitrid, Aluminium und organische Materialien, die eine höhere Glasübergangstemperatur als die darunterliegende Schicht aufweisen. Bei den Zwischenschichten fanden sowohl Molekulare Gläser als auch z.B. Flüssigkristalle Verwendung. Als

Substrat dienen vor allem Glas und Silizium bzw. Siliziumdioxid. Diese Übertragbarkeit des Strukturbildungsprozesses ist für eine Vielzahl von Anwendungen von hohem Interesse, z.B. kann hier eine Vergrößerung der Oberfläche in Solarzellen erreicht werden, um deren Effektivität zu steigern.

Darüber hinaus konnte ein zunächst von der Strukturbildung unabhängiges Konzept eines aktiven Sensors für die optische Raster-Nahfeld-Mikroskopie vorgestellt werden, das das oben beschriebene System bestehend aus einem fluoreszierenden Molekularen Glas und einer Siliziumnitrid-Deckschicht verwendet. Erste theoretische und experimentelle Ergebnisse zeigen das Potential dieses Sensortyps, der in Zukunft weiter verbessert werden muß.

Anhang A

Spannungs- und Verzerrungstensor

Wichtige Zusammenhänge zwischen den einzelnen Komponenten des Spannungs- und Verzerrungstensors in der Elastizitätstheorie [86]:

$$\sigma_{xx} = \frac{E}{(1 + \nu)(1 - 2\nu)} [(1 - \nu)u_{xx} + \nu(u_{yy} + u_{zz})] \quad (\text{A.1})$$

$$\sigma_{yy} = \frac{E}{(1 + \nu)(1 - 2\nu)} [(1 - \nu)u_{yy} + \nu(u_{xx} + u_{zz})] \quad (\text{A.2})$$

$$\sigma_{zz} = \frac{E}{(1 + \nu)(1 - 2\nu)} [(1 - \nu)u_{zz} + \nu(u_{xx} + u_{yy})] \quad (\text{A.3})$$

$$\sigma_{xy} = \frac{E}{(1 + \nu)} u_{xy}, \quad \sigma_{xz} = \frac{E}{(1 + \nu)} u_{xz}, \quad \sigma_{yz} = \frac{E}{(1 + \nu)} u_{yz} \quad (\text{A.4})$$

$$u_{xx} = \frac{1}{E} [\sigma_{xx} - \nu(\sigma_{yy} + \sigma_{zz})] \quad (\text{A.5})$$

$$u_{yy} = \frac{1}{E} [\sigma_{yy} - \nu(\sigma_{xx} + \sigma_{zz})] \quad (\text{A.6})$$

$$u_{zz} = \frac{1}{E} [\sigma_{zz} - \nu(\sigma_{xx} + \sigma_{yy})] \quad (\text{A.7})$$

$$u_{xy} = \frac{(1 + \nu)}{E} \sigma_{xy}, \quad u_{xz} = \frac{(1 + \nu)}{E} \sigma_{xz}, \quad u_{yz} = \frac{(1 + \nu)}{E} \sigma_{yz} \quad (\text{A.8})$$

Anhang B

Freie Energie

Die Freie Energie F eines Körpers (Kontinuumsmechanik) läßt sich als Funktion des Verzerrungstensors darstellen. Man findet folgende Darstellung von F in Potenzen der Komponenten des Verzerrungstensors u_{ik} gemäß [86]:

$$F = \int \left[\mu \left(u_{ik} - \frac{1}{3} \delta_{ik} u_{ll} \right)^2 + \frac{K}{2} u_{ll}^2 \right] d^3r. \quad (\text{B.1})$$

Die Größen K und μ bezeichnen das Kompressionsmodul bzw. das Schubmodul. Es besteht folgender Zusammenhang mit den Lamé-Koeffizienten [86]:

$$K = \lambda_l + \frac{2}{3}\mu. \quad (\text{B.2})$$

Mit Hilfe der Beziehungen [86]:

$$\mu = \frac{E}{2(1+\nu)}, \quad K = \frac{E}{3(1-2\nu)}, \quad \lambda_l = \frac{E\nu}{(1-2\nu)(1+\nu)} \quad (\text{B.3})$$

kann man die Freie Energie nach Gleichung B.1 in der Form:

$$F = \frac{E}{2(1+\nu)} \int \left(u_{ik}^2 + \frac{\nu}{1-2\nu} u_{ll}^2 \right) d^3r \quad (\text{B.4})$$

angeben.

An dieser Stelle sei die Freie Energie der reinen Biegung betrachtet, d.h. der Grenzfall für dünne Platten. Die Platte liege normal zur z-Achse. Desweiteren sei die Biegung der Platte klein, so daß

$$\sigma_{xz} = \sigma_{yz} = \sigma_{zz} = 0 \quad (\text{B.5})$$

an den beiden Außenflächen gilt und diese Größen im Inneren der Platte vernachlässigbar sind. In der Mitte der Platte existiere eine 'neutrale' Fläche in der keine Spannungen auftreten und dort somit $u_x = u_y = 0$ und $u_z = \zeta(x, y)$ gilt. Ist die Biegung klein, so kann man die quadratischen Terme in der Definition des Verzerrungstensors vernachlässigen und sich folgender Näherung bedienen:

$$u_{ik} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i} + \frac{\partial u_l}{\partial x_i} \frac{\partial u_l}{\partial x_k} \right) \approx \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i} \right). \quad (\text{B.6})$$

Hieraus und mit Hilfe der Gleichungen A.3, A.4 und B.5 folgt:

$$\begin{aligned} \frac{\partial u_x}{\partial z} &= -\frac{\partial u_z}{\partial x} \approx -\frac{\partial \zeta}{\partial x}, & \frac{\partial u_y}{\partial z} &= -\frac{\partial u_z}{\partial y} \approx -\frac{\partial \zeta}{\partial y}, \\ u_{zz} &= -\frac{\nu}{1-\nu}(u_{xx} + u_{yy}). \end{aligned} \quad (\text{B.7})$$

Aus den ersten zwei Termen erhält man nach Integration:

$$u_x = -z \frac{\partial \zeta}{\partial x}, \quad u_y = -z \frac{\partial \zeta}{\partial y} \quad (\text{B.8})$$

und somit:

$$\begin{aligned} u_{xx} &= -z \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2}, & u_{yy} &= -z \frac{\partial^2 \zeta}{\partial y^2}, & u_{xz} &= u_{yz} = 0, \\ u_{zz} &= \frac{z\nu}{1-\nu} \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \zeta}{\partial y^2} \right). \end{aligned} \quad (\text{B.9})$$

Einsetzen der Gleichungen B.9 in Gleichung B.4 liefert mit $\zeta \approx u_z$ das in Kapitel 3.2.1 verwendete Integral:

$$F_1 = \frac{E_{deck} h^3}{24(1-\nu_{deck}^2)} \int_{Platte} \left\{ |\Delta \zeta|^2 + 2(1-\nu_{deck}) \left[\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x \partial y} \right)^2 - \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2} \frac{\partial^2 \zeta}{\partial y^2} \right] \right\} df. \quad (\text{B.10})$$

Zur Lösung des Integrals B.10 bedient man sich oft folgender Näherung

$$df = ds dy \approx dx dy. \quad (\text{B.11})$$

ds bezeichnet dabei einen Abschnitt der Oberfläche. Im Folgenden soll nun abgeschätzt werden, bis zu welcher Verbiegung der Oberfläche diese Näherung gerechtfertigt ist. Abb. B.1 macht das Problem deutlich.

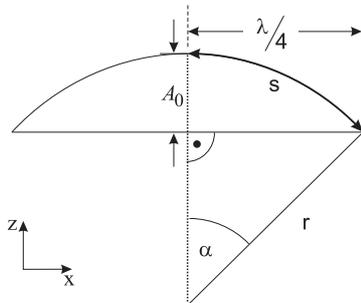


Abbildung B.1: Modell zur Bestimmung der maximal zulässigen Amplitude A_0 der Oberflächenmodulation, die die Näherung $df = ds dy \approx dx dy$ noch zulässt. Bei λ handelt es sich um die Wellenlänge der Strukturen, die hier vereinfachend als Kreisabschnitt angenommen werden.

Nach Abb. B.1 stellt sich also die Frage, bis zu welchem Wert der Amplitude A_0 der Oberflächenmodulation $s \approx x$ gilt. Wir betrachten hierbei den Fall $x = \lambda/4$. Die Modulation der Oberfläche lasse sich in einer einfachen Näherung als Kreisbogen beschreiben. Die Länge des Kreisbogens ist dann:

$$s = r \alpha. \quad (\text{B.12})$$

Wobei r den Radius und α den Öffnungswinkel des Kreisabschnittes bedeuten. Nach Pythagoras läßt sich unter Verwendung der Wellenlänge λ der Strukturen folgende Gleichung aufstellen:

$$\begin{aligned} r^2 &= x^2 + (r - A_0)^2 \\ r^2 &= \left(\frac{\lambda}{4}\right)^2 + (r - A_0)^2 \end{aligned} \quad (\text{B.13})$$

bzw.

$$r = \frac{A_0^2 + \left(\frac{\lambda}{4}\right)^2}{2 A_0}. \quad (\text{B.14})$$

Über die Definition des Tangens findet man:

$$\tan \alpha = \frac{\frac{\lambda}{4}}{r - A_0} \approx \alpha. \quad (\text{B.15})$$

Die Näherung $\tan \alpha \approx \alpha$ ist zulässig, da die Gleichung B.11 nur bei entsprechend kleinen Bogenlängen s und demnach kleinen Winkeln α zu erfüllen ist. Einsetzen dieses Ausdrucks und von Gl. B.14 in Gl. B.12 liefert:

$$s \approx \frac{\left(\frac{\lambda}{4}\right)^2 + A_0^2}{\left(\frac{\lambda}{4}\right)^2 - A_0^2} \cdot \frac{\lambda}{4}. \quad (\text{B.16})$$

Eine experimentell zugängliche Größe ist die Oberflächenmodulation der Strukturen mit der Amplitude A_0 . Bis zu welchem Wert der Amplitude A_0 ist nun die Näherung $df = ds dy \approx dx dy$ noch vertretbar?

Wir nehmen an dieser Stelle an, daß diese Näherung gerechtfertigt ist, solange die Bogenlänge $4s$ einer kompletten Periode maximal 10% größer als im ebenen Zustand ist. Es soll also gelten: $4s \leq 1,1 \cdot \lambda$. Die maximal zulässige Amplitude erhält man mit folgender Beziehung:

$$A_0^{max} \approx \sqrt{\frac{1}{336}} \lambda, \quad (\text{B.17})$$

d.h. bei einer Periode $\lambda = 200 \text{ nm}$ beträgt die im Rahmen dieser Näherung maximal zulässige Amplitude $A_0^{max} \approx 11 \text{ nm}$. Bei den Messungen in Kapitel 4 wird die Höhenvariation angegeben. Sie beträgt $2 \cdot A_0$.

Anhang C

Longitudinal deformierte Platten

Existieren nur ebene bzw. longitudinale Spannungen¹ ($\sigma_{xx}, \sigma_{yy}, \sigma_{xy}$), bzw. sind die äußeren Dehnungskräfte im Vergleich zu den in der Platte auftretenden Spannungen klein, so lassen sich die folgenden vereinfachten Gleichungen angeben. Gl. A.3 lautete [86]:

$$\sigma_{zz} = \frac{E}{(1+\nu)(1-2\nu)} [(1-\nu)u_{zz} + \nu(u_{xx} + u_{yy})]. \quad (\text{C.1})$$

Da $\sigma_{zz} = 0$ gilt, vereinfacht sie sich zu:

$$u_{zz} = -\frac{\nu}{(1-\nu)} (u_{xx} + u_{yy}). \quad (\text{C.2})$$

Desweiteren folgt aus der Annahme, daß nur longitudinale Spannungen existieren, gemäß Gl. A.8:

$$u_{xz} = u_{yz} = 0. \quad (\text{C.3})$$

Einsetzen des Ausdrucks C.2 (vgl. Gl. A.1) in:

$$\sigma_{xx} = \frac{E}{(1+\nu)(1-2\nu)} [(1-\nu)u_{xx} + \nu(u_{yy} + u_{zz})] \quad (\text{C.4})$$

liefert:

$$\sigma_{xx} = \frac{E}{1-\nu^2} (u_{xx} + \nu u_{yy}). \quad (\text{C.5})$$

Analog erhält man aus Gl. A.2:

$$\sigma_{yy} = \frac{E}{1-\nu^2} (u_{yy} + \nu u_{xx}). \quad (\text{C.6})$$

Bildet man die Summe aus Gl. C.5 und Gl. C.6, führt das zu:

$$\sigma_{xx} + \sigma_{yy} = \frac{E}{1-\nu^2} [(1+\nu)(u_{xx} + u_{yy})] = \frac{E}{1-\nu} (u_{xx} + u_{yy}) \quad (\text{C.7})$$

bzw. für $u_{xx} = u_{yy} = \varepsilon_0$ und $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma_0$ zu:

$$\sigma_0 = \frac{E \varepsilon_0}{1-\nu}. \quad (\text{C.8})$$

Dieser Ausdruck wird an verschiedenen Stellen in Kapitel 3.2 verwendet.

¹Das heißt, die Platte wird nur in der Plattenebene deformiert.

Anhang D

Elastisches Medium

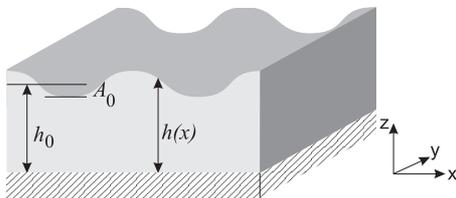


Abbildung D.1: Das elastische Medium der Dicke $h(x)$ befindet sich auf einer festen Unterlage. Diese elastische Schicht wird gemäß: $h(x) = h_0 + A_0 \cos(kx)$ verformt. A_0 gibt die Amplitude der sinusförmigen Verformung an.

Der Verzerrungstensor u_{ik} kann im Falle kleiner Deformationen mit Hilfe der Verschiebungen u_i wie folgt beschrieben werden [168] (vgl. auch Gl B.6):

$$u_{ik} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i} \right). \quad (\text{D.1})$$

Für den Fall isotroper fester Körper kann der Spannungstensor aus dem Verzerrungstensor bestimmt werden [86]:

$$\sigma_{ik} = K u_{ll} \delta_{ik} + 2\mu \left(u_{ik} - \frac{1}{3} \delta_{ik} u_{ll} \right). \quad (\text{D.2})$$

μ bezeichnet den Torsions- oder Schubmodul, K den Kompressionsmodul und δ_{ik} den Einheitstensor. K und μ hängen gemäß $K = \lambda_l + \frac{2}{3} \mu$ voneinander ab, wobei λ_l als Lamé-Koeffizient bezeichnet wird. Im Gleichgewicht muß die resultierende Kraft innerhalb des deformierten Körpers verschwinden:

$$F_i = \frac{\partial \sigma_{ik}}{\partial x_k} = 0. \quad (\text{D.3})$$

Folgende Randbedingungen werden berücksichtigt:

- keine Verschiebungen an der unteren Grenzfläche bei $z = 0$,

$$u_i(x, z = 0) = 0 \quad (\text{D.4})$$

- periodische Randbedingungen in x-Richtung

$$u_z(x) = A_0 \cos(kx) \quad (\text{D.5})$$

- und keine tangentielle Verspannungen an der oberen Grenzfläche bei $z = h(x)$ und vorgegebene vertikale Verschiebungen.

$$\left[\sigma_{xz} + h' (\sigma_{zz} - \sigma_{xx}) - (h')^2 \sigma_{zx} \right]_{z=h(x)} = 0. \quad (\text{D.6})$$

Wobei $h' = \frac{dh(x)}{dx} = -h_0 k \sin(kx)$ bezeichnet. Führt man eine Störungsrechnung erster Ordnung in A_0 durch, so vereinfacht sich dieser Ausdruck zu:

$$\sigma_{xz}(x, h_0) = 0 \quad (\text{D.7})$$

und die Lösungen erster Ordnung in A_0 des Verschiebungsvektors zu [168]:

$$\vec{u}(x, z) = \begin{pmatrix} A_0 \Psi_1(z) \sin(kx) \\ 0 \\ A_0 \Psi_2(z) \cos(kx) \end{pmatrix}. \quad (\text{D.8})$$

Die Freie Energie pro Einheitsfläche Δf ist [86]:

$$\Delta f = \frac{k}{2\pi} \int_0^{h_0} \int_0^{2\pi/k} \mu (u_{xx}^2 + u_{zz}^2 + 2u_{xz}^2) dx dz. \quad (\text{D.9})$$

Die Lösung dieses Integral kann man nach [168] wie folgt angeben:

$$\begin{aligned} \Delta f = \frac{\mu A_0^2 k e^{-2kh_0}}{8} & \left\{ C_1^2 \left(-1 + e^{4kh_0} + 2kh_0 + 2kh_0 e^{4kh_0} - 2(kh_0)^2 + 2(kh_0)^2 e^{4kh_0} \right) \right. \\ & + C_2^2 \left(-1 + e^{4kh_0} - 2kh_0 - 2kh_0 e^{4kh_0} - 2(kh_0)^2 + 2(kh_0)^2 e^{4kh_0} \right) \\ & \left. + 4C_1 C_2 (kh_0)^2 \left(1 + e^{4kh_0} \right) \right\} \quad (\text{D.10}) \end{aligned}$$

mit:

$$C_1 \equiv C_1(kh_0) = \frac{kh_0 \cosh(kh_0)}{kh_0 - \sinh(kh_0) \cosh(kh_0)} \quad (\text{D.11})$$

$$C_2 \equiv C_2(kh_0) = -C_1(kh_0) \frac{[\cosh(kh_0) + kh_0 \sinh(kh_0)]}{kh_0 \cosh(kh_0)}. \quad (\text{D.12})$$

Betrachten wir nun die beiden Grenzfälle, die sich für sehr dünne bzw. sehr dicke elastische Schichten ergeben. In dem Fall, daß $\lambda \gg d_{elast}$ gilt, erhält man [168]:

$$\Delta f = \frac{3 \mu A_0^2}{4 k^2 h_0^3} \quad (\text{D.13})$$

bzw. mit $h_0 = d_{elast}$, $E_{elast} = 2\mu(1 - \nu_{elast})$ und $\nu_{elast} = 0,5$ folgt dann:

$$\Delta f = \frac{E_{elast} A_0^2}{4 k^2 d_{elast}^3}. \quad (\text{D.14})$$

Gilt jedoch $\lambda \ll d_{elast}$ so ergibt sich folgender Ausdruck:

$$\Delta f = \frac{1}{2} \mu A_0^2 k \equiv \frac{1}{6} E_{elast} A_0^2 k. \quad (\text{D.15})$$

Diese beiden Ausdrücke finden in Kapitel 3.2 Verwendung. Dort wird Gleichung D.15, d.h. das Verhalten für den Grenzfall $\lambda \ll d_{elast}$ auf etwas andere – sehr anschauliche – Art abgeleitet.

Literaturverzeichnis

- [1] Ch. Zenz, C. Ambrosch-Draxl und G. Leising. Organische Werkstoffe für die Optoelektronik. *Physik in unserer Zeit*, 31/5:209–214, 2000.
- [2] J. Blochwitz-Nimoth, M. Pfeiffer und K. Leo. Flachdisplays auf der Basis aufgedampfter organischer Leuchtdioden. *Vakuum in Forschung und Praxis*, 14/3:133–137, 2002.
- [3] H.-K. Roth und M. Schrödner. Applikationsfelder organischer Funktionspolymere, Polymeraktoren und Polymertransistoren. *Mat.-wiss. u. Werkstofftech.*, 34:254–261, 2003.
- [4] W. Schmidt. *Optische Spektroskopie: Eine Einführung*. Wiley-VCH, Weinheim, 2nd edition, 2000.
- [5] W. Raith. *Bergmann/Schäfer: Lehrbuch der Experimentalphysik, Bd.6. Festkörper*. de Gruyter, Berlin, 2nd edition, 1994.
- [6] H. Haken und H. C. Wolf. *Molekülphysik und Quantenchemie*. Springer-Lehrbuch, Berlin, 2nd edition, 1994.
- [7] P. W. Atkins. *Physikalische Chemie*. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1990.
- [8] F. K. Kneubühl und M. W. Sigrist. *Laser*. Teubner-Studienbücher, Stuttgart, 1991.
- [9] T. Mayer-Kuckuk. *Atomphysik*. Teubner-Studienbücher, Stuttgart, 4th edition, 1994.
- [10] H. Haken und H. C. Wolf. *Atom- und Quantenphysik*. Springer-Lehrbuch, Berlin, 5th edition, 1993.
- [11] W. J. Moore. *Physikalische Chemie*. de Gruyter, Berlin, 4th edition, 1986.
- [12] A. Haugeneder, M. Neges, C. Kallinger, W. Spirkel, U. Lemmer, J. Feldmann, M.-C. Amann und U. Scherf. Nonlinear emission and recombination in conjugated polymer waveguides. *J. Appl. Phys.*, 85/2:1124–1130, 1999.
- [13] N. Johansson, J. Salbeck, J. Bauer, F. Weissörtel, P. Bröms, A. Andersson und W. R. Salaneck. Solid-State Amplified Spontaneous Emission in Some Spiro-Type Molecules: A new Concept for the Design of Solid-State Lasing Molecules. *Advanced Materials*, 10/14:1136–1141, 1998.

- [14] M. D. McGehee, R. Gupta, S. Veenstra, E. K. Miller, M. A. Diaz-Garcia und A. J. Heeger. Amplified spontaneous emission from photopumped films of a conjugated polymer. *Phys. Rev. B*, 58/11:1536–1538, 1998.
- [15] T. Fuhrmann und J. Salbeck. Functional Molecular Glasses - Building Blocks for Future Optoelectronics. *Advances in Photochemistry*, 27:1–78, submitted to.
- [16] S. A. van den Berg, R. H. van Schoonderwoerd den Bezemer, H. F. M. Schoo, G. W. 't Hooft und E. R. Eliel. From amplified spontaneous emission to laser oscillation: dynamics in a short-cavity polymer laser. *Optics Letters*, 24/24:1847–1849, 1999.
- [17] M. Pope, H. P. Kallmann und P. Magnante. Electroluminescence in Organic Crystals. *J. Chem. Phys*, 38:2042–2043, 1963.
- [18] W. Helfrich und W. G. Schneider. Recombination radiation in anthracene crystals. *Phys. Rev. Lett.*, 14/7:229–231, 1965.
- [19] C. W. Tang und S. A. VanSlyke. Organic electroluminescent diodes. *Appl. Phys. Lett.*, 51/12:913–915, 1987.
- [20] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns und A. B. Holmes. Light-emitting diodes based on conjugated polymers. *Nature*, 347:539–541, 1990.
- [21] N. Tessler, G. J. Denton und R. H. Friend. Lasing from conjugated-polymer microcavities. *Nature*, 382:695–697, 1996.
- [22] E. Aminaka, T. Tsutsui und S. Saito. Effect of layered structures on the location of emissive regions in organic electroluminescent devices. *J. Appl. Phys.*, 79/11:8808–8815, 1996.
- [23] C. Adachi, T. Tsutsui und S. Saito. Organic electroluminescent device having a hole conductor as an emitting layer. *Appl. Phys. Lett.*, 55/15:1489–1491, 1989.
- [24] M. Goes, J. W. Verhoeven, H. Hofstraat und K. Brunner. OLED and PLED Devices Employing Electrogenenerated, Intramolecular Charge-Transfer Fluorescence. *CHEMPHYSCHEM*, 4:349–358, 2003.
- [25] U. Bach, D. Lupo, P. Comte, J. E. Moser, F. Weissörtel, J. Salbeck, H. Spreitzer und M. Grätzel. Laminated fabrication of polymeric photovoltaic diodes. *Nature*, 395:257–260, 1998.
- [26] U. Bach, K. De Cloedt, H. Spreitzer und M. Grätzel. Characterization of Hole Transport in a New Class of Spiro-Linked Oligotriphenylamine Compounds. *Adv. Mater.*, 12/14:1060–1063, 2000.
- [27] M. Kiy. Organische Elektronik Chips aus Plastik. *Physik in unserer Zeit*, 34/1:27–31, 2003.
- [28] V. Cleave, G. Yahiolglu, P. Le Barny, R. H. Friend und N. Tessler. Harvesting Singlet and Triplet Energy in Polymer LEDs. *Adv. Mater*, 11/4:285–288, 1999.

- [29] A. Köhler, J. S. Wilson und R. H. Friend. Fluorescence and Phosphorescence in Organic Materials. *Advanced Engineering Materials*, 4/7:453–459, 2002.
- [30] T. Tsutsui, M. Yahiro, H. Yokogawa, K. Kawano und M. Yokoyama. Doubling Coupling-Out Efficiency in Organic Light-Emitting Devices Using a Thin Silica Aerogel Layer. *Adv. Mater.*, 13/15:1149–1152, 2001.
- [31] Y.-J. Lee, S.-H. Kim, J. Huh, G.-H. Kim, Y.-H. Lee, S.-H. Cho, Y.-C. Kim und Y. R. Do. A high-extraction-efficiency nanopatterned organic light-emitting diode. *Appl. Phys. Lett.*, 82/21:3779–3781, 2003.
- [32] M. Granström, K. Petritsch, A. C. Arias, A. Lux, M. R. Andersson und R. H. Friend. Laminated fabrication of polymeric photovoltaic diodes. *Nature*, 395:257–260, 1998.
- [33] C. J. Brabec, N. S. Sariciftci und J. C. Hummelen. Plastic Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.*, 11/1:15–26, 2001.
- [34] A. Boguta, D. Wröbel, T. J. Hoffmann und P. Mazurkiewicz. Mixtures of organic macrocycles for application in solar cell devices. *Cryst. Res. Technol.*, 38/3-5:267–274, 2003.
- [35] J. J. M. Halls, A. C. Arias, J. D. MacKenzie, W. Wu, M. Inbasekaran, E. P. Woo und R. H. Friend. Photodiodes Based on Polyfluorene Composites: Influence of Morphology. *Adv. Mater.*, 12/7:498–502, 2000.
- [36] A. Arici, N. Sariciftci und D. Meissner. Hybrid Solar Cells Based on Nanoparticles of CuInS_2 in Organic Matrices. *Adv. Funct. Mater.*, 13/2:165–171, 2003.
- [37] C. D. Dimitrakopoulos, S. Purushothaman, J. Kyymissis, A. Callegari und J. M. Shaw. Low-Voltage Organic Transistors on Plastic Comprising High-Dielectric Constant Gate Insulators. *Science*, 283:822–824, 1999.
- [38] C. D. Dimitrakopoulos und D. J. Mascaro. Organic thin-film transistors: A review of recent advances. *IBM J. Res. & Dev.*, 45/1:11–27, 2001.
- [39] C. D. Dimitrakopoulos und P. R. L. Malenfant. Organic Thin Film Transistors for Large Area Electronics. *Adv. Mater.*, 14/2:99–117, 2002.
- [40] J. M. Shaw und P. F. Seidler. Organic electronics: Introduction. *IBM J. Res. & Dev.*, 45/1:3–9, 2001.
- [41] G. Horowitz. Tunneling Current in Polycrystalline Organic Thin-Film Transistors. *Adv. Funct. Mater.*, 13/1:53–60, 2003.
- [42] S. M. Sze. *Semiconductor Devices: Physics and Technology*. John Wiley & Sons, New York, 1985.
- [43] U. Lemmer, Ch. Kallinger und J. Feldmann. Laserlicht aus Polymeren. *Phys. Bl.*, 56/1:25–30, 2000.
- [44] M. Young. *Optik, Laser, Wellenleiter*. Springer, Berlin, 1997.

- [45] W. Demtröder. *Laserspektroskopie - Grundlagen und Techniken*. Springer, Berlin, 4th edition, 2000.
- [46] S. V. Frolov, A. Fujii, D. Chinn, Z. V. Vardeny, K. Yoshino und R. V. Gregory. Cylindrical microlasers and light emitting devices from conducting polymers. *Appl. Phys. Lett.*, 72/22:2811–2813, 1998.
- [47] R. C. Polson, G. Levina und Z. V. Vardeny. Spectral analysis of polymer microring lasers. *Appl. Phys. Lett.*, 76/26:38583–860, 2000.
- [48] G. Ramos-Ortiz, Ch. Spiegelberg, N. Peyghambarian und B. Kippelen. Temperature dependence of the threshold for laser emission in polymer microlasers. *Appl. Phys. Lett.*, 77/18:2783–2785, 2000.
- [49] H. M. Ng, D. Doppalapudi, E. Iliopoulos und T. D. Moustakas. Distributed Bragg reflectors based on AlN/GaN multilayers. *Appl. Phys. Lett.*, 74/7:1036–1038, 1999.
- [50] C. Kallinger, M. Hillmer, A. Haugeneder, M. Perner, W. Spirkel, U. Lemmer, J. Feldmann, U. Scherf, K. Müller, A. Gombert und V. Wittwer. A Flexible Conjugated Polymer Laser. *Advanced Materials*, 10/12:920–923, 1998.
- [51] M. D. McGehee, M. A. Diaz-Garcia, F. Hide, R. Gupta, E. K. Miller, D. Moses und A. J. Heeger. Semiconducting polymer distributed feedback lasers. *Appl. Phys. Lett.*, 72/13:7035–7039, 1998.
- [52] M. Berggren, A. Dodabalapur, R. E. Slusher, A. Timko und O. Nalamasu. Organic solid-state lasers with imprinted gratings on plastic substrates. *Appl. Phys. Lett.*, 72/4:410–411, 1998.
- [53] S. Riechel, C. Kallinger, U. Lemmer, J. Feldmann, A. Gombert, V. Wittwer und U. Scherf. A nearly diffraction limited surface emitting conjugated polymer laser utilizing a two-dimensional photonic band structure. *Appl. Phys. Lett.*, 77/15:2310–2312, 2000.
- [54] S. Riechel, U. Lemmer, J. Feldmann, T. Benstem, W. Kowalsky, U. Scherf, A. Gombert und V. Wittwer. Laser modes in organic solid-state distributed feedback lasers. *Appl. Phys. B*, 71:897–900, 2000.
- [55] J. A. Rogers, M. Meier und A. Dodabalapur. Using printing and molding techniques to produce distributed feedback and Bragg reflector resonators for plastic lasers. *Appl. Phys. Lett.*, 73/13:1766–1768, 1998.
- [56] M. Nagawa, M. Ichikawa, T. Koyama, H. Shirai, A. Hongo, S. Tsuji und Y. Nakano. Organic solid-state distributed feedback dye laser with nonmorphological modification grating. *Appl. Phys. Lett.*, 77/17:2641–2643, 2000.
- [57] G. Kluge und G. Neugebauer. *Grundlagen der Thermodynamik*. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 1994.

- [58] R. Pudzich. *Synthese und Charakterisierung spiroverknüpfter Emitter- und Ladungstransportmaterialien mit kombinierten Funktionalitäten*. PhD thesis, Universität Kassel, 2002.
- [59] W. Raith. *Bergmann/Schäfer: Lehrbuch der Experimentalphysik, Bd.5. Vielteilchen-Systeme*. de Gruyter, Berlin, 1st edition, 1992.
- [60] J. A. Forrest, K. Dalnoki-Veress, J. R. Stevens und J. R. Dutcher. Effect of free surfaces on the glass transition temperature of thin polymer films. *Phys. Rev. Lett.*, 77/10:2002–2005, 1996.
- [61] K. Y. Suh und H. H. Lee. Dynamic Instability of Strongly Confined Thin Polymer Films in Spinodal Dewetting. *Phys. Rev. Lett.*, 87/13:135502–1–135502–4, 2001.
- [62] A. Hammiche, M. Reading, H. M. Pollock, M. Song und D. J. Hourston. Localized thermal analysis using a miniaturized resistive probe. *Rev. Sci. Instrum.*, 67/12:4268–4273, 1996.
- [63] TA Instruments. μ TA 2990 Micro-Thermal Analyzer. Application Notes, 1998.
- [64] T. Fuhrmann, M. Müller-Wiegand, G. Georgiev, E. Oesterschulze, T. Spehr und J. Salbeck. Thermodynamic patterning of molecular glasses in electroluminescent and lasing devices. presented at 11th International Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence, Ghent, 2002.
- [65] J. Salbeck, N. Yu, J. Bauer, F. Weissörtel und H. Bestgen. Low molecular organic glasses for blue electroluminescence. *Synthetic Metals*, 91:209–215, 1997.
- [66] J. Huang, M. Pfeiffer, J. Blochwitz, A. Werner, J. Salbeck, S. Liu und K. Leo. Low Operating Voltage and High Efficiency Organic Multilayer Electroluminescent Devices with p-Type Doped Hole Injection Layer. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 40/11:6630–6633, 2001.
- [67] M. Schörner. Untersuchungen zur stimulierten Emission spiroverknüpfter Fluorophore. Master's thesis, Universität Gesamthochschule Kassel, 2000.
- [68] H. Gleskova, S. Wagner, V. Gasparik und P. Kovac. Low-temperature silicon nitride for thin-film electronics on polyimide foil substrates. *Appl. Surf. Sci.*, 175-176:12–16, 2001.
- [69] M. Orfert und K. Richter. Plasma enhanced chemical vapor deposition of SiN-films for passivation of three-dimensional substrates. *Surface and Coatings Technology*, 116-119:622–628, 1999.
- [70] D. L. Smith, A. S. Alimanda, C.-C. Chen, S. E. Ready und B. Wacker. Mechanism of SiN_xH_y Deposition from NH₃-SiH₄ Plasma. *J. Electrochem. Soc.*, 137/2:614–623, 1990.
- [71] Y. Kuo und H. H. Lee. Plasma-enhanced chemical vapor deposition of silicon nitride below 250°C. *Vacuum*, Article in press, 2002.

- [72] I. Jonak-Auer, R. Meisels und F. Kuchar. Determination of the hydrogen concentration of silicon nitride layers by Fourier transform infrared spectroscopy. *Infrared Physics & Technology*, 38:223–226, 1997.
- [73] J. M. Parsey, Jr. *Compound Semiconductor Device Processing*, volume 16 of *Material Science and Technology: A Comprehensive Treatment*, chapter 10, pages 475–587. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1996.
- [74] S. Büttgenbach. *Mikromechanik: Einführung in Technologie und Anwendung*. Teubner Studienbücher, Stuttgart, 2nd edition, 1994.
- [75] A. Tarraf, J. Daleiden, V. Rangelov, F. Römer, C. Prott, S. Irmer, E. Ataro und H. Hillmer. A novel low-cost and simple fabrication technology for tunable dielectric active and passive optical air-gap devices. In *Photonics Fabrication Europe, Brugge/Belgium*. SPIE Proc. series. 4945, 2002.
- [76] G. Lucovsky, D.V. Tsu, S.S. Kim, R.J. Markunas und G.G. Fountain. Formation of thin film dielectrics by remote plasma-enhanced chemical-vapor deposition (remote PECVD). *Appl. Surf. Sci.*, 39:33–56, 1989.
- [77] H. Günzler und H. M. Heise. *IR-Spektroskopie: Eine Einführung*. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 3rd edition, 1994.
- [78] Michael Leonhardt. *UHV-Aufdampfschichten von PTCDA: Korrelation von optischer Spektroskopie und Schichtaufbau*. PhD thesis, Universität Stuttgart, 2002.
- [79] J. Salbeck, M. Schörner und T. Fuhrmann. Optical amplification in spiro-type molecular glasses. *Thin Solid Films*, 417:20–25, 2002.
- [80] S. Frings. Das Prinzip der Zweiphotonen-Anregung. <http://www.kfa-juelich.de/ibi/ibi-1/stefring/methoden/fluo/2photonh.htm>, 2001. Institut für Biologische Informationsverarbeitung, Forschungszentrum Jülich.
- [81] G. K. Giust und T. W. Sigmon. New ripple patterns observed in excimer-laser irradiated SiO₂/polycrystalline silicon/SiO₂ structures. *Appl. Phys. Lett.*, 70/26:3552–3554, 1997.
- [82] J.H. Hsu, P.K. Wei, W.S. Fann, K.R. Chuang und S.A. Chen. The inhomogeneity in conjugated polymer blend films. *Ultramicroscopy*, 71:263–267, 1998.
- [83] S. Webster, D.A. Smith, D.N. Batchelder, D.G. Lidzey und D.D.C. Bradley. Application of fluorescence scanning near-field optical microscopy to the study of phase-separated conjugated polymers. *Ultramicroscopy*, 71:275–279, 1998.
- [84] N. Sridhar, D.J. Srolovitz und Z. Suo. Kinetics of buckling of a compressed film on a viscous substrate. *Appl. Phys. Lett.*, 78/17:2482–2484, 2001.
- [85] R. Huang und Z. Suo. Instability of a compressed elastic film on a viscous layer. *International Journal of Solids and Structures*, 39:1791–1802, 2002.

- [86] L.D. Landau und E. M. Lifschitz. *Lehrbuch der theoretischen Physik, Band VII, Elastizitätstheorie*. Akademie Verlag GmbH, Berlin, 1991.
- [87] G. Palasantzas und J. Th. M. De Hosson. Evolution of normal stress and surface roughness in buckled thin films. *J. Appl. Phys.*, 93/2:893–897, 2003.
- [88] N. Sridha, D.J. Srolovitz und B.N. Cox. Buckling and post-buckling kinetics of compressed thin films on viscous substrates. *Acta Materialia*, 50:2547–2557, 2002.
- [89] R. Huang und Z. Suo. Wrinkling of a compressed elastic film on a viscous layer. *J. Appl. Phys.*, 91/3:1135–1142, 2002.
- [90] S. P. Timoshenko und J. M. Gere. *Theory of elastic stability*. McGraw-Hill Inc., New York, 2nd edition, 1987.
- [91] F. Ziegler. *Technische Mechanik der festen und flüssigen Körper*. Springer, Wien, 3rd edition, 1992.
- [92] J. Groenewold. Wrinkling of plates coupled with soft elastic media. *Physica A*, 289:32–45, 2001.
- [93] N. Bowden, S. Brittain, A. G. Evans, J. W. Hutchinson und G. M. Whitesides. Spontaneous formation of ordered structures in thin films of metals supported on an elastomeric polymer. *Nature*, 393:146–149, 1998.
- [94] N. Bowden, W. T. S. Huck, K. E. Paul und G. M. Whitesides. The controlled formation of ordered, sinusoidal structures by plasma oxidation of an elastomeric polymer. *Appl. Phys. Lett.*, 75/17:2557–2559, 1999.
- [95] W.T. S. Huck, N. Bowden, P. Onck, T. Pardoën, J. W. Hutchinson und G. M. Whitesides. Ordering of Spontaneously Formed Buckles on Planar Surfaces. *Langmuir*, 16/7:3497–3501, 2000.
- [96] S. Xu und E. Kumacheva. Ordered morphologies in polymeric films produced by replication of convection patterns. *J. Am. Chem. Soc.*, 124/7:1142–1143, 2002.
- [97] P. J. Yoo, K. Y. Suh, S. Y. Park und H. H. Lee. Physical Self-Assembly of Microstructures by Anisotropic Buckling. *Adv. Mater.*, 14/19:1383–1387, 2002.
- [98] J. Bischof, D. Scherer, S. Herminghaus und P. Leiderer. Dewetting modes of thin metallic films: nucleation of holes and spinodal dewetting. *Phys. Rev. Lett.*, 77/8:1536–1539, 1996.
- [99] R. A. Segalman und P. F. Green. Dynamics of rims and the onset of spinodal dewetting at liquid/liquid interfaces. *Macromolecules*, 32/3:801–807, 1999.
- [100] M. Grant und K. R. Elder. Spinodal Decomposition in Fluids. *Phys. Rev. Lett.*, 82/1:14–16, 1999.
- [101] K. Jacobs und S. Herminghaus. Strukturbildung in dünnen Filmen: Wie perlt eine Flüssigkeit von einer Unterlage ab? *Phys. Bl.*, 55/12:35–40, 1999.

- [102] S. Herminghaus. Dynamical Instability of Thin Liquid Films Between Conducting Media. *Phys. Rev. Lett.*, 83/12:2359–2361, 1999.
- [103] R. Seemann, S. Herminghaus und K. Jacobs. Dewetting Patterns and Molecular Forces: A Reconciliation. *Phys. Rev. Lett.*, 86/24:5534–5537, 2001.
- [104] S. Herminghaus, R. Seemann, D. Podzimek und K. Jacobs. Strukturbildung und Dynamik in makromolekularen Filmen. *Nachrichten aus der Chemie*, 49:1399–1404, 2001.
- [105] H. Hoppe, M. Heuberger und J. Klein. Self-similarity and pattern selection in the roughening of binary liquid films. *Phys. Rev. Lett.*, 86/21:4863–4866, 2001.
- [106] H. K. D. H. Bhadeshia. Teaching Materials: Lecture 4: Thermodynamics of Diffusion: Spinodals. <http://www.msm.cam.ac.uk/phase-trans/teaching.ht>. University of Cambridge.
- [107] J. W. Cahn. Phase Separation by Spinodal Decomposition in Isotropic Systems. *J. Chem. Phys.*, 42/1:93–99, 1965.
- [108] J. W. Cahn und J. E. Hillard. Free energy of a nonuniform system. I. Interfacial Free Energy. *J. Chem. Phys.*, 28/2:258–267, 1958.
- [109] J. W. Cahn. On spinodal decomposition. *Acta Met.*, 9:795–801, 1961.
- [110] F. Haider. Spinodale Entmischung. <http://www.physik.uni-augsburg.de/~ferdi/skript/teil1/node105.html>, 2000. Physik, Universität Augsburg.
- [111] T. Hashimoto. *Structure of Polymer Blends*, volume 12 of *Material Science and Technology: A Comprehensive Treatment*, chapter 6, pages 251–300. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1993.
- [112] M. O. David, G. Reiter, T. Sitthai und J. Schultz. Deformation of a Glassy Polymer Film by Long-Range Intermolecular Forces. *Langmuir*, 14/20:5667–5672, 1998.
- [113] R. Xie, A. Karim, J. F. Douglas, C. C. Han und R. A. Weiss. Spinodal dewetting of thin polymer films. *Phys. Rev. Lett.*, 81/6:1251–1254, 1998.
- [114] M. Li, A. M. Tikhonov, D. J. Chaiko und M. L. Schlossman. Coupled Capillary Wave Fluctuations in Thin Aqueous Films on an Aqueous Subphase. *Phys. Rev. Lett.*, 86/26:5934–5937, 2001.
- [115] F. Behroozi, B. Lambert und B. Buhrow. Direct measurement of the attenuation of capillary waves by laser interferometry: Noncontact determination of viscosity. *Appl. Phys. Lett.*, 78/16:23992401, 2001.
- [116] M. Tolan, O. H. Seeck, J.-P. Schlomka, W. Press, J. Wang, S. K. Sinha, Z. Li, M. H. Rafailovich und J. Sokolov. Evidence for capillary waves on dewetted polymer film surfaces: A combined X-ray and atomic force microscopy study. *Phys. Rev. Lett.*, 81/13:2731–2734, 1998.

- [117] M. F. Toney, C. M. Mate und K. A. Leach. Roughness of molecularly thin perfluoropolyether polymer films. *Appl. Phys. Lett.*, 77/20:3296–3298, 2000.
- [118] J. Wang, M. Tolan, O. H. Seeck, S. K. Sinha, O. Bahr, M. H. Rafailovich und J. Sokolov. Surfaces of Strongly Confined Polymer Thin Films Studied by X-Ray Scattering. *Phys. Rev. Lett.*, 83/3:564–567, 1999.
- [119] M. Müller-Wiegand, G. Georgiev, E. Oesterschulze, T. Fuhrmann und J. Salbeck. Spinodal patterning in organic-inorganic hybrid layer systems. *Appl. Phys. Lett.*, 81/26:4940–4942, 2002.
- [120] Jan Domke. *Mikromechanische Eigenschaften dünner Polymerfilme und lebender Zellen - eine Untersuchung mittels Rasterkraftmikroskopie und Finite-Elemente-Simulation* -. PhD thesis, Ludwig-Maximilians-Universität München, 2000.
- [121] M. J. Madou. *Fundamentals of Microfabrication*. CRC Press, 1997.
- [122] Y. Xia und G. M. Whitesides. Soft Lithography. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 37:550–575, 1998.
- [123] M. Kishimoto, J. Hobley, M. Goto und H. Fukumura. Microscopic Laser Patterning of Functional Organic Molecules. *Adv. Mater.*, 13/15:1155–1158, 2001.
- [124] B. Michel, A. Bernard, A. Bietsch, E. Delamarche, M. Geissler, D. Juncker, H. Kind, J.-P. Renault, H. Rothuizen, H. Schmid, P. Schmidt-Winkel, R. Stutz und H. Wolf . Printing meets lithography: Soft approaches to high-resolution patterning. *IBM J. Res. & Dev.*, 45/5:697–719, 2001.
- [125] Y. Xia, J. Tien, D. Qin und G. M. Whitesides. Non-Photolithographic Methods for Fabrication of Elastomeric Stamps for Use in Microcontact Printing. *Langmuir*, 12/16:4033–4038, 1996.
- [126] B. J. Scott, G. Wirnsberger, M. D. McGehee, B. F. Chmelka und G. D. Stucky. Dye-Doped Mesostructured Silica as a Distributed Feedback Laser Fabricated by Soft Lithography. *Adv. Mater.*, 13/16:1231–1234, 2001.
- [127] Ch. Donzel, M. Geissler, A. Bernard, H. Wolf, B. Michel, J. Hilborn und E. Delamarche. Hydrophilic Poly(dimethylsiloxane) Stamps for Microcontact Printing. *Adv. Mater.*, 13/15:1164–1167, 2001.
- [128] S.-W. Kang, S. Sprunt und L.-C. Chien. Ordered Polymer Microstructures Obtained Using Pattern Forming States of a Cholesteric Liquid Crystal as Templates. *Adv. Mater.*, 13/15:1179–1182, 2001.
- [129] M. Behl, J. Seekamp, S. Zankovych, C. M. Sotomayor Torres, R. Zentel und J. Ahopelto. Towards Plastic Electronics: Patterning Semiconductor Polymers by Nanoimprint Lithography. *Adv. Mater.*, 14/8:588–591, 2002.
- [130] J. Rhee und H. H. Lee. Patterning organic light-emitting diodes by cathode transfer. *Appl. Phys. Lett.*, 81/12:4165–4167, 2002.

- [131] H. Ma, A. K.-Y. Jen und L. R. Dalton. Polymer-Based Waveguides: Materials, Processing, and Devices. *Adv. Mater.*, 14/19:1339–1365, 2002.
- [132] M. Rauner. 20-Zoll-Monitor aus Plastik. *Physik Journal*, 2/5:16, 2003.
- [133] J. D. Jackson. *Klassische Elektrodynamik*. de Gruyter, Berlin, 2nd edition, 1993.
- [134] S. G. Lipson, H. S. Lipson und D.S. Tannhauser. *Optik*. Springer, Berlin, 1997.
- [135] E. H. Syngé. A suggested method for extending microscopic resolution into the ultra-microscopic region. *Philos. Mag.*, 6:356–362, 1928.
- [136] G. Binnig und H. Rohrer. Scanning tunneling microscopy. *Helv. Phys. Acta*, 55:726, 1982.
- [137] G. Binnig, C. F. Quate und C. Gerber. Atomic Force Microscope. *Phys. Rev. Lett.*, 56:930–933, 1986.
- [138] A. Harootunian, E. Betzig, M. Isaacson und A. Lewis. Super-resolution fluorescence near-field scanning optical microscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 49:674–676, 1986.
- [139] E. Betzig, A. Lewis, A. Harootunian, M. Isaacson und E. Kratschmer. Near-field scanning optical microscopy: Development and biophysical applications. *Biophysical Society*, 49:269–279, 1986.
- [140] C. Mihalcea, W. Scholz, S. Werner, S. Münster, E. Oesterschulze und R. Kassing. Multi-Purpose Sensor Tips for Scanning Near-field Microscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 68(25):3531–3533, 1996.
- [141] Christophe Mihalcea. *Mikromechanische Herstellung optischer Nahfeldsensoren für die Rastersondenmikroskopie*. PhD thesis, Universität Gesamthochschule Kassel, 1998.
- [142] R. Wiesendanger und, H.-J. Güntherodt. *Scanning Tunneling Microscopy I-III*. Series in Surface Science. Springer, Berlin, 1995.
- [143] E. Oesterschulze. Recent Developments of Probes for Scanning Probe Microscopy. In P. W. Hawkes, editor, *Advances in Imaging and Electron Physics*, volume 118, pages 129–206. Academic Press, 2001.
- [144] R. Wiesendanger. *Scanning Probe Microscopy: Analytical Methods*. Springer, Berlin, 1998.
- [145] T. Leinhos, O. Rudow, M. Stopka, A. Vollkopf und E. Oesterschulze. Coaxial Probes for Scanning Near-Field Microscopy. *J. Microsc.*, 194(Pt 2/3):349–352, 1999.
- [146] O. Rudow, A. Vollkopf, M. Müller-Wiegand, G. Georgiev und E. Oesterschulze. Theoretical Investigations of a Coaxial Probe Concept for Scanning Near-field Optical Microscopy. *Opt. Commun.*, 189:187–192, 2001.
- [147] G. Lehner. *Elektromagnetische Feldtheorie für Ingenieure und Physiker*. Springer, Berlin, 3rd edition, 1996.

- [148] S. Werner, O. Rudow, C. Mihalcea und E. Oesterschulze. Cantilever Probes with Aperture Tips for Polarisation Sensitive Scanning Near-field Optical Microscopy. *Appl. Phys. A*, 66:S367–S370, 1998.
- [149] R. C. Davis, C. C. Williams und P. Neuzil. Micromachined submicrometer photodiode for scanning probe microscopy. *App. Phys. Lett.*, 66/18:2309–2311, 1995.
- [150] H. U. Danzebrink, O. Ohlsson und G. Wilkening. Fabrication and characterization of optoelectronic near-field probes based on an SFM cantilever design. *Ultramicroscopy*, 61:131–138, 1995.
- [151] T. Leinhos, M. Stopka und E. Oesterschulze. Micromachined fabrication of Si cantilevers with Schottky diodes integrated in the tip. *Appl. Phys. A*, 66:65–69, 1998.
- [152] Thomas Leinhos. *Mikromechanische Herstellung thermischer Nahfeldsensoren auf der Basis von Schottky-Dioden*. PhD thesis, Universität Gesamthochschule Kassel, 2001.
- [153] Sven Heisig. *Multifunktionale Galliumarsenid-Sensoren für die Rastersondenmikroskopie*. PhD thesis, Universität Gesamthochschule Kassel, 2000.
- [154] S. Heisig, O. Rudow und E. Oesterschulze. Optical Active Gallium Arsenide Cantilever Probes for Combined Scanning Near-Field Optical Microscopy and Scanning Force Microscopy. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 18(31):1134–1137, 2000.
- [155] S. Heisig, O. Rudow und E. Oesterschulze. Scanning Near-Field Optical Microscopy in the near-infrared using light emitting cantilever probes. *Appl. Phys. Lett.*, 77(8):1071–1073, 2000.
- [156] K. Lieberman, S. Harush, A. Lewis und R. Kopelman. A light source smaller than the optical wavelength. *Science*, 247:59–61, 1990.
- [157] K. Lieberman und A. Lewis. Superresolution optical imaging with a high-brightness subwavelength light source. *Ultramicroscopy*, 42-44:399–407, 1992.
- [158] N. Kuck, K. Lieberman, A. Lewis und A. Vecht. Visible electroluminescent subwavelength point source of light. *Appl. Phys. Lett.*, 61/2:139–141, 1992.
- [159] H. Stürmer, J. M. Köhler und Th. M. Jovin. Microstructure polymer tips for scanning near-field optical microscopy. *Ultramicroscopy*, 71:107–110, 1998.
- [160] W. Tan und X. Wang. Development of a single molecule optical probe. *Thin Solid Films*, 331:189–193, 1998.
- [161] V. Sandoghdar und J. Mlynek. Prospects of apertureless SNOM with active probes. *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.*, 1:523–530, 1999.
- [162] P. Kramper, A. Jebens, T. Müller, J. Mlynek und V. Sandoghdar. A novel fabrication method for fluorescence-based apertureless scanning near-field optical microscope probes. *Journal of Microscopy*, 194:340–343, 1999.

- [163] G. T. Shubeita, S. K. Sekatskii, G. Dietler und V. S. Letokhov. Local fluorescent probes for the fluorescence resonance energy transfer scanning near-field optical microscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 80/15:2625–2627, 2002.
- [164] J. Michaelis, C. Hettich, J. Mlynek und V. Sandoghdar. Optical microscopy using a single-molecule light source. *Nature*, 405:325–328, 2000.
- [165] H. Göttlich und W. M. Heckl. A novel probe for near field optical microscopy based on luminescent silicon. *Ultramicroscopy*, 61:145–153, 1995.
- [166] Oliver Rudow. *Modellierung und Charakterisierung von Wellenleitersonden für die optische Apertur-Nahfeldmikroskopie*. PhD thesis, Universität Gesamthochschule Kassel, 2001.
- [167] Alexander Vollkopf. *Untersuchungen zum Oxidationsverhalten von Silizium - Einfluß auf die Aperturgeometrie von SiO₂-Hohlspitzen* -. PhD thesis, Universität Gesamthochschule Kassel, 2001.
- [168] G. H. Fredrickson, A. Ajdari, L. Leibler und J.P. Carton. Surface Modes and Deformation Energy of a Molten Polymer Brush. *Macromolecules*, 25/11:2882–2889, 1992.

Liste der Veröffentlichungen

- T. Leinhos, M. Müller-Wiegand, M. Stopka und E. Oesterschulze
Cantileversonden mit in der Spitze integrierter Schottkydiode für die kombinierte SThM/SFM
präsentiert auf der *DPG-Frühjahrstagung*, Regensburg, S. 911, 1998.
- M. Müller-Wiegand, T. Leinhos und E. Oesterschulze
Raster-Wärme-Mikroskopie (SThM) mit thermischen Sonden auf der Basis von Schottky-Dioden
präsentiert auf der *DPG-Frühjahrstagung*, Münster, S. 649, 1999.
- T. Leinhos, M. Müller-Wiegand und E. Oesterschulze
Schottky-Sensoren für die Thermische Rastersondenmikroskopie
präsentiert auf der *DPG-Frühjahrstagung*, Münster, S. 649, 1999.
- E. Oesterschulze, W. Bodenstein, D. Büchel, S. Heisig, T. Kurzenknabe, T. Leinhos, A. Malavé, C. Mihalcea, M. Müller-Wiegand, S. Neber, O. Rudow, W. Steffens, A. Vollkopf und R. Kassing
Micromachined Sensors for Scanning Probe Microscopy
In *Sensors, Transducers and Systems*, 1, S. 357–362. präsentiert während der 9th Trade Fair and Conference for Sensors, Transducers and Systems, Nürnberg, Germany, May 18-20, AMA Service GmbH, 1999.
- E. Oesterschulze, W. Bodenstein, D. Büchel, K. Ewert, S. Heisig, T. Kurzenknabe, T. Leinhos, A. Malavé, C. Mihalcea, M. Müller-Wiegand, S. Neber, O. Rudow, W. Scholz, W. Steffens, A. Vollkopf und R. Kassing
Versatile Probes for Scanning Probe Microscopy
In B. Kramer, editor, *Advances in Solid State Physics*, 39, S. 519–529. Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, 1999.
- A. Vollkopf, E. Oesterschulze, T. Leinhos und M. Müller-Wiegand
Probes with a miniaturized metal/semiconductor junction used for scanning thermal microscopy
präsentiert auf der *STM 99*, Seoul, Korea, 1999.
- E. Oesterschulze, G. Georgiev, M. Müller-Wiegand, A. Vollkopf und O. Rudow
Transmission Line Probe on Base of a Bow-Tie Antenna
Journal of Microscopy, 202(1), S. 39-44, 2001.

- O. Rudow, A. Vollkopf, M. Müller-Wiegand, G. Georgiev und E. Oesterschulze
Theoretical Investigations of a Coaxial Probe Concept for Scanning Near-field Optical Microscopy
Optics Communication, 189, S. 187-192, 2001.
- A. Vollkopf, G. Georgiev, O. Rudow, M. Müller-Wiegand und E. Oesterschulze
Technology to Reduce the Aperture Size of Microfabricated Silicon Dioxide Aperture Tips
Journal of The Electrochemical Society, 148/10, S. G587-G591, 2001.
- E. Oesterschulze, T. Leinhos und M. Müller-Wiegand
Schottky probes for Scanning-Thermal-Microscopy
präsentiert auf der *4th International Conference on the Development and Technological Application of Scanning Probe Methods (SXM4)*, Münster, 2000.
- M. Müller-Wiegand, G. Georgiev, E. Oesterschulze, T. Fuhrmann und J. Salbeck
Spinodal patterning in organic-inorganic hybrid layer systems
präsentiert beim *Scanning-Probe-Microscopies and Organic Material XI*, Workshop Kassel, 2002.
- M. Müller-Wiegand, G. Georgiev, E. Oesterschulze, T. Fuhrmann und J. Salbeck
Spinodal patterning in organic-inorganic hybrid layer systems
Appl. Phys. Lett., 81/26, S. 4940, 2002.
- T. Fuhrmann, M. Müller-Wiegand, G. Georgiev, E. Oesterschulze, T. Spehr und J. Salbeck
Thermodynamic patterning of molecular glasses in electroluminescent and lasing devices
präsentiert beim *11th International Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence*, Ghent, 2002.
- M. Müller-Wiegand, E. Oesterschulze, J. Salbeck und T. Fuhrmann
Self-patterning of multilayer systems by spinodal deformation
präsentiert auf der *DPG-Frühjahrstagung*, Dresden, S. 61, 2003.
- A. Vollkopf, O. Rudow, M. Müller-Wiegand, G. Georgiev und E. Oesterschulze
Influence of the oxidation temperature on the fabrication process of silicon dioxide aperture tips
Appl. Phys. A, 76, S. 923, 2003.
- G. Georgiev, M. Müller-Wiegand, A. Georgieva, K. Ludolph und E. Oesterschulze
Lithography-free fabrication of sub-100nm structures by self-aligned plasma etching of silicon dioxide layers and silicon
J. Vac. Sci. Technol. B, 21/4, S. 1361, 2003.
- M. Müller-Wiegand, T. Fuhrmann, J. Salbeck und E. Oesterschulze
Controlling the periodicity of selfassembled structures
in Vorbereitung, 2003.
- E. Oesterschulze, G. Georgiev, M. Müller-Wiegand, A. Georgieva und K. Ludolph
Fabrication of sub-wavelength surface structures combining self-assembled masking layer with plasma etching techniques
J. Vac. Sci. Technol. B, zur Veröffentlichung angenommen, 2003.

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. R. Kassing, der mir die Möglichkeit eröffnete, diese Arbeit am *'Institut für Technische Physik'* der Universität Kassel anzufertigen, sowie seiner tatkräftigen Unterstützung während der Entstehungsphase dieser Arbeit.

Besonderer Dank gilt Herrn Priv. Doz. Dr. E. Oesterschulze, der während der gesamten Arbeit als äußerst kompetenter Ansprechpartner zur Verfügung stand und auf diese Weise durch zahlreiche Diskussionen und Anregungen zum Gelingen der Arbeit beitrug.

Mein ausdrücklicher Dank gilt Herrn Dr. O. Rudow für die Einführung in die optische Raster-Nahfeld-Mikroskopie und die Hilfestellungen bei der Einarbeitung in das Programmpaket *Mafia*. Darüber hinaus möchte ich Frau Dipl.-Chem. A. Georgieva, Herrn Dipl.-Chem. Georgiev und Herrn Dipl.-Phys. D. Albert für die Herstellung der in dieser Arbeit verwendeten Nahfeld-Sonden, sowie der V-Gräben danken.

Bei Herrn Dr. W. Scholz bedanke ich mich herzlich insbesondere für alle Arbeiten, die mit Hilfe der Elektronenstrahl-Lithographie durchgeführt wurden. Desweiteren danke ich Herrn Dipl.-Ing. A. Malkomes und Herrn M. Plätzer für ihre Unterstützung bei allen anfallenden kleinen und großen technischen Problemen, die stets schnell und professionell gelöst wurden. Herrn Dr. K. Maßeli danke ich für seine Hilfe bei vielen physikalischen, elektronischen und verwaltungstechnischen Frage, und Herrn Priv. Doz. Dr. habil. W. Kulisch und Frau Dr. R. Freudenstein für ihre Unterstützung bei den FTIR-Messungen. Ein besondere Dank gilt auch den stets hilfsbereiten Damen des Sekretariats – P. Draude, U. Gerlach-Groß und C. Pfitzmann, sowie allen anderen Mitgliedern der Arbeitsgruppe *'Technische Physik'* für das stets angenehme und freundschaftliche Arbeitsklima.

Mein Dank gilt der Arbeitsgruppe *'Makromolekulare Chemie und molekulare Materialien'* der Universität Kassel unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Salbeck für die enge Zusammenarbeit. Insbesondere möchte ich in diesem Zusammenhang Herrn Dr. T. Fuhrmann danken, der diese Arbeit als Teil eines interdisziplinären Projektes durch Diskussionen und experimentelle Arbeiten unterstützte. Darüber hinaus danke ich Herrn Dipl.-Chem. T. Spehr für die ellipsometrischen Messungen an den Schichtsystemen.

Für die Einarbeitung in die Abscheidung von Siliziumnitrid-Schichten mittels PECVD danke ich Herrn Dr. J. Daleiden und Herrn Dipl.-Ing. A. Tarraf. Die in dieser Arbeit vorgestellten Zwei-Photonen-Prozesse wurden am fs-Lasersystem der Arbeitsgruppe *'Experimentalphysik III'* unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Th. Baumert durchgeführt. Für die Unterstützung möchte ich mich an dieser Stelle bedanken, insbesondere auch bei Herrn Dr. A. Assion, Herrn Dr. M. Wollenhaupt, Herrn Dipl.-Phys. F. Maiorov und Herrn Dipl.-Phys. C. Sarpe.

Schließlich danke ich der *Flughafen Frankfurt Main Stiftung* für die finanzielle Unterstützung und Förderung dieser Arbeit.

Erklärung

Hiermit versichere ich, daß ich die vorliegende Dissertation selbständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt und andere als die in der Dissertation angegebenen Hilfsmittel nicht benutzt habe.

Alle Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten oder unveröffentlichten Schriften entnommen sind, habe ich als solche kenntlich gemacht. Kein Teil dieser Arbeit ist in einem anderen Promotions- oder Habilitationsverfahren verwendet worden.